

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 7월 20일 (20.07.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/123036 A1

- (51) 국제특허분류:
B01J 23/34 (2006.01) C01B 15/01 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) C01G 45/12 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/000452
- (22) 국제출원일: 2017년 1월 13일 (13.01.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0004640 2016년 1월 14일 (14.01.2016) KR
- (71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 주식회사 엔에프 (NF CO.,LTD) [KR/KR]; 46072 부산시 기장군 기장읍 기장대로 413 번길 86, Busan (KR).
- (72) 발명자: 허일정 (HEO, Iljeong); 63589 제주도 서귀포시 태평로 549 나-304, Jeju-do (KR). 서정권 (SUH, Jeong Kwon); 34076 대전시 유성구 지족로 362 301-801, Dae-

jeon (KR). 김범식 (KIM, Beom Sik); 34140 대전시 유성구 어은로 57 115-206, Daejeon (KR). 장태선 (CHANG, Tae Sun); 34140 대전시 유성구 어은로 57 122-502, Daejeon (KR). 정윤호 (JEONG, Yun Ho); 35217 대전시 서구 월평중로 50 101-1411, Daejeon (KR). 박지훈 (PARK, Ji Hoon); 17891 경기도 평택시 통복시장 1로 40 번길 40, Gyeonggi-do (KR). 김수민 (KIM, Soo Min); 02827 서울시 성북구 북악산로 828 102-1005, Seoul (KR). 최지나 (CHOI, Ji Na); 34141 대전시 유성구 대학로 291 A-401, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 이원희 (LEE, Won Hee); 06132 서울시 강남구 테헤란로 147 성지하이츠 2차 8층, Seoul (KR).

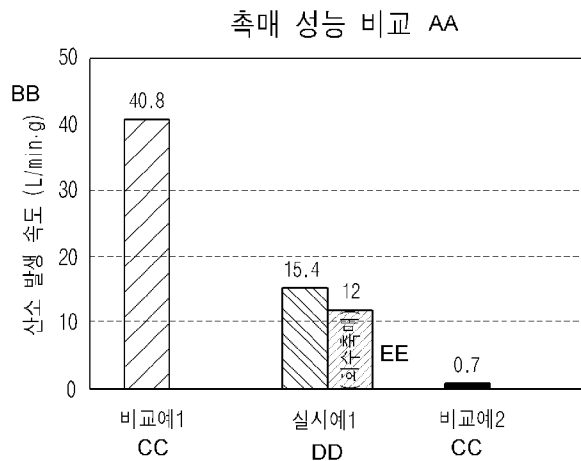
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KI, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SOLID-PHASE CATALYST FOR DECOMPOSING HYDROGEN PEROXIDE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭 : 과산화수소 분해용 고체상 촉매 및 이의 제조 방법

[도 1]



AA ... Catalyst performance comparison
BB ... Oxygen generation rate (L/min.g)
CC ... Comparative example
DD ... Example 1
EE ... Recovered catalyst

(57) Abstract: The present invention provides a solid-phase catalyst for decomposing hydrogen peroxide, the solid-phase catalyst comprising a permanganate salt and a manganese (II) salt. The solid-phase catalyst exists a solid state in the form of nanoparticles at the time of hydrogen peroxide decomposition, and thus can be recovered for reuse and also has an excellent decomposition rate. In the method for producing a solid-phase catalyst for decomposing hydrogen peroxide according to the present invention, a solid-phase catalyst is produced from a solution containing a permanganate salt, a manganese (II) salt, and an organic acid, so that the produced solid-phase catalyst is precipitated as a solid component even after a catalytic reaction, and thus is reusable and environmentally friendly, and cost reduction can be achieved through the simplification of a catalyst production technique.

(57) 요약서: 본 발명은 과망간산염 (permanganate salt) 및 망간(II) 염을 포함하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 제공하고, 상기 고체상 촉매는 과산화수소 분해 시, 나노 입자 형태의 고체 상태로 존재하여, 재사용을 위해서 회수 가능함과 동시에 분해 속도 또한 우수한 장점이 있으며, 본 발명에 따른 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조 방법은 과망간산염 (permanganate salt), 망간(II) 염 및 유기산을 포함하는 용액으로부터 고체상 촉매를 제조함으로써, 제조된 고체상 촉매는 촉매 반응 후에도 고형성분으로 침전됨으로 재사용 가능하여 친환경적인 장점이 있으며, 촉매 제조 기법의 단순화로 비용 절감을 달성할 수 있다.



TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 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).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 과산화수소 분해용 고체상 촉매 및 이의 제조 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 과산화수소 분해용 고체상 촉매 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 상세하게는 재사용 가능하고, 유기산으로 처리되며, 과산화수소 내에서 불균일(heterogeneous)하게 결정화된 고체상으로 존재하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 과산화수소는 수소와 산소가 결합된 화합물로 강한 산화력을 가지고 있어 산화제, 표백제, 살균제 및 산소 공급원으로 활용된다. 과산화수소는 안정성의 이유로 통상 수용액 형태로 사용되며, 시판되고 있는 과산화수소는 30 % 내지 35 %의 농도를 갖고 있다. 로켓 추진제 등의 특정 목적으로 사용될 경우 90 % 이상의 농도를 갖는 과산화수소가 사용되나 폭발의 위험성이 있어 주의를 요한다. 저농도 과산화수소는 수용액 상에 안정한 형태로 존재하나, 촉매에 의해 하기 반응식 1과 같이 분해되어 산소와 물을 생성하고 열을 방출한다.

[4]

[5] <반응식 1>

[6] $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2, \Delta H = -98.2 \text{ kJ/mol}$

[7]

- [8] 과산화수소 분해를 일으키는 촉매는 다양하게 존재한다. 망간(Mn), 은(Ag), 백금(Pt), 철(Fe), 등의 전이금속, 알칼리 금속 및 이들의 화합물, 효소, 유기물, 요오드화칼륨(KI), 과망간산칼륨(KMnO₄), 차아염소산나트륨(NaOCl) 등도 과산화수소 분해 반응을 일으킨다. 대표적인 과산화수소 분해 촉매로는 망간계열 촉매가 알려져 있으며, 주로 이산화망간(MnO₂) 형태를 사용한다. 이러한 촉매를 이용하여 과산화수소를 분해하여 고농도의 산소를 얻을 수 있고, 액체연료 및 산소 발생장치에 산소 공급원으로 활용할 수 있다. 또한, 과산화수소 분해 반응 중 발생하는 HO· HOO· 등의 라디칼들은 수용액 상에 존재하는 오염원들을 산화 및 제거하기 위한 공정에도 활용된다.

[9]

- [10] 과산화수소 분해 반응을 통한 산소 발생 또는 오염원 제거의 경우 과산화수소 함량 및 촉매의 성능이 산소량 및 오염원 저감 성능을 좌우한다. 망간계열 촉매인 과망간산칼륨(KMnO₄)의 경우, 수용액 상에서 균일한(homogeneous) 형태로 존재하므로, 저온 영역에서도 빠른 분해 반응을 유도할 수 있다. 하지만, 반응 종료 후 수용액 상에 촉매 성분이 균일하게 분산되어 있어 회수가 용이하지 않고, 이로 인한 추가적인 환경 문제를 유발할 수 있다. 반면, 고체형 촉매는

과산화수소 분해 반응 후 수용액 상에 침전되어 충분히 분리되기 때문에 회수가 용이하고, 촉매를 재사용할 수 있다는 이점이 있지만, 과산화수소 내에서 불균일(heterogeneous) 상태로 존재하여 촉매 반응을 하므로 분해 반응 속도가 느리다는 단점이 있다(대한민국 등록특허 제 10-2013-0030314호).

[11]

[12] 이에, 본 발명자들은 저온에서 빠른 과산화수소 분해능을 보이면서도, 반응 종료 후 회수가 용이한 형태로 침전되어 재사용이 가능한 고체상 촉매를 개발하였고, 과망간산염 및 망간(II) 염을 화학적으로 처리하여 반응 후에도 고형성분으로 침전될 수 있는 방법을 개발하여 본 발명을 완성하였다.

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명의 목적은 과산화수소 분해 능력이 향상된 고체상 촉매 및 이의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[15]

과제 해결 수단

[16] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[17] 과망간산염(permanganate salt) 및 망간(II) 염을 포함하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 제공한다.

[18]

[19] 또한, 본 발명은

[20] 과망간산염(permanganate salt), 망간(II) 염 및 유기산을 포함하는 수용액을 준비하는 단계(단계 1);

[21] 상기 단계 1의 수용액을 숙성(aging) 처리하여, 고체상 촉매를 형성하는 단계(단계 2); 및

[22] 상기 단계 2에서 형성된 고체상 촉매를 세정하고, 건조 및 소성하는 단계(단계 3);를 포함하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조 방법을 제공한다.

[23]

[24] 나아가, 본 발명은

[25] 상기의 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 포함하는 과산화수소 분해 장치를 제공한다.

[26]

[27] 더욱 나아가, 본 발명은

[28] 제1항의 고체상 촉매를 과산화수소에 침지시켜 상기 과산화수소를 물과 산소로 분해시키는 단계(단계 a);

[29] 상기 단계 a의 촉매 반응 후, 잔류하는 고체상 촉매를 회수하는 단계(단계 b);를 포함하는 과산화수소 분해 방법을 제공한다.

[30]

발명의 효과

[31]

본 발명에 따른 고체상 촉매는 과산화수소 분해 시, 나노 입자 형태의 고체 상태로 존재하여, 재사용을 위해서 회수 가능함과 동시에 분해 속도 또한 우수한 장점이 있다.

[32]

또한, 본 발명에 따른 고체상 촉매 제조 방법은 과망간산염(permanganate salt), 망간(II) 염 및 유기산을 포함하는 용액으로부터 고체상 촉매를 제조함으로써, 제조된 고체상 촉매는 촉매 반응 후에도 고형성분으로 침전됨으로 재사용 가능하여 친환경적인 장점이 있으며, 촉매 제조 기법의 단순화로 비용 절감을 달성할 수 있다.

[33]

도면의 간단한 설명

[34]

도 1은 본 발명에 따른 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 촉매로 과산화수소 분해 시 산소 발생 속도를 나타낸 그래프이고,

[35]

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 촉매로 과산화수소를 분해하고, 남은 촉매와 여액을 비교한 사진이다.

[36]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[37]

이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[38]

[39]

단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[40]

[41]

<실시예 1> 아세트산(acetic acid) 처리된 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조

[42]

단계 1 : 20 ml의 증류수에 1 M 농도의 과망간산칼륨 10 ml와 1 M 농도의 망간(II) 아세테이트 30 ml를 용해시키고, 99 % 농도의 아세트산을 추가로 혼합하였으며, 이후 상온에서 10 분 동안 교반하여 혼합물을 제조하였다.

[43]

[44]

단계 2 : 단계 1에서 제조된 혼합물을 완전 밀봉한 후, 상온 및 상압 분위기의 암실(darkroom)에서 72 시간 동안 숙성(aging) 처리 하였다.

[45]

[46]

단계 3 : 단계 2를 수행한 혼합물 내에 생성된 고체상 촉매를 회수하고, 에탄올 90 ml로 세정하였으며, 70 °C의 감압 오븐에서 건조 후 200 °C의 온도에서 소성하여 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 제조하였다.

[47]

[48]

<실시예 2> 포름산(formic acid) 처리된 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조

[49]

상기 실시예 1의 단계 1에서, 유기산으로 아세트산 대신 96% 농도의 포름산 15

ml을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 제조하였다.

[50]

[51] <실시예 3> 옥살산(oxalic acid) 처리된 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조

[52] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 유기산으로 아세트산 대신 3 M 농도의 옥살산 8 ml을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 제조하였다.

[53]

[54] <실시예 4> 시트르산(citric acid) 처리된 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조

[55] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 유기산으로 아세트산 대신 12 M 농도의 시트르산 8 ml을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 제조하였다.

[56]

발명의 실시를 위한 형태

[57] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[58]

[59] 본 발명은

[60] 과망간산염(permanganate salt) 및 망간(II) 염을 포함하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 제공한다.

[61]

[62] 이하, 본 발명에 따른 과망간산염(permanganate salt) 및 망간(II) 염을 포함하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매에 대하여 상세히 설명한다.

[63]

[64] 종래 망간계열 촉매인 과망간산칼륨(KMnO_4)의 경우, 수용액 상에서 균일한(homogeneous) 형태로 존재하므로, 저온 영역에서도 빠른 분해 반응을 유도할 수 있다. 하지만, 반응 종료 후 수용액 상에 촉매 성분이 균일하게 분산되어 있어 회수가 용이하지 않고, 이로 인한 추가적인 환경 문제를 유발할 수 있다. 반면, 고체형 촉매는 과산화수소 분해 반응 후 수용액 상에 침전되어 충분히 분리되기 때문에 회수가 용이하고, 촉매를 재사용할 수 있다는 이점이 있지만, 과산화수소 내에서 불균일(heterogeneous) 상태로 존재하여 촉매 반응을 하므로 분해 반응 속도가 느리다는 단점이 있다.

- [65] 본 발명에 따른 과산화수소 분해용 고체상 촉매는 상기 균일 촉매와 불균일 촉매의 단점을 개선한 것으로, 상기 과산화수소 분해용 고체상 촉매는 유기산 처리를 통해 제조됨으로써, 과산화수소 내에서 불균일(heterogeneous)하게 나노 입자 상태로 존재할 수 있어, 과산화수소의 분해 속도를 높일 뿐만 아니라, 분해 이후 회수 또한 용이하게 이루어 질 수 있다.
- [66] 상기 나노 입자 형태는, 과망간산염과 망간(II) 염이 망간산화물로 전환된 나노 입자의 집합체(aggregate)와 같은 형태로 존재할 수 있다.
- [67]
- [68] 또한, 본 발명에 따른 과망간산염(permanganate salt) 및 망간(II) 염을 포함하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매에 있어서, 상기 과망간산염(permanganate salt)은 과망간산칼륨(KMnO_4), 과망간산아연($\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2$), 과망간산칼슘(CaMnO_4), 과망간산은(AgMnO_4), 과망간산나트륨(NaMnO_4), 과망간산바륨($\text{Br}(\text{MnO}_4)_2$), 과망간산마그네슘($\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2$), 과망간산스트론튬($\text{Sr}(\text{MnO}_4)_2$), 과망간산리튬(LiMnO_4), 과망간산카드뮴($\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2$), 과망간산세슘(CsMnO_4) 및 과망간산루비듐(RbMnO_4) 등을 사용할 수 있고, 과망간산칼륨(KMnO_4)인 것이 바람직하나, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [69]
- [70] 나아가, 상기 망간(II) 염은 망간 아세테이트(manganese acetate), 망간 니트레이트(manganese nitrate), 망간 클로라이드(manganese chloride), 망간 아세틸아세토네이트(manganese acetylacetonate), 망간 브로마이드(manganese bromide), 망간 카보네이트(manganese carbonate), 망간 플루오라이드(manganese fluoride), 망간 아이오다이드(manganese iodide) 및 망간 설페이트(manganese sulfate) 등을 사용할 수 있고, 망간 아세테이트(manganese acetate)인 것이 바람직하나, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [71]
- [72] 상기 과산화수소 분해용 고체상 촉매로 과산화수소 분해 시, 물과 산소 기체가 발생하는 발열 반응이 진행되며, 산소 발생 속도는 8 L/min·g 내지 22 L/min·g일 수 있고 9 L/min·g 내지 21 L/min·g일 수 있으며, 10 L/min·g 내지 20 L/min·g일 수 있다.
- [73]
- [74] 또한, 본 발명은
- [75] 과망간산염(permanganate salt), 망간(II) 염 및 유기산을 포함하는 수용액을 준비하는 단계(단계 1);
- [76] 상기 단계 1의 수용액을 숙성(aging) 처리하여, 고체상 촉매를 형성하는 단계(단계 2);
- [77] 상기 단계 2에서 형성된 고체상 촉매를 세정하고, 건조 및 소성하는 단계(단계 3);을 포함하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조 방법을 제공한다.
- [78]

- [79] 이하, 본 발명에 따른 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조 방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [80]
- [81] 먼저, 본 발명에 따른 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조 방법에 있어서, 상기 단계 1은 과망간산염(permanganate salt), 망간(II) 염 및 유기산을 포함하는 수용액을 준비하는 단계이다.
- [82] 상기 단계 1에서는 고체상 촉매를 형성하기 위한 전 단계로, 고체상 촉매에 포함되는 과망간산염과 망간(II) 염을 증류수에 침지시키고, 유기산을 혼합한다.
- [83]
- [84] 상기 단계 1의 과망간산염(permanganate salt)은 과망간산칼륨(KMnO_4), 과망간산아연($\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2$), 과망간산칼슘(CaMnO_4), 과망간산은(AgMnO_4), 과망간산나트륨(NaMnO_4), 과망간산바륨($\text{Br}(\text{MnO}_4)_2$), 과망간산마그네슘($\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2$), 과망간산스트론튬($\text{Sr}(\text{MnO}_4)_2$), 과망간산리튬(LiMnO_4), 과망간산카드뮴($\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2$), 과망간산세슘(CsMnO_4) 및 과망간산루비듐(RbMnO_4) 등을 사용할 수 있고, 과망간산칼륨(KMnO_4)인 것이 바람직하나, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [85]
- [86] 상기 단계 1의 망간(II) 염은 망간 아세테이트(manganese acetate), 망간 니트레이트(manganese nitrate), 망간 클로라이드(manganese chloride), 망간 아세틸아세토네이트(manganese acetylacetonate), 망간 브로마이드(manganese bromide), 망간 카보네이트(manganese carbonate), 망간 플루오라이드(manganese fluoride), 망간 아이오다이드(manganese iodide) 및 망간 설페이트(manganese sulfate) 등을 사용할 수 있고, 망간 아세테이트(manganese acetate)인 것이 바람직하나, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [87]
- [88] 상기 단계 1의 유기산은 포름산(formic acid), 아세트산(acetic acid), 옥살산(oxalic acid) 및 시트르산(citric acid) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [89]
- [90] 또한, 상기 단계 1의 혼합물 제조 시, 상기 과망간산염과 망간(II) 염의 일례로 과망간산칼륨(KMnO_4) 및 망간 아세테이트(manganese acetate)를 사용할 수 있으며, 이때 과망간산칼륨과 망간 아세테이트의 혼합 중량비는 1 : 1 내지 5 일 수 있고, 1 : 2 내지 4 일 수 있으며, 1 : 2.8 내지 3.6 일 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [91]
- [92] 더욱 나아가, 상기 단계 1의 수용액 제조 시, 상기 유기산의 농도는 50.0 % 내지 99.9% 일 수 있고, 75.0 % 내지 99.9% 일 수 있으며, 90.0 % 내지 99.9% 일 수 있으나, 상기 과망간산염과 망간(II)염을 처리하여 과산화수소 내에서

고체상으로 존재하는 촉매를 제조할 수 있는 조건이라면 이에 제한하는 것은 아니다.

[93]

[94] 다음으로, 본 발명에 따른 고체상 촉매 제조 방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1의 수용액을 숙성(aging) 처리하여, 고체상 촉매를 형성하는 단계이다.

[95] 상기 단계 2에서는 과산화수소 내에서 촉매 반응 시 고체상으로 존재하는 촉매를 형성하기 위하여 상기 단계 1에서 제조된 수용액을 숙성한다.

[96]

[97] 상기 단계 2의 숙성 처리는 상기 수용액을 암실(darkroom) 분위기에서 밀봉하고, 상압 및 상온에서 5 시간 내지 80 시간 동안 수행될 수 있고, 35 시간 내지 75 시간 동안 수행될 수 있으며, 65 시간 내지 75 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[98]

[99] 다음으로, 본 발명에 따른 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조 방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 형성된 고체상 촉매를 세정하고, 건조 및 소성하는 단계이다.

[100] 상기 단계 3에서는 최종적으로 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 제조하기 위해, 상기 단계 2에서 형성된 고체상 촉매를 회수하고, 세정하며, 건조 및 소성한다.

[101]

[102] 상기 단계 3의 세정은 증류수, 알코올 및 아세톤 등으로 세정할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[103]

[104] 상기 단계 3의 건조는 상압 이하에서 50 °C 내지 110 °C의 온도로 수행할 수 있다.

[105]

[106] 상기 단계 3의 소성은 공기 또는 불활성 기체 분위기에서 50 °C 내지 350 °C의 온도로 수행될 수 있고, 60 °C 내지 330 °C의 온도로 수행될 수 있으며, 65 °C 내지 300 °C의 온도로 수행될 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[107]

[108] 나아가, 본 발명은

[109] 상기의 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 포함하는 과산화수소 분해 장치를 제공한다.

[110]

[111] 이하, 본 발명에 따른 과산화수소 분해 장치에 대하여 상세히 설명한다.

[112]

[113] 본 발명에 따른 과산화수소 분해 장치는

[114] 과산화수소 저장탱크;

- [115] 상기 과산화수소 저장탱크와 연결되며, 내부에 상기의 과산화수소 분해용 고체상 촉매가 충전된 반응기;
- [116] 상기 반응기와 연결되며 상기 반응기에서 과산화수소 분해반응에 의해 발생된 산소를 저장하는 산소 저장부;를 포함할 수 있다.
- [117]
- [118] 본 발명에 따른 과산화수소 분해 장치에 있어서, 상기 반응기는 과산화수소 저장탱크로부터 유입되는 과산화수소를 상기 반응기에 충전된 과산화수소 분해용 고체상 촉매로 분해할 수 있다.
- [119] 이때, 과산화수소 분해 반응 종료 후 반응기 내에 생성된 여액인 물로부터 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 회수할 수 있고, 반응 시 생성되는 산소는 상기 산소 저장부로 저장될 수 있다.
- [120]
- [121] 더욱 나아가, 본 발명은
- [122] 상기의 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 과산화수소에 침지시켜 상기 과산화수소를 물과 산소로 분해시키는 단계(단계 a);
- [123] 상기 단계 a가 수행된 후, 잔류하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 회수하는 단계(단계 b);를 포함하는 과산화수소 분해 방법을 제공한다.
- [124]
- [125] 이하, 본 발명에 따른 과산화수소 분해 방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [126]
- [127] 먼저, 본 발명에 따른 과산화수소 분해 방법에 있어서, 상기 단계 a는 상기의 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 과산화수소에 침지시켜 상기 과산화수소를 물과 산소로 분해시키는 단계이다.
- [128] 상기 단계 a에서는 하기 반응식 1과 같이 과산화수소를 물과 산소로 분해하기 위하여, 과산화수소에 상기 고체상 촉매를 침지시킨다.
- [129]
- [130] <반응식 1>
- [131] $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- [132]
- [133] 상기 단계 a에서, 과산화수소의 농도는 5 % 내지 50 %의 농도일 수 있고, 1 °C 내지 50 °C의 저온 분위기에서 수행될 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [134]
- [135] 다음으로, 본 발명에 따른 과산화수소 분해 방법에 있어서, 상기 단계 b는 상기 단계 a의 촉매 반응 후, 잔류하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 회수하는 단계이다.
- [136] 상기 단계 b에서는 상기 반응 후 물에 잔류하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 회수하여, 재사용 할 수 있도록 한다.
- [137]

- [138] 상기 회수된 과산화수소 분해용 고체상 촉매는 과산화수소 분해 촉매로 재 사용 시, 본래 분해능의 70 % 내지 90 %의 성능을 발휘할 수 있다.
- [139]
- [140] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [141]
- [142] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [143]
- [144] <실시예 1> 아세트산(acetic acid) 처리된 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조
- [145] 단계 1 : 20 ml의 증류수에 1 M 농도의 과망간산칼륨 10 ml와 1 M 농도의 망간(II) 아세테이트 30 ml를 용해시키고, 99 % 농도의 아세트산을 추가로 혼합하였으며, 이후 상온에서 10 분 동안 교반하여 혼합물을 제조하였다.
- [146]
- [147] 단계 2 : 단계 1에서 제조된 혼합물을 완전 밀봉한 후, 상온 및 상압 분위기의 암실(darkroom)에서 72 시간 동안 숙성(aging) 처리 하였다.
- [148]
- [149] 단계 3 : 단계 2를 수행한 혼합물 내에 생성된 고체상 촉매를 회수하고, 에탄올 90 ml로 세정하였으며, 70 °C의 감압 오븐에서 건조 후 200 °C의 온도에서 소성하여 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 제조하였다.
- [150]
- [151] <실시예 2> 포름산(formic acid) 처리된 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조
- [152] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 유기산으로 아세트산 대신 96% 농도의 포름산 15 ml를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 제조하였다.
- [153]
- [154] <실시예 3> 옥살산(oxalic acid) 처리된 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조
- [155] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 유기산으로 아세트산 대신 3 M 농도의 옥살산 8 ml를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 제조하였다.
- [156]
- [157] <실시예 4> 시트르산(citric acid) 처리된 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조
- [158] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 유기산으로 아세트산 대신 12 M 농도의 시트르산 8 ml를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 제조하였다.
- [159]
- [160] <비교예 1> 균일 촉매
- [161] Junsei 사의 과망간산칼륨(KMnO₄)(CAS No.: 7722-64-7, Lot No.: 2015C1513, Assay: min. 99.3%)을 구비하였다.

[162]

[163] <비교예 2> 불균일 촉매

[164] Sigma-Aldrich 사의 이산화망간(MnO_2)(CAS No.: 1313-13-9, 025-001-00-3

[165] Lot No.: MKBS8414V, Assay: min. 99.99%(trace metal basis))을 구비하였다.

[166]

[167] <비교예 3> 프로피온산(propionic acid) 처리된 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조

[168] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 유기산으로 아세트산 대신 99% 농도의 프로피온산 30 ml을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 제조하였다.

[169]

[170] <비교예 4> 부티르산(butyric acid) 처리된 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조

[171] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 유기산으로 아세트산 대신 99% 농도의 부티르산 40 ml을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 제조하였다.

[172]

[173] <실험예 1> 결정화 여부 비교 분석

[174] 본 발명에 따른 과산화수소 분해용 고체상 촉매가 처리되는 유기산 종류에 따른 결정화 여부를 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 3 및 비교예 4에서 제조된 고체상 촉매를 육안으로 확인하였으며, 그 결과를 하기 표 1로 나타내었다.

[175]

[176] [표1]

	촉매에 사용된 유기산	결정화 여부
실시예 1	아세트산	O
실시예 2	포름산	O
비교예 3	프로피온산	X
비교예 4	부티르산	X
실시예 3	옥살산	O
실시예 4	시트르산	O

[177]

[178] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 프로피온산과 부티르산을 사용한 비교예 3 및 비교예 4의 경우 고체상의 침전물 촉매가 생성되지 않았고, 아세트산, 포름산, 옥살산, 시트르산을 사용한 실시예 1 내지 실시예 4는 고체상의 침전물 촉매가 생성된 것을 확인하였다.

[179]

[180] <실험예 2> 과산화수소 촉매의 산소 발생 속도 비교 분석

[181] 본 발명에 따른 과산화수소 분해용 고체상 촉매의 과산화수소 분해 시 산소 발생 속도를 확인하기 위하여, 상기 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 촉매를 2℃의 온도의 10 % 과산화수소 20 ml에 침지시켜 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2 및 도 1에 나타내었다.

[182]

[183] [표2]

	산소 발생 속도(L/min·g)
실시예 1	15.4
비교예 1	40.8
비교예 2	0.7

[184]

[185] 상기 표 2 및 도 1에 나타낸 바와 같이, 과산화수소에 균일하게 존재하는 과망간산칼륨 촉매인 비교예 1은 40.8 L/min·g의 가장 높은 산소 발생 속도를 나타내었고, 과산화수소에 불균일하게 고체상으로 존재하는 실시예 1은 15.4 L/min·g의 산소 발생 속도를 나타내었으며, 마찬가지로 과산화수소에 불균일하게 고체상으로 존재하는 비교예 2는 0.7 L/min·g의 산소 발생 속도를 나타내어, 고체상 촉매의 산소 발생 속도는 실시예 1이 가장 우수한 것을 확인하였다.

[186] 또한, 실시예 1을 사용하여 과산화수소를 분해하고, 회수하여 재사용했을 시의 산소 발생 속도는 원촉매 대비 대략 80 %의 성능인 12 L/min·g의 산소 발생 속도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[187]

[188] <실험예 3> 과산화수소 분해 후 여액 분석

[189] 본 발명에 따른 과산화수소 분해용 고체상 촉매의 과산화수소 분해 후 여액의 반응성 및 pH를 확인하기 위하여, 상기 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 촉매를 이용하여 과산화수소를 분해한 뒤 그 여액의 pH를 측정하고, 과산화수소와 추가로 반응시켰으며, 그 결과를 도 2 및 하기 표 3 및 도 2에 나타내었다.

[190]

[191] [표3]

	pH(상층액)	과산화수소와 반응성(상층액)
실시예 1	7	없음
비교예 1	9	있음
비교예 2	7	없음

[192]

[193] 상기 표 3 및 도 2에 나타낸 바와 같이, 과산화수소에 균일하게 존재하는 과망간산칼륨 촉매인 비교예 1은 과산화수소 분해 반응으로 생성된 KOH 등으로 인해 pH 9의 염기성을 보였고, 과산화수소에 불균일하게 고체상으로 존재하는 실시예 1은 증류수와 동일한 pH 7을 나타냈으며, 마찬가지로 과산화수소에 불균일하게 고체상으로 존재하는 비교예 2는 pH 7을 나타내었다.

[194] 또한, 비교예 1은 과산화수소를 추가로 주입하였을 시 반응이 발생하여 여액 내 잔존하는 촉매 성분을 확인할 수 있었고, 층분리가 일어난 실시예 1 및 비교예 2는 과산화수소를 추가로 주입하여도 반응이 발생하지 않은 것을 확인하였다.

[195]

[196] 이로써 본 발명에 따른 과산화수소 분해용 고체상 촉매의 유기산 처리에 따른 과산화수소 분해 성능, 과산화수소 반응 후 잔류하는 형태를 확인하였으며, 기존 고체상 촉매인 이산화망간보다 월등한 과산화수소 분해 속도를 나타내면서도 반응 후 고체상으로 잔류하여 회수가 용이한 장점을 확인할 수 있었다.

[197]

산업상 이용가능성

[198] 본 발명은 과망간산염(permanganate salt) 및 망간(II) 염을 포함하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 제공하고, 상기 고체상 촉매는 과산화수소 분해 시, 나노 입자 형태의 고체 상태로 존재하여, 재사용을 위해서 회수 가능함과 동시에 분해 속도 또한 우수한 장점이 있으며, 본 발명에 따른 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조 방법은 과망간산염(permanganate salt), 망간(II) 염 및 유기산을 포함하는 용액으로부터 고체상 촉매를 제조함으로써, 제조된 고체상 촉매는 촉매 반응 후에도 고형성분으로 침전됨으로 재사용 가능하여 친환경적인 장점이 있으며, 촉매 제조 기법의 단순화로 비용 절감을 달성할 수 있다.

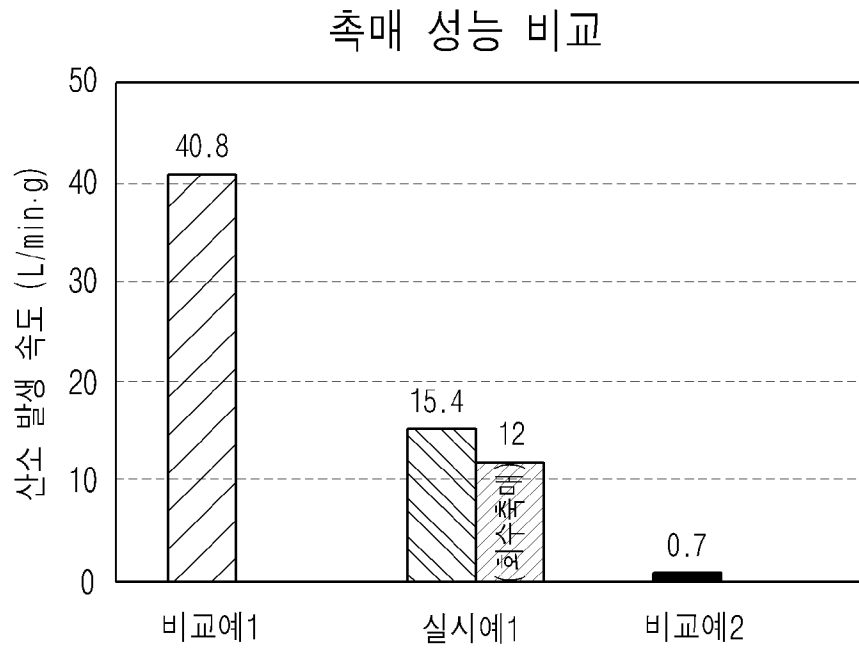
[199]

청구범위

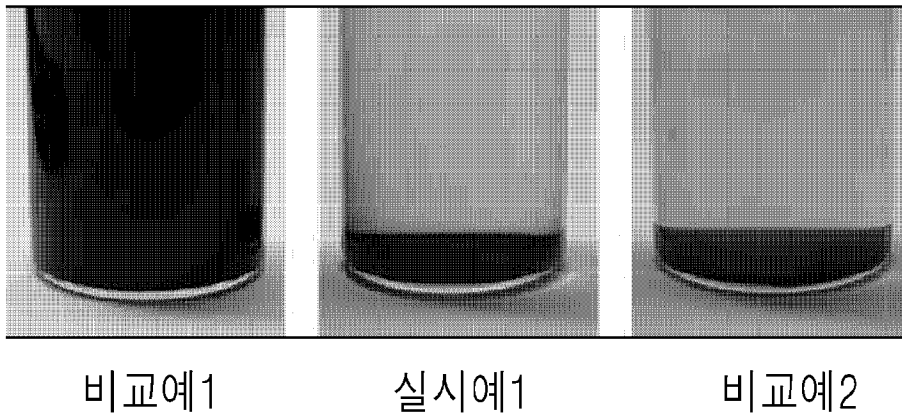
- [청구항 1] 과망간산염(permanganate salt) 및 망간(II) 염을 포함하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 고체상 촉매는 나노 입자의 불균일(heterogeneous) 촉매인 것을 특징으로 하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 과망간산염(permanganate salt)은 과망간산칼륨(KMnO_4), 과망간산아연($\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2$), 과망간산칼슘(CaMnO_4), 과망간산은(AgMnO_4), 과망간산나트륨(NaMnO_4), 과망간산바륨($\text{Br}(\text{MnO}_4)_2$), 과망간산마그네슘($\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2$), 과망간산스트론튬($\text{Sr}(\text{MnO}_4)_2$), 과망간산리튬(LiMnO_4), 과망간산카드뮴($\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2$), 과망간산세슘(CsMnO_4) 및 과망간산루비듐(RbMnO_4)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 망간(II) 염은 망간 아세테이트(manganese acetate), 망간 니트레이트(manganese nitrate), 망간 클로라이드(manganese chloride), 망간 아세틸아세토네이트(manganese acetylacetonate), 망간 브로마이드(manganese bromide), 망간 카보네이트(manganese carbonate), 망간 플루오라이드(manganese fluoride), 망간 아이오다이드(manganese iodide) 및 망간 설페이트(manganese sulfate)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매.
- [청구항 5] 과망간산염(permanganate salt), 망간(II) 염 및 유기산을 포함하는 수용액을 준비하는 단계(단계 1);
상기 단계 1의 수용액을 숙성(aging) 처리하여, 고체상 촉매를 형성하는 단계(단계 2); 및
상기 단계 2에서 형성된 고체상 촉매를 세정하고, 건조 및 소성하는 단계(단계 3);를 포함하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조 방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 단계 1의 유기산은 포름산(formic acid), 아세트산(acetic acid), 옥살산(oxalic acid) 및 시트르산(citric acid)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조 방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 단계 2의 숙성 처리는 상기 혼합물을 암실 분위기에서 밀봉하고, 상압 및 상온에서 5 시간 내지 80 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는

- 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조 방법.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 단계 3의 소성은 공기 또는 불활성 기체 분위기에서 50 °C 내지 350 °C의 온도로 수행되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 분해용 고체상 촉매 제조 방법.
- [청구항 9] 제1항의 과산화수소 분해용 고체상 촉매를 포함하는 과산화수소 분해 장치.
- [청구항 10] 제1항의 고체상 촉매를 과산화수소에 침지시켜 상기 과산화수소를 물과 산소로 분해시키는 단계(단계 a); 및
상기 단계 a가 수행된 후, 잔류하는 고체상 촉매를 회수하는 단계(단계 b);를 포함하는 과산화수소 분해 방법.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/000452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/34(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i, C01B 15/01(2006.01)i, C01G 45/12(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 23/34; H01M 10/0525; B01D 53/86; H01M 4/90; H01M 4/50; H01M 12/06; C01G 45/02; B01J 35/00; B01J 37/08; C01B 15/01; C01G 45/12

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: solid catalyst for decomposing hydrogen peroxide, permanganate, manganese, nanoparticle, irregular catalyst, organic acid, aging, aging, cleaning, drying, sintering, room temperature, normal pressure, darkroom, catalyst collection

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0114383 A (EVEREADY BATTERY COMPANY, INC.) 16 October 2012 See paragraphs [0033]-[0057], [0077], [0088].	1-4,9,10
Y		5-8
Y	KR 10-2010-0135246 A (NANOTECHTURE LTD.) 24 December 2010 See paragraphs [0038], [0039], [0050], [0054].	5-8
A	JP 07-069640 A (MITSUI PETROCHEM. INDUSTRIES, LTD.) 14 March 1995 See claims 1, 2.	1-10
A	JANG, Jung Hee et al., "Production of Dry Oxidant through Catalytic H ₂ O ₂ Decomposition over Mn-based Catalysts for NO Oxidation", Clean Environmental Technology, 2015, vol. 21, no. 2, pages 130-139 See abstract; and pages 130-132.	1-10
A	BAI, Yu-Hui et al., "Relationship between Nanostructure and Electrochemical/biosensing Properties of MnO ₂ Nanomaterials for H ₂ O ₂ /choline", The Journal of Physical Chemistry C, 2008, vol. 112, no. 48, pages 18984-18990 See abstract; and pages 18984-18986.	1-10



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

"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

14 APRIL 2017 (14.04.2017)

Date of mailing of the international search report

17 APRIL 2017 (17.04.2017)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/000452

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0114383 A	16/10/2012	CN 102742054 A	17/10/2012
		CN 102742054 B	13/08/2014
		EP 2529435 A1	05/12/2012
		EP 2529435 B1	30/10/2013
		IL 221126 A	24/09/2012
		JP 2013-518395 A	20/05/2013
		JP 5738898 B2	24/06/2015
		US 2011-0189590 A1	04/08/2011
		US 8652685 B2	18/02/2014
		WO 2011-094295 A1	04/08/2011
KR 10-2010-0135246 A	24/12/2010	AU 2009-229077 A1	01/10/2009
		CA 2719167 A1	01/10/2009
		CN 101980964 A	23/02/2011
		EP 2268581 A2	05/01/2011
		JP 2011-520744 A	21/07/2011
		TW 200951075 A	16/12/2009
		US 2011-0044887 A1	24/02/2011
		WO 2009-118526 A2	01/10/2009
		WO 2009-118526 A3	19/11/2009
JP 07-069640 A	14/03/1995	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 23/34(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i, C01B 15/01(2006.01)i, C01G 45/12(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 23/34; H01M 10/0525; B01D 53/86; H01M 4/90; H01M 4/50; H01M 12/06; C01G 45/02; B01J 35/00; B01J 37/08; C01B 15/01; C01G 45/12

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: 과산화수소 분해용 고체상 촉매, 광망간산염, 망간염, 나노입자, 불균일 촉매, 유기산, 숙성, aging, 세정, 건조, 소성, 상온, 상압, 암실, 촉매 회수

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0114383 A (에버레디 배터리 컴퍼니, 인크.) 2012.10.16 단락 [0033]-[0057], [0077], [0088] 참조.	1-4, 9, 10
Y		5-8
Y	KR 10-2010-0135246 A (나노텍처 엘티디) 2010.12.24 단락 [0038], [0039], [0050], [0054] 참조.	5-8
A	JP 07-069640 A (MITSUI PETROCHEM INDUSTRIES, LTD.) 1995.03.14 청구항 1, 2 참조.	1-10
A	장정희 등, "NO 산화를 위한 Mn계 촉매상 과산화수소 분해를 이용한 건식산화제 생성," 청정기술, 2015년, 21권, 2호, 페이지 130-139 요약; 및 페이지 130-132 참조.	1-10
A	BAI, YU-HUI 등, "Relationship between nanostructure and electrochemical/biosensing properties of MnO ₂ nanomaterials for H ₂ O ₂ /choline," The Journal of Physical Chemistry C, 2008년, 112권, 48호, 페이지 18984-18990 요약; 및 페이지 18984-18986 참조.	1-10

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

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 04월 14일 (14.04.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 04월 17일 (17.04.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

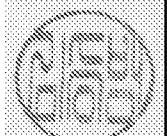
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김승범

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2012-0114383 A	2012/10/16	CN 102742054 A	2012/10/17
		CN 102742054 B	2014/08/13
		EP 2529435 A1	2012/12/05
		EP 2529435 B1	2013/10/30
		IL 221126 A	2012/09/24
		JP 2013-518395 A	2013/05/20
		JP 5738898 B2	2015/06/24
		US 2011-0189590 A1	2011/08/04
		US 8652685 B2	2014/02/18
		WO 2011-094295 A1	2011/08/04
KR 10-2010-0135246 A	2010/12/24	AU 2009-229077 A1	2009/10/01
		CA 2719167 A1	2009/10/01
		CN 101980964 A	2011/02/23
		EP 2268581 A2	2011/01/05
		JP 2011-520744 A	2011/07/21
		TW 200951075 A	2009/12/16
		US 2011-0044887 A1	2011/02/24
		WO 2009-118526 A2	2009/10/01
		WO 2009-118526 A3	2009/11/19
JP 07-069640 A	1995/03/14	없음	