(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 7 월 9 일 (09.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/141936 A1

(51) 국제특허분류:
B01J 35/00 (2006.01) ***B01J 23/46*** (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01) ***B01J 37/00*** (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01) ***B01J 37/02*** (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01) ***B01J 21/06*** (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/000124

(22) 국제출원일: 2020 년 1 월 3 일 (03.01.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0001082 2019 년 1 월 4 일 (04.01.2019) KR

(71) 출원인: 서울대학교산학협력단 **(SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION)** [KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR). 기초과학연구원 **(INSTITUTE FOR BASIC SCIENCE)** [KR/KR]; 34126 대전시 유성구 엑스포로 55, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 현택환 **(HYEON, Taeghwan)**; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR). 이병훈 **(LEE, Byounghoon)**; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).

(74) 대리인: 강문호 **(KANG, Moonho)**; 06575 서울시 서초구 사평대로 70, Seoul (KR).

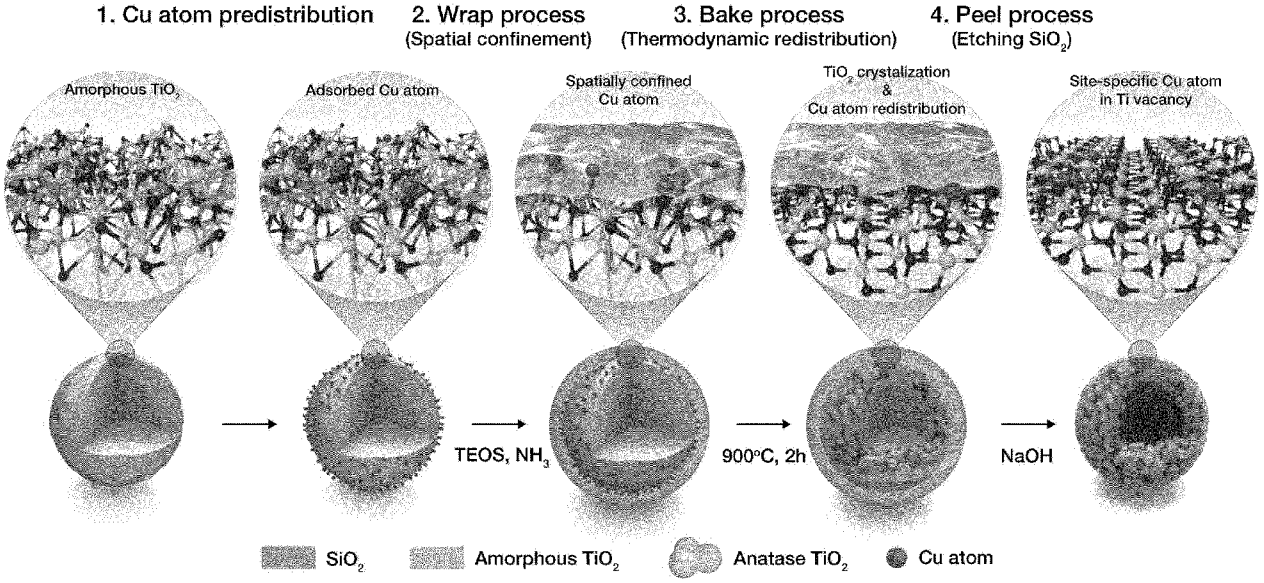
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,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

WO 2020/141936 A1

(54) **Title:** SINGLE-ATOM CATALYST AND METHOD FOR FORMING SAME

(54) **발명의 명칭:** 단일 원자 촉매 및 그 형성 방법



(57) **Abstract:** A single-atom catalyst and method of forming same are provided. The single-atom catalyst includes a support comprising a first metal oxide and a second metal atom positioned in the first metal oxide. The method of forming the single-atom catalyst includes: a step of forming a sacrificial nanoparticle; a step of coating the sacrificial nanoparticle with a first metal oxide to form a support; a step of adsorbing a second metal atom to the first metal oxide; a step of forming a sacrificial layer on the support; and a step of heating the first metal oxide.

(57) **요약서:** 단일 원자 촉매 및 그 형성 방법이 제공된다. 상기 단일 원자 촉매는 제1 금속 산화물을 포함하는 지지체 및 상기 제1 금속 산화물에 위치하는 제2 금속 원자를 포함한다. 상기 단일 원자 촉매의 형성 방법은, 희생 나노입자를 형성하는 단계, 상기 희생 나노입자를 제1 금속 산화물로 코팅하여 지지체를 형성하는 단계, 상기 제1 금속 산화물에 제2 금속 원자를 흡착시키는 단계, 상기 지지체 위에 희생층을 형성하는 단계, 및 상기 제1 금속 산화물을 가열하는 단계를 포함한다.

[다음 쪽 계속]

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 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 단일 원자 촉매 및 그 형성 방법

기술분야

[1] 본 발명은 단일 원자 촉매 및 그 형성 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 주변 레독스(redox) 매개체로부터의 전자 이동, 보조 인자의 가역성 변화 및 거시적인 기능적/구조적 변화를 포함하는 가역성 및 협력적 활성화 과정은 생물학적 효소의 가장 중요한 특성 중 하나이며 균일 촉매의 설계에 자주 사용된다. 그러나 이러한 효소적 특성을 지닌 불균일 촉매에 대해 알려진 것은 거의 없다.

[3] 불균일 광촉매는 수소 생산, CO_2 전환, 수처리 및 유기 합성과 같은 많은 잠재 응용 분야를 가지고 있다. 이러한 응용 분야에서 높은 효율과 선택성을 얻기 위해서는 조촉매의 전자 밴드 구조와 광 흡수제와의 상호 작용을 광촉매의 고유한 광 흡수 특성과 함께 조사해야 한다. 그러나, 조촉매의 위치와 원자가는 원자 수준에서 제어하기가 어렵기 때문에 광촉매 반응 동안의 메커니즘을 원자론적으로 이해하는 것이 어렵다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[4] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 우수한 성능의 단일 원자 촉매를 제공한다.

[5] 본 발명은 상기 단일 원자 촉매의 형성 방법을 제공한다.

[6] 본 발명의 다른 목적들은 다음의 상세한 설명과 첨부한 도면으로부터 명확해 질 것이다.

과제 해결 수단

[7] 본 발명의 실시예들에 따른 단일 원자 촉매는 제1 금속 산화물을 포함하는 지지체 및 상기 제1 금속 산화물에 위치하는 제2 금속 원자를 포함한다.

[8] 본 발명의 실시예들에 따른 단일 원자 촉매의 형성 방법은, 희생 나노입자를 형성하는 단계, 상기 희생 나노입자를 제1 금속 산화물로 코팅하는 단계, 상기 제1 금속 산화물에 제2 금속 원자를 흡착시키는 단계, 상기 지지체 위에 희생층을 형성하는 단계, 및 상기 제1 금속 산화물을 가열하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[9] 본 발명의 실시예들에 따른 단일 원자 촉매는 우수한 성능을 가질 수 있다. 상기 단일 원자 촉매는 지지체에 고정되는 단일 원자에 대한 국부적 원자 구성을 조정함으로써 독창적이로 향상된 촉매 성능을 달성할 수 있다. 또, 상기 단일 원자 촉매는 우수한 광촉매 특성을 가질 수 있다. 상기 단일 원자 촉매는 간단한 방법으로 쉽게 형성될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[10] 도 1은 광촉매 작용 사이클의 다양한 상태에서 Cu/TiO_2의 이미지를 나타낸다.

[11] 도 2는 Cu/TiO_2의 광촉매 작용 사이클을 나타낸다.

[12] 도 3은 TiO_2 아나타제 (101) 표면에서의 단일 금속 원자를 위한 후보 결합 사이트를 나타낸다.

[13] 도 4는 단일 원자 촉매 형성 에너지를 계산하기 위한 본-하버 동역학 사이클을 나타낸다.

[14] 도 5는 DFT(density functional theory)를 이용하여 계산된 가능한 단일 원자 결합 사이트에 대한 본-하버 에너지 구성을 나타낸다.

[15] 도 6은 단일 원자 Cu/TiO_2 광촉매의 형성 과정을 나타낸다.

[16] 도 7은 Cu/TiO_2의 TEM 이미지를 나타낸다.

[17] 도 8은 Cu/TiO_2의 STEM-EDS 원자 맵핑을 나타낸다.

[18] 도 9는 Cu/TiO_2의 Cu K-에지 XANES 스펙트럼을 나타낸다.

[19] 도 10은 Ti 및 Cu K-에지에서 Cu/TiO_2의 EXAFS 스펙트럼 및 분석 결과를 나타낸다.

[20] 도 11은 TiO_2 아나타제의 시뮬레이션된 HAADF-STEM 이미지를 나타낸다.

[21] 도 12 및 도 13은 TiO_2 아나타제의 Cs 보정된 HAADF-STEM 이미지를 나타낸다.

[22] 도 14는 Rh/TiO_2의 푸리에 변환 패턴을 나타낸다.

[23] 도 15는 Rh/TiO_2의 XY 라인 스캔 프로파일을 나타낸다.

[24] 도 16은 Cu의 로딩량에 따른 Cu/TiO_2의 H_2 생성 속도를 나타낸다.

[25] 도 17은 Cu/TiO_2의 H_2 생성의 사이클을 나타낸다.

[26] 도 18은 Cu/TiO_2의 광조사 10분 전후의 흡수 스펙트럼 변화를 나타낸다.

[27] 도 19는 Cu/TiO_2의 광조사 10분 전후의 Cu K-에지 XANES 스펙트럼을 나타낸다.

[28] 도 20은 Cu/TiO_2의 시간에 따른 H2 방출 속도를 나타낸다.

[29] 도 21은 광조사 10분 전후의 Cu/TiO_2의 포토루미네센스 스펙트럼을 나타낸다.

[30] 도 22 내지 도 24는 Cu 및 TiO_2의 협동적 인터플레이에서 고립된 Cu 원자의 역할을 설명하기 위한 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[31] 이하, 실시예들을 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예들을 통해 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서, 이하의 실시예들에 의하여 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[32]

[33] 본 발명의 실시예들에 따른 단일 원자 촉매는 제1 금속 산화물을 포함하는 지지체 및 상기 제1 금속 산화물에 위치하는 제2 금속 원자를 포함한다.

[34] 상기 제2 금속 원자는, 상기 제1 금속 산화물 내 제1 금속 공극에 위치할 수 있다. 상기 제1 금속 산화물은 TiO_2를 포함할 수 있다. 상기 제2 금속은 전이 금속을 포함할 수 있다. 상기 제2 금속은 Cu, Fe, Co, Ni, 및 Rh 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[35] 상기 지지체는 중공 구조의 구 형상을 가질 수 있다. 상기 제1 금속 산화물은 결정성을 가질 수 있다.

[36] 상기 단일 원자 촉매는 광 조사에 의해 활성화될 수 있고, 산소에 노출되는 것에 의해 비활성화될 수 있다.

[37]

[38] 본 발명의 실시예들에 따른 단일 원자 촉매의 형성 방법은, 희생 나노입자를 형성하는 단계, 상기 희생 나노입자를 제1 금속 산화물로 코팅하는 단계, 상기 제1 금속 산화물에 제2 금속 원자를 흡착시키는 단계, 상기 지지체 위에 희생층을 형성하는 단계, 및 상기 제1 금속 산화물을 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

[39] 상기 제1 금속 산화물은 TiO_2를 포함할 수 있다. 상기 제2 금속은 전이 금속을 포함할 수 있다. 상기 제2 금속은 Cu, Fe, Co, Ni, 및 Rh 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 상기 가열에 의해 상기 제1 금속 산화물은 비정질에서 결정질로 변할 수 있다. 상기 가열에 의해 상기 제2 금속 원자는 상기 제1 금속 산화물의 제1 금속 공극에 배치될 수 있다.

[40] 상기 희생 나노입자 및 상기 희생층은 SiO_2로 형성될 수 있다.

[41] 상기 단일 원자 촉매의 형성 방법은 상기 희생 나노입자 및 상기 희생층을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[42]

[43] [단일 원자 촉매의 형성예]

[44]

[45] 본 발명의 일 실시예에 따른 단일 원자 촉매의 형성 방법은 SiO_2 나노입자를 형성하는 단계, 상기 SiO_2 나노입자를 TiO_2로 코팅하는 단계, 상기 TiO_2에 전이 금속 원자를 흡착시키는 단계, 상기 TiO_2를 SiO_2로 코팅하는 단계, 상기 TiO_2를 가열하는 단계, 및 상기 SiO_2 나노입자 및 SiO_2 코팅층을 제거하는 단계를 포함한다.

[46]

[47] 1) SiO_2 나노입자의 형성

[48] SiO_2 나노입자를 형성한다. SiO_2 나노입자는 졸-겔 반응에 의해 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 SiO_2 나노입자는 실온에서 에틸 알코올(23mL), H2O(4.3mL) 및 암모니아수(0.6mL)를 포함하는 용액에 TEOS(0.86mL)를 첨가하고, 약 6시간

동안 격렬하게 교반하는 것에 의해 형성될 수 있다. 상기 SiO_2 나노입자를 원심 분리하여 물과 에틸 알코올로 세척한 후 에틸 알코올에 분산시킨다. 상기 SiO_2의 형상은 구형일 수 있다.

[49]

[50] 2) TiO_2 코팅

[51] SiO_2 입자를 TiO_2로 코팅한다. SiO_2 나노입자를 40mL의 무수 에틸 알코올에 분산시켜 SiO_2 나노입자 용액을 형성한다. 상기 SiO_2 나노입자 용액에 순수 아세트니트릴 14mL와 암모니아수(28~30wt%) 0.4mL를 첨가하여 제1 혼합 용액을 형성한다. 상기 제1 혼합용액에서 상기 암모니아수의 양은 TiO_2 코팅의 동역학에 영향을 미친다. 상기 제1 혼합 용액을 10분 동안 초음파 처리하여 상기 SiO_2 나노입자를 잘 분산시킨다. 무수 에틸 알콜 6mL와 아세토니트릴 2mL를 혼합한 용액에 TBOT(Titanium(IV) n-butoxide) 0.8mL를 용해시켜 제2 혼합 용액을 형성한다. 제1 혼합 용액과 제2 혼합 용액을 혼합하고 약 3시간 동안 교반하여 SiO_2 나노입자를 TiO_2로 코팅한다. 생성된 백색 용액을 원심 분리하고, 에틸 알코올 및 물로 세척한다. TiO_2로 코팅된 SiO_2 나노입자(SiO_2@TiO_2 나노입자)를 H_2O 40mL에 분산시킨다.

[52]

[53] 3) 전이 금속 원자의 흡착

[54] TiO_2에 전이 금속 원자를 흡착시킨다. 금속 전구체로 금속 염화물 수화물($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 3H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 및 $RhCl_3 \cdot xH_2O$)을 사용한다. 금속 염화물 4.0 mg을 SiO_2@TiO_2 나노입자의 콜로이드 용액 40mL에 첨가한다. 혼합된 콜로이드 용액을 실온에서 3시간 동안 격렬하게 교반하여 금속 원자를 SiO_2@TiO_2 나노입자의 TiO_2에 흡착시킨다. 금속 원자가 흡착된 SiO_2@TiO_2 나노입자(SiO_2@M/TiO_2 나노입자)를 원심 분리하고 물로 세척한다. SiO_2@TiO_2 나노입자의 색은 백색이지만 금속 이온 흡착에 의해 나노입자의 색이 바뀌고 흡착되는 금속 원자에 따라 색이 달라진다(Fe : 황색, Co : 청색, Ni : 녹색, Cu : 옅은 청색, Rh : 주황색).

[55]

[56] 4) SiO_2 코팅층의 형성

[57] 전이 금속 원자가 흡착된 TiO_2 위에 SiO_2 코팅층을 형성한다. 상기 SiO_2@M/TiO_2 나노입자를 40mL의 H_2O에 분산시킨다. PVP(0.4g)를 첨가한 후, 용액을 밤새 교반하여 SiO_2@M/TiO_2 나노입자의 표면 상에 PVP를 흡착시킨다. PVP 흡착 후 생성물을 원심 분리에 의해 분리하고 10분 동안 강한 초음파 처리에 의해 에탄올(46mL) 및 H_2O(8.6mL)의 용액에 재분산시킨다. 이어서, 1.2mL의 암모니아수(28~30wt%) 및 1.6mL의 TEOS(tetraethyl orthosilicate)를 상기 용액에 첨가한다. 표면에 흡착된 금속 원자의 즉각적인 안정화는 10초 이내에 빠른 색 변화를 일으키고 SiO_2 코팅층을 형성한다. 반응 4시간 후, SiO_2 코팅층이 형성된 SiO_2@M/TiO_2 나노입자(SiO_2@M/TiO_2@SiO_2 나노입자)를 에탄올 및 물로

세척한다. SiO_2@M/TiO_2@SiO_2 나노입자를 원심 분리하고, 80℃에서 공기 중에서 건조시키고, 균일성을 얻기 위해 모르타르(mortar)로 분쇄한다.

[58]

[59] 5) TiO_2 가열

[60] TiO_2를 가열한다. 금속 원자의 재분배를 공간적으로 한정하기 위해, 건조 SiO_2@M/TiO_2@SiO_2 나노입자 분말을 900℃에서 2시간 동안 하소시키는 어닐링 공정을 수행한다. 상기 어닐링 공정에서 충분한 산소를 공급하는 것이 바람직하다. 상기 가열에 의해 TiO_2는 비정질에서 결정질로 변하고, 전이 금속 원자는 Ti 공극에 배치된다.

[61]

[62] 6) SiO_2 제거

[63] SiO_2 나노입자와 SiO_2 코팅층을 제거한다. SiO_2 에칭을 위해 소성된 SiO_2@M/TiO_2@SiO_2 나노입자를 0.5M NaOH 용액에 분산시킨다. 분산액을 연속적으로 교반하면서 90℃로 가열한다. 6시간 후 생성물을 원심 분리에 의해 분리하고 H_2O 및 에틸 알코올로 세척하여 M/TiO_2를 수득한다. 상기 M/TiO_2를 80℃ 전기 오븐에서 건조시킨다. 이에 의해, 단일 원자 촉매가 형성된다. TiO_2는 단일 원자 촉매의 지지체또는 조촉매로 기능한다. 또, TiO_2는 결정성을 가질 수 있고, 중공 구조의 구 형상을 가질 수 있다.

[64]

[65] 도 1은 광촉매 작용 사이클의 다양한 상태에서 Cu/TiO_2의 이미지를 나타내고, 도 2는 Cu/TiO_2의 광촉매 작용 사이클을 나타낸다.

[66] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 단일 원자 Cu/TiO_2 촉매는 사이트 특이적 단일 원자 촉매로 광촉매 H_2 생성 반응 조건 하에서 독특한 광 활성화 과정을 거친다. Cu/TiO_2의 색은 Ar 대기 하에서 3:1(v/v) 물-메탄올 용액에서 광 조사 후에 백색에서 흑색으로 변한다. 흑색 Cu/TiO_2는 빛이 Ar 대기 하에서 꺼진 후에도 색을 유지하고 효율적으로 H_2를 생성한다. 광 조사없이 O_2에 노출되면 색상이 원래의 흰색으로 되돌아와 광 활성화 사이클이 완료된다.

[67] 상기 단일 원자 Cu/TiO_2 촉매는 처음에는 고립된 구리 원자와 TiO_2가 휴면 상태에 있으며 비활성 상태이다(CT0 상태). 전자와 정공을 생성하는 빛을 흡수하여 CT0 상태가 광 여기 상태 (CT1 상태)로 바뀐다. 광 생성된 전자는 TiO_2의 전도대에서 고립된 구리 원자의 d-궤도로 이동한다. 여분의 전하는 산소 양성자화에 의해 보상되어 레독스 활성의 고립된 구리 원자의 원자가 변화를 일으킨다(CT2 상태). 구리 d-궤도에서 포획된 전자는 분극 장을 유도하여 고립된 구리 원자 주위에 국부적인 TiO_2 격자 왜곡을 초래한다(CT3 상태). CT3 상태는 완전히 다른 광전기화학적 성질을 나타내며 광촉매 H_2 생성 활성을 크게 향상시킨다. 활성 CT3 상태는 어두운 상태에서 몇 분 동안 O_2에 간단히 노출되었을 때 원래의 휴면 CT0 상태로 쉽게 되돌아갈 수 있다. 고립된 구리 원자와 인접한 TiO_2 사이의 이 협동적이고 가역적인 상호 작용은 전통적인

불균일 촉매와 달리 효소 및 관련 생체 모방 균일 촉매와 근본적으로 유사하다.

[68]

[69] 도 3은 TiO_2 아나타제 (101) 표면에서의 단일 금속 원자를 위한 후보 결합 사이트를 나타내고, 도 4는 단일 원자 촉매 형성 에너지를 계산하기 위한 본-하버 동역학 사이클을 나타내고, 도 5는 DFT(density functional theory)를 이용하여 계산된 가능한 단일 원자 결합 사이트에 대한 본-하버 에너지 구성을 나타내며, 도 6은 단일 원자 Cu/TiO_2 광촉매의 형성 과정을 나타낸다.

[70] 도 3 내지 도 6을 참조하면, 사이트 특이적 단일 원자 촉매의 합성을 위해 먼저 TiO_2 아나타제 (101) 표면에 구리 원자를 안정화시킬 수 있는 후보 결합 위치를 확인하고 결합 과정과 관련된 에너지론을 결정하고, 공극 보조 결합 위치에서 독점적으로 단일 원자 촉매의 설계 및 합성을 하기 위해 밀도 기능 이론(density functional theory, DFT) 사용할 수 있다.

[71] 단일 원자에 대한 결합 위치 준비 에너지(E_P)와 준비된 결합 위치의 단일 원자 결합 에너지(E_B)를 포함하는 본-하버(Born-Haber) 사이클을 사용하여 원자 촉매의 형성 에너지(E_F)를 단순화할 수 있다($E_F = E_P + E_B$). 계산된 에너지 구성 요소를 기반으로 후보 위치는 Ep를 필요로 하는 위치와 그렇지 않은 위치로 분류할 수 있다. Ep를 필요로 하지 않는 3개의 사이트(어탑(atop) Ti 사이트, 중공 사이트 및 브릿지 사이트)는 표면 결합 사이트로 분류되는 반면 Ep가 필요한 두 결합 사이트는 공극 형성을 위해 높은 외부 에너지를 필요로 하는 공극 보조 결합 사이트를 필요로 한다. DFT 결과에 따르면 O 공극보다는 Ti 공극에서 결합을 보장하기 위해 합성이 열역학적 동력에 의해 제어되어야 한다. 표면 확산을 방지하기 위해 SiO_2 오버레이어로 코팅하고, TiO_2 상의 가장 안정한 Ti 공극에만 금속 원자를 병합하기 위해 고온 열처리를 수행한다.

[72] 단일 원자 Cu/TiO_2 광촉매는 1) SiO_2 나노입자에 TiO_2를 코팅한 후 TiO_2에 금속 원자를 흡착시키는 단계(Cu atom predistribution), 2) SiO_2 오버레이어로 코팅하는 단계(Wrap process), 3) 900℃에서의 열처리하는 단계(Bake process), 4) SiO_2를 에칭하여 제거하는 단계(Peel process)를 수행하여 형성될 수 있다.

[73]

[74] 도 7은 Cu/TiO_2의 TEM 이미지를 나타내고, 도 8은 Cu/TiO_2의 STEM-EDS 원자 맵핑을 나타내고, 도 9는 Cu/TiO_2의 Cu K-에지 XANES 스펙트럼을 나타내고, 도 10은 Ti 및 Cu K-에지에서 Cu/TiO_2의 EXAFS 스펙트럼 및 분석 결과를 나타내고, 도 11은 TiO_2 아나타제의 시뮬레이션된 HAADF-STEM 이미지를 나타내고, 도 12 및 도 13은 TiO_2 아나타제의 Cs 보정된 HAADF-STEM 이미지를 나타내고, 도 14는 Rh/TiO_2의 푸리에 변환 패턴을 나타내며, 도 15는 Rh/TiO_2의 XY 라인 스캔 프로파일을 나타낸다.

[75] 도 7을 참조하면, TEM 이미지에 따르면 잘 분산된 Cu/TiO_2 나노입자는 약 5 nm TiO_2 나노 결정으로 구성된다. SiO_2 코팅층에 의한 보호가 없으면 심각한 응집이 발생할 수 있다.

[76] 도 8을 참조하면, STEM 모드에서의 에너지 분산 X-선 분광법(EDS) 분석은 응집되지 않은 구리 종의 균일한 분산을 보여준다.

[77] 도 9를 참조하면, XANES(X-ray absorption near edge structure) 분광법은 Cu^{II}의 전형적인 특성인 초기 백색 Cu/TiO_2 막에서 8996.3eV의 흡수 에너지와 8989.3eV의 작은 숄더를 보여준다.

[78] 도 10을 참조하면, EXAFS(extended X-ray-absorption fine-structure) 분석에서의 Ti K 에지 스펙트럼은 결정질 아나타제 상에서 Ti-O및 Ti-Ti의 두 가지 특성 거리의 존재를 보여준다. Cu K 에지의 EXAFS 스펙트럼은 Ti K 에지의 EXAFS 스펙트럼과 매우 유사하며 이는 금속 원자가 Ti 사이트에 위치하는 것을 나타낸다. 사이트 특이 구성은 구리 원자와 격자 산소의 직접 결합(Cu-O)에 해당하는 주요 피크뿐만 아니라 고립된 구리 주변의 국부적인 TiO_2 환경(Cu-Ti)을 나타내는 작은 피크를 초래한다. EXAFS 커브-피팅(curve-fitting) 분석을 통해 국부 조정 환경을 조사하면, 가장 잘 맞는 곡선은 첫번째 피크가 첫번째 Cu-O 쉘 배위에 기인하는 반면 작은 두번째 피크는 Cu-Ti 기여에서 유래한다는 것을 보여준다.

[79] 도 11 내지 도 15를 참조하면, 본 발명의 단일 원자 촉매의 형성 방법에 따르면 중공의 TiO_2 나노입자의 Ti 공극에만 Cu, Fe, Co, Ni 및 Rh를 포함하는 원자적으로 분산된 금속이 로딩된 단일 원자 촉매를 형성할 수 있다. 밝은 대조점은 Ti 원자 열에만 위치하여 Rh 원자가 Ti 공극에 독점적으로 존재함을 확인할 수 있다. 또, 원자 분해능 HAADF-STEM 이미지 처리 및 EXAFS 분석 결과는 일관성이 있으며 사이트 특이 Ti 공극에 금속 원자가 균일하게 병합되는 것을 보여준다.

[80]

[81] 도 16은 Cu의 로딩량에 따른 Cu/TiO_2의 H_2 생성 속도를 나타내고, 도 17은 Cu/TiO_2의 H_2 생성의 사이클을 나타내고, 도 18은 Cu/TiO_2의 광조사 10분 전후의 흡수 스펙트럼 변화를 나타내고, 도 19는 Cu/TiO_2의 광조사 10분 전후의 Cu K-에지 XANES 스펙트럼을 나타내고, 도 20은 Cu/TiO_2의 시간에 따른 H2 방출 속도를 나타내며, 도 21은 광조사 10분 전후의 Cu/TiO_2의 포토루미네센스 스펙트럼을 나타낸다.

[82] 도 16 및 도 17을 참조하면, 0.75wt%의 구리를 포함하는 Cu/TiO_2 광촉매의 H_2 생성율이 16.6mmol/gh로 가장 높게 나타났다. H_2 생성이 4회 연속 주기 동안 이루어지는 동안 광촉매 활성이 크게 감소하지 않고 안정적으로 유지되었다. 최적화된 0.75wt% Cu/TiO_2 광촉매는 340nm에서 45.5%의 겉보기 양자 효율(apparent quantum efficiency, AQE)을 나타내며, 이는 기존 TiO_2 기반 광촉매의 겉보기 양자 효율을 훨씬 능가한다.

[83] 도 18을 참조하면, 휴지 상태 샘플과 활성 상태 샘플 사이의 색의 차이에 의해 밝혀진 바와 같이, UV-vis 흡수 스펙트럼은 완전히 다른 패턴을 나타낸다. 휴지 상태 샘플은 아나타제 TiO_2의 밴드-밴드 전이와 Cu의 d-d 전이 각각에 해당하는

약 390nm에서의 급격한 시작과 700nm에서의 넓은 밴드를 보인다. 활성 상태 샘플은 측정된 파장의 전체 범위(300 ~ 800nm)에서 매우 강한 흡수를 나타낸다.

[84] 도 19를 참조하면, 광 활성화 과정 동안 고립된 구리의 원자의 상태 변화는 XANES 측정에 의해 확인될 수 있다. 휴지 상태 샘플에 광을 조사하면 8982.1eV에서 뚜렷한 숄더가 생기고 8996.3eV에서 주 피크가 감소하여 구리의 원자가가 광 생성 전자에 의해 감소된다. 균일하게 분포된 Cu 원자를 고려할 때, 흡수 특성의 급격한 변화는 고립된 구리 원자와 국부적인 TiO_2 환경 사이에서 광 생성 전자에 의해 개시되는 협력적인 광 활성화 및 후속 격자 왜곡에 기인할 수 있다.

[85] 도 20을 참조하면, H_2의 방출 속도는 광 조사 초기 10분 동안 급속하게 증가하였고 이후에 거의 일정하게 유지된다.

[86] 도 21을 참조하면, 초기 휴지 상태의 포토루미네센스 스펙트럼(CT0)은 순수 TiO_2의 포토루미네센스 스펙트럼과 거의 동일하고, 이는 광 활성화가 일어나기 전에 전하 캐리어의 효율적인 분리가 일어나지 않는 것을 보여준다. 활성 상태의 포토루미네센스 스펙트럼(CT3)은 현저하게 감소하는데, 이는 초기 백색 Cu/TiO_2 (CT0, 휴지 상태)는 불활성이고, 생성된 흑색 Cu/TiO_2(CT3, 활성 상태)는 광촉매 활성을 갖는다는 것을 나타낸다.

[87]

[88] 도 22 내지 도 24는 Cu 및 TiO_2의 협동적 인터플레이에서 고립된 Cu 원자의 역할을 설명하기 위한 도면이다.

[89] 도 22 및 도 23을 참조하면, DFT 계산은 Ti 공극 내 Cu 원자가 TiO_2의 원자가와 전도대 사이에 Cu dx^2-y^2와 dz^2 특성을 갖는 중간 갭 상태를 제공한다는 것을 설명한다.

[90] 도 24를 참조하면, 광 여기 후(도24의 왼쪽), 광 생성된 전자는 Cu dz^2 상태에 국한되어 Cu 원자의 원자가 상태를 변화시킨다. 추가의 양성자가 표면 전하의 균형을 맞추기 위해 표면에 흡착되는게 필요하다(도 24의 중간). 순수 TiO_2 표면의 광 생성 전자가 Cu 레독스 센터가 없기 때문에 금속 중심에 국한되기보다는 TiO_2의 전도대에서 비국부적으로 남아 있다. Cu dz^2 상태는 축 방향의 반-결합(anti-bonding) 특성을 갖고 있기 때문에, 이 상태에서의 전자 국부화는 2.005ÅA에서 2.321ÅA까지 배면 산소 배위를 늘림으로써 격자 왜곡을 일으키고(도24의 오른쪽), 이는 Cu에서 국부적인 전자를 안정화시킬 뿐만 아니라 TiO_2근처에서 격자 왜곡을 일으킨다. 즉, 고립된 구리는 동적 광촉매 작용 동안 국부적인 TiO_2 격자를 가역적으로 조정하는 레독스 활성 금속 요인으로 작용한다. 동적 광촉매 과정에서 고립된 Cu 원자의 원자가 상태는 광 생성 전자의 원자 국부화에 의해 변화된다. 이 원자가 변화는 인접한 TiO_2의 활성화를 유도하여 초기에 휴지 상태인 TiO_2를 활성 상태로 조정하여 광촉매 성능을 크게 향상시킨다.

[91]

[92] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

산업상 이용가능성

[93] 본 발명의 실시예들에 따른 단일 원자 촉매는 우수한 성능을 가질 수 있다. 상기 단일 원자 촉매는 지지체에 고정되는 단일 원자에 대한 국부적 원자 구성을 조정함으로써 독창적이로 향상된 촉매 성능을 달성할 수 있다. 또, 상기 단일 원자 촉매는 우수한 광촉매 특성을 가질 수 있다. 상기 단일 원자 촉매는 간단한 방법으로 쉽게 형성될 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 제1 금속 산화물을 포함하는 지지체; 및
상기 제1 금속 산화물에 위치하는 제2 금속 원자를 포함하는 단일 원자 촉매.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 제2 금속 원자는,
상기 제1 금속 산화물 내 제1 금속 공극에 위치하는 것을 특징으로 하는 단일 원자 촉매.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 제1 금속 산화물은 TiO_2를 포함하는 것을 특징으로 하는 단일 원자 촉매.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 제2 금속은 전이 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 단일 원자 촉매.

[청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 제2 금속은 Cu, Fe, Co, Ni, 및 Rh 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 단일 원자 촉매.

[청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 지지체는 중공 구조의 구 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 단일 원자 촉매.

[청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 제1 금속 산화물은 결정성을 갖는 것을 특징으로 하는 단일 원자 촉매.

[청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 단일 원자 촉매는,
광 조사에 의해 활성화되고,
산소에 노출되는 것에 의해 비활성화되는 것을 특징으로 하는 단일 원자 촉매.

[청구항 9] 희생 나노입자를 형성하는 단계;
상기 희생 나노입자를 제1 금속 산화물로 코팅하는 단계;
상기 제1 금속 산화물에 제2 금속 원자를 흡착시키는 단계;
상기 지지체 위에 희생층을 형성하는 단계; 및
상기 제1 금속 산화물을 가열하는 단계를 포함하는 단일 원자 촉매의 형성 방법.

[청구항 10] 제 9 항에 있어서,
상기 희생 나노입자 및 상기 희생층은 SiO_2로 형성되는 것을 특징으로 하는 단일 원자 촉매의 형성 방법.

[청구항 11] 제 9 항에 있어서,
상기 제1 금속 산화물은 TiO_2를 포함하는 것을 특징으로 하는 단일 원자 촉매의 형성 방법.

[청구항 12] 제 9 항에 있어서,
상기 제2 금속은 전이 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 단일 원자 촉매의 형성 방법.

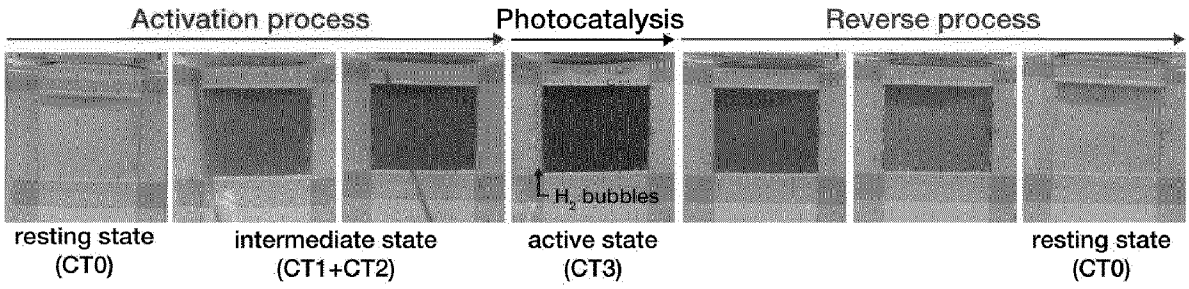
[청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 제2 금속은 Cu, Fe, Co, Ni, 및 Rh 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 단일 원자 촉매의 형성 방법.

[청구항 14] 제 9 항에 있어서,
상기 가열에 의해 상기 제1 금속 산화물은 비정질에서 결정질로 변하는 것을 특징으로 하는 단일 원자 촉매의 형성 방법.

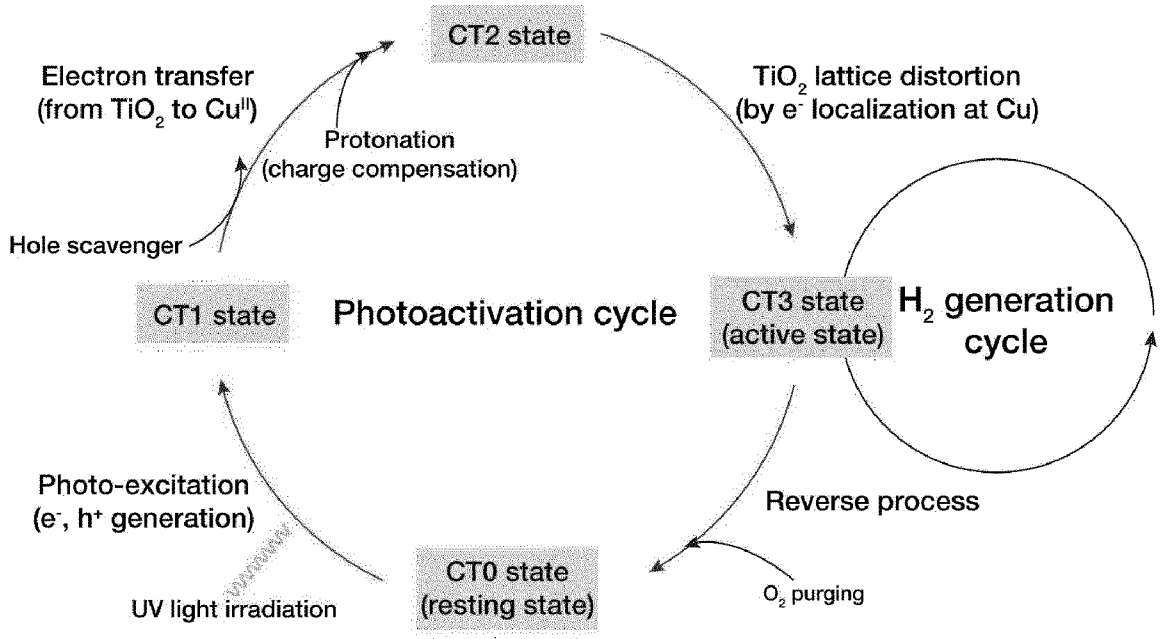
[청구항 15] 제 9 항에 있어서,
상기 가열에 의해 상기 제2 금속 원자는 상기 제1 금속 산화물의 제1 금속 공극에 배치되는 것을 특징으로 하는 단일 원자 촉매의 형성 방법.

[청구항 16] 제 9 항에 있어서,
상기 희생 나노입자 및 상기 희생층을 제거하는 단계를 더 포함하는 단일 원자 촉매의 형성 방법.

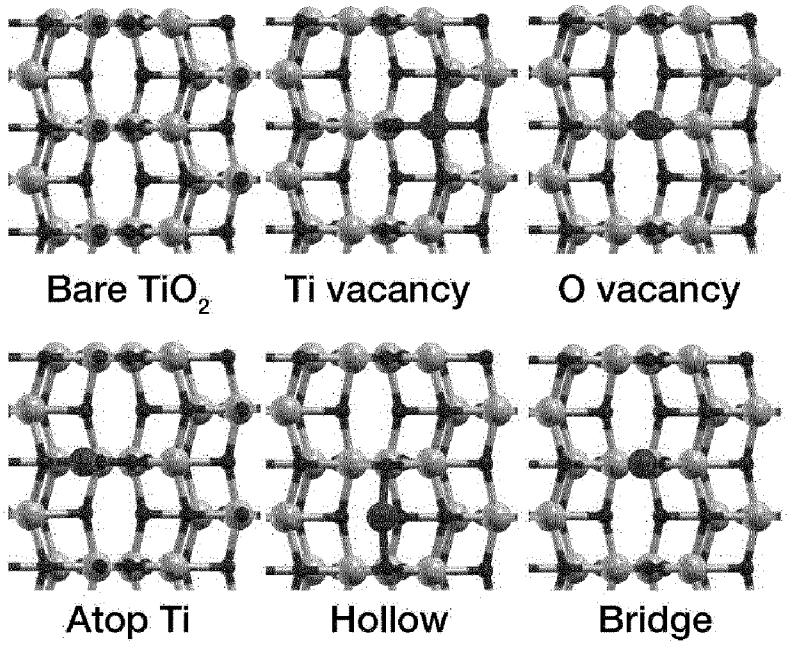
[도1]


Activation process
Photocatalysis
Reverse process
H2 bubbles
resting state (CT0)
intermediate state (CT1+CT2)
active state (CT3)
resting state (CT0)

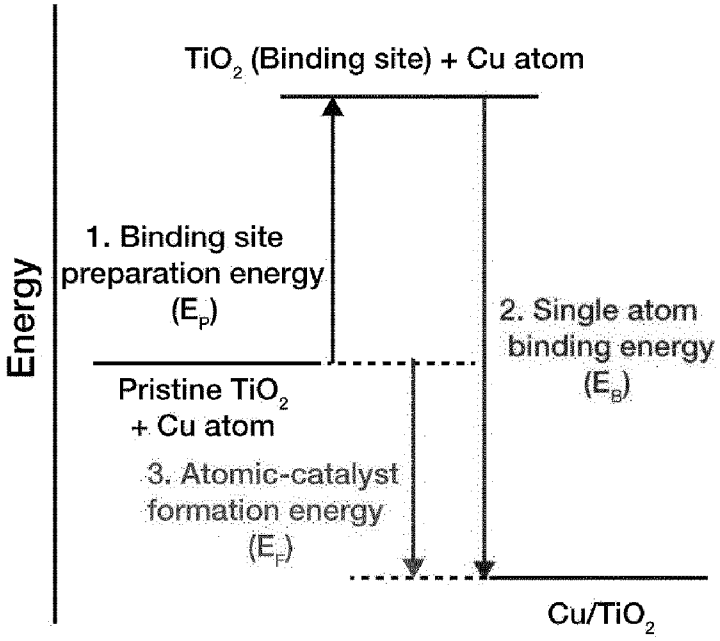
[도2]


CT2 state
Electron transfer (from TiO2 to Cu(II))
Protonation (charge compensation)
TiO2 lattice distortion (by e- localization at Cu)
Hole scavenger
CT1 state
Photoactivation cycle
CT3 state (active state)
H2 generation cycle
Photo-excitation (e-, h+ generation)
Reverse process
UV light irradiation
CT0 state (resting state)
O2 purging

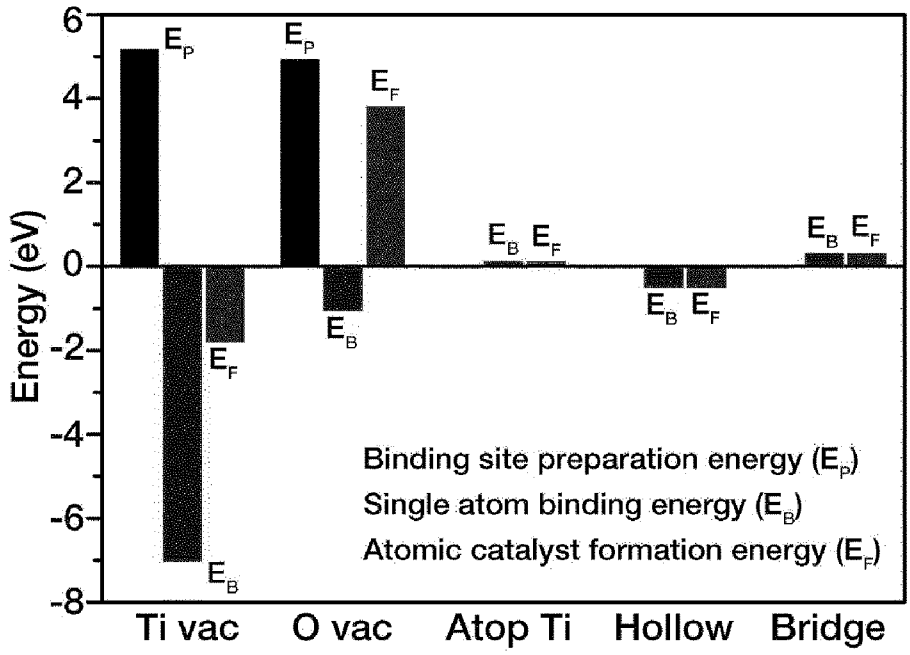
[도3]


Bare TiO2
Ti vacancy
O vacancy
Atop Ti
Hollow
Bridge

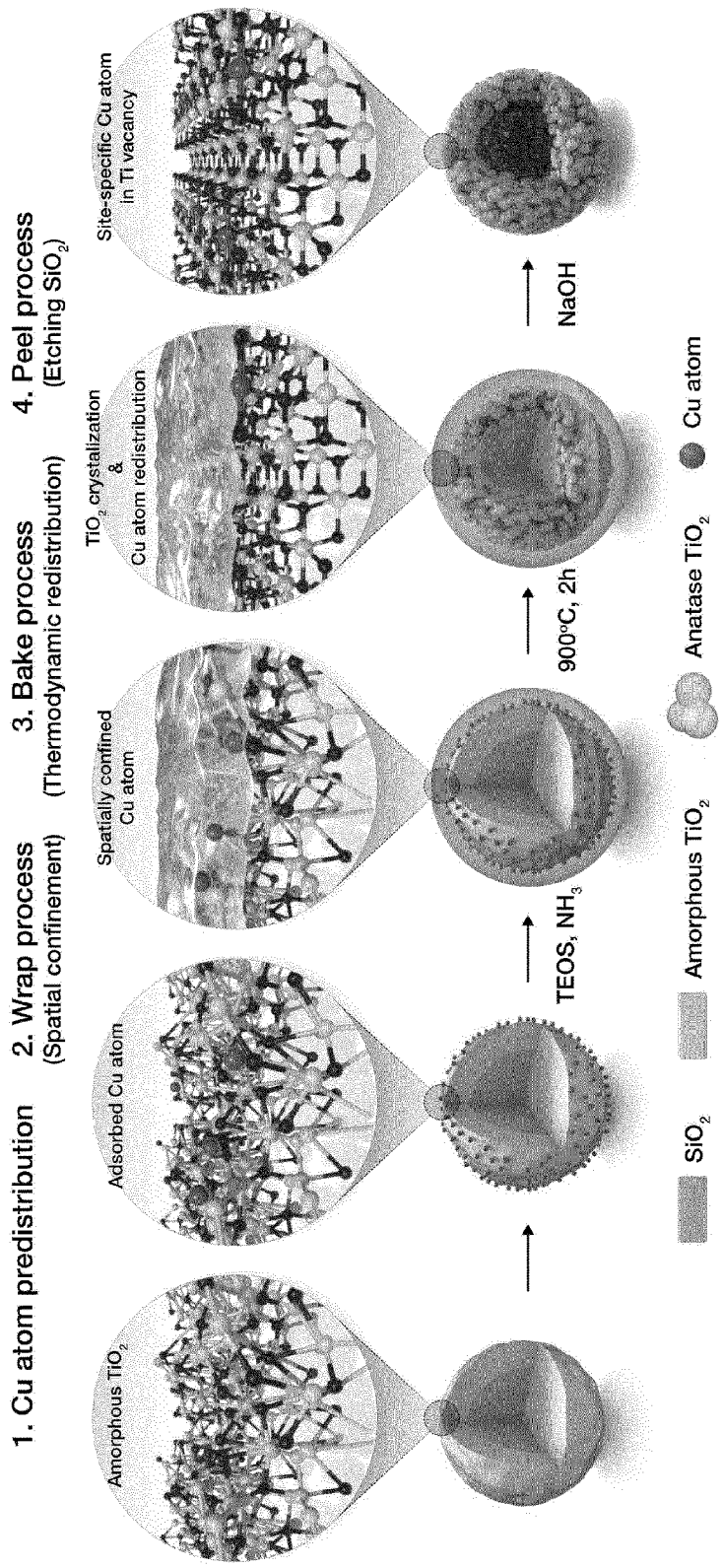
[도4]


TiO2 (Binding site) + Cu atom
Energy
1. Binding site preparation energy (EP)
2. Single atom binding energy (EB)
Pristine TiO2 + Cu atom
3. Atomic-catalyst formation energy (EF)
Cu/TiO2

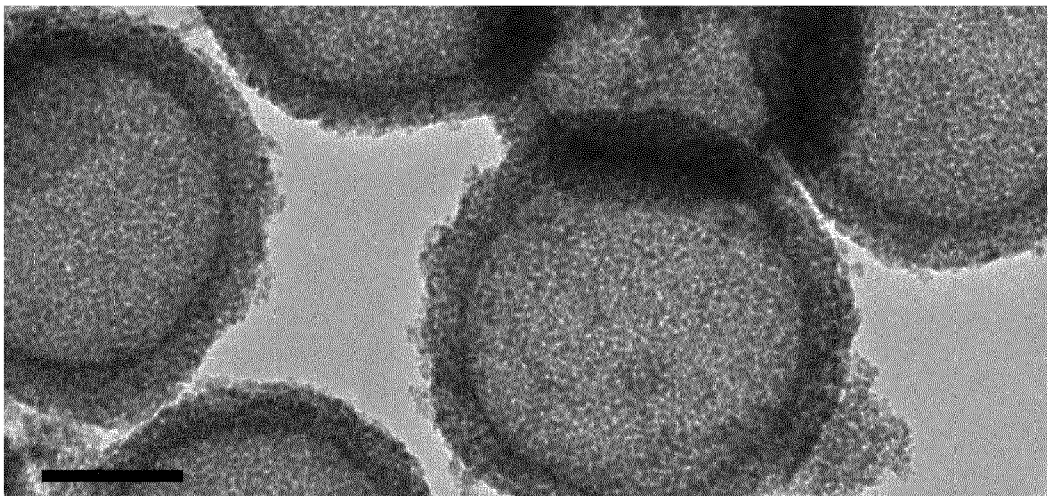
[도5]


Energy (eV)
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
EP
EF
EB
Binding site preparation energy (EP)
Single atom binding energy (EB)
Atomic catalyst formation energy (EF)
Ti vac
O vac
Atop Ti
Hollow
Bridge

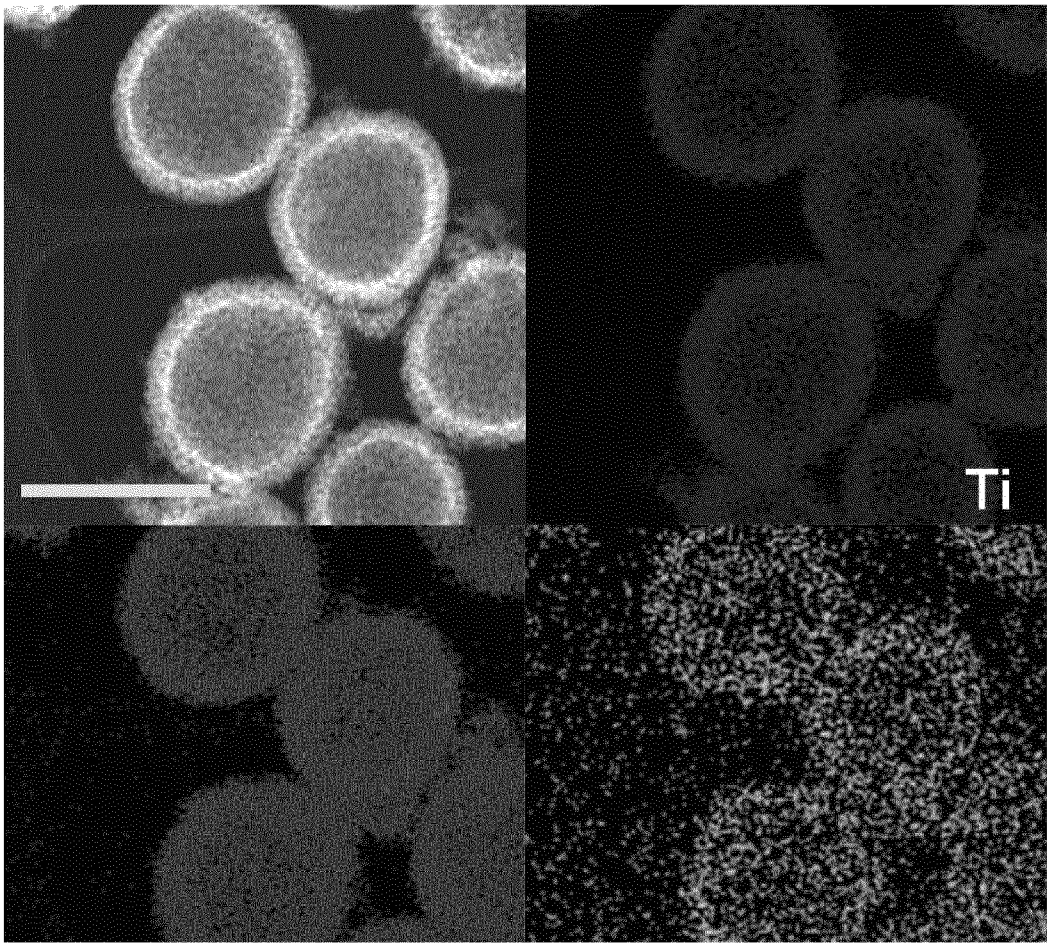
[도6]


1. Cu atom predistribution
2. Wrap process
(Spatial confinement)
3. Bake process
(Thermodynamic redistribution)
4. Peel process
(Etching SiO_2)
Amorphous TiO_2
Adsorbed Cu atom
Spatially confined Cu atom
TiO_2 crystalization & Cu atom redistribution
Site-specific Cu atom in Ti vacancy
TEOS, NH_3
900°C, 2h
NaOH
SiO_2
Amorphous TiO_2
Anatase TiO_2
Cu atom

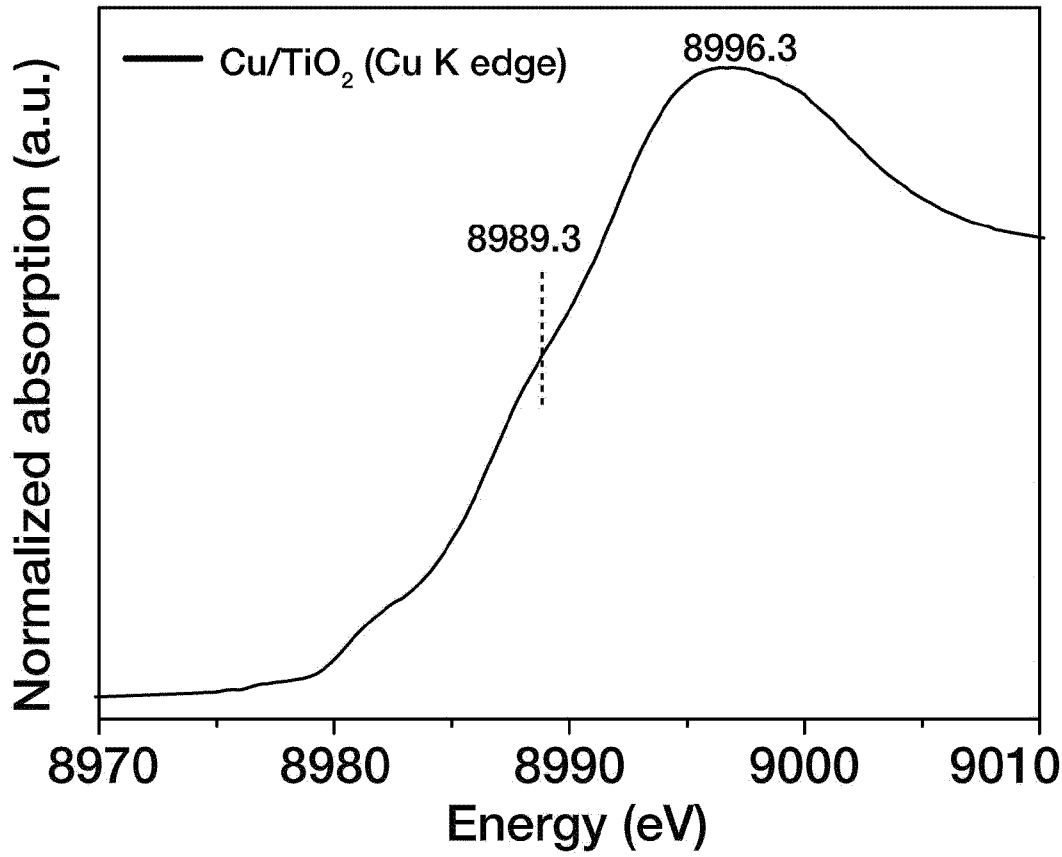
[도7]



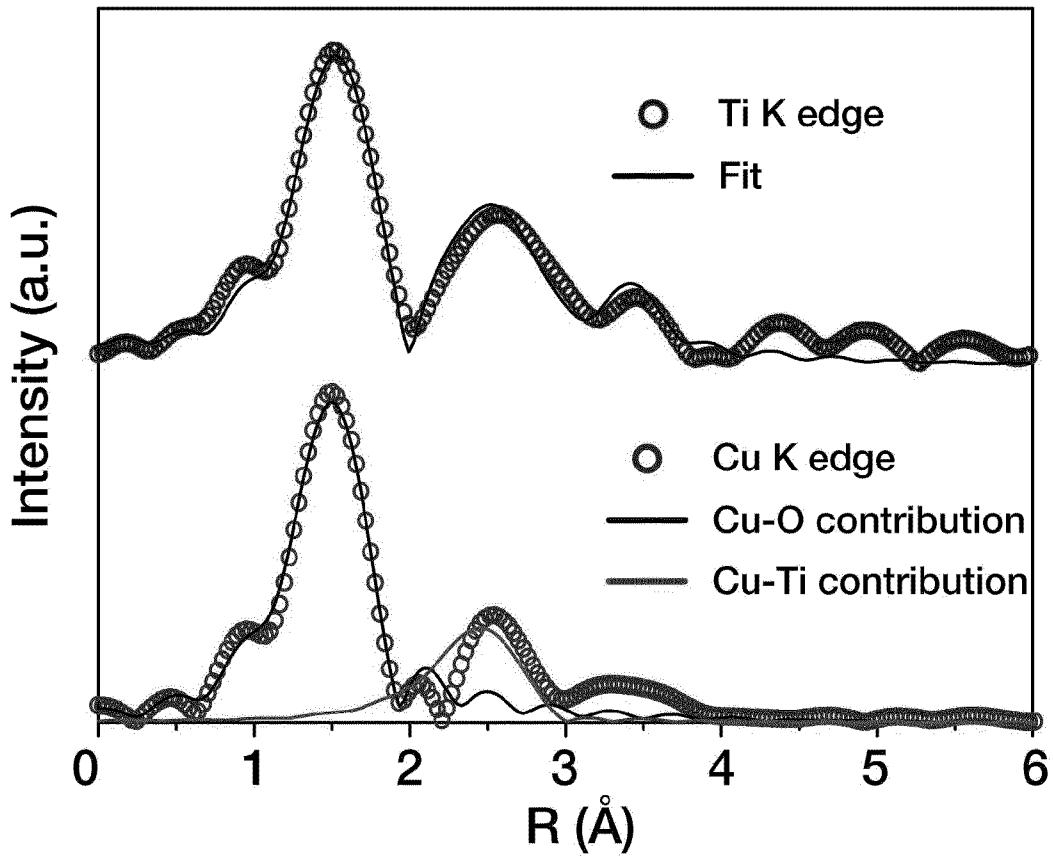
[도8]



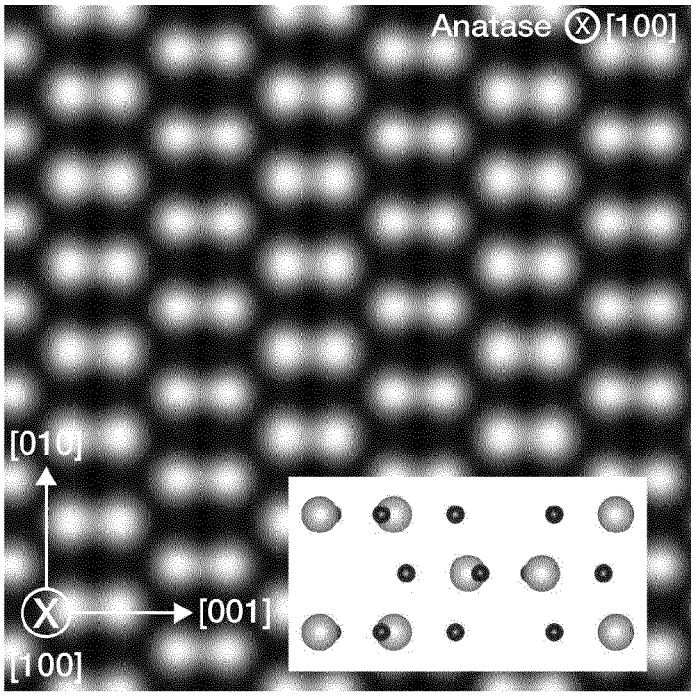
[도9]


Cu/TiO2 (Cu K edge)
8996.3
8989.3
Normalized absorption (a.u.)
8970
8980
8990
9000
9010
Energy (eV)

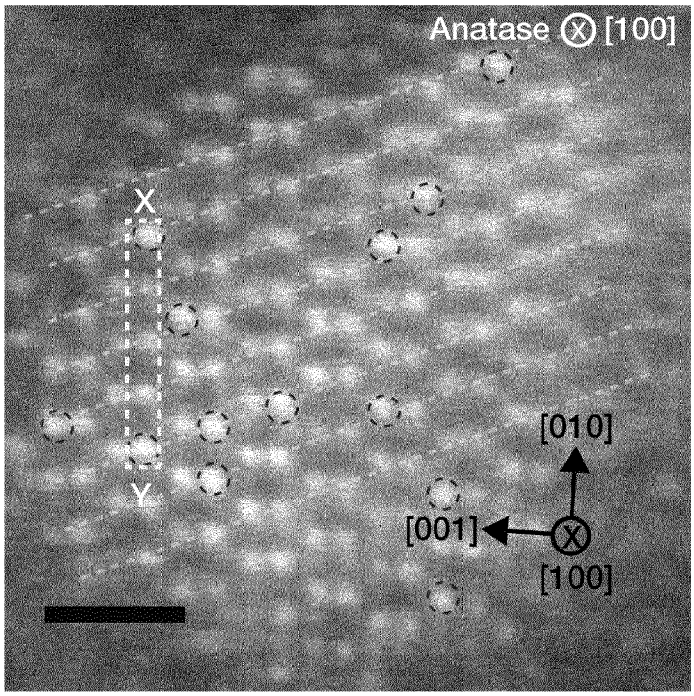
[도10]


Ti K edge
Fit
Cu K edge
Cu-O contribution
Cu-Ti contribution
Intensity (a.u.)
0
1
2
3
4
5
6
R (Å)

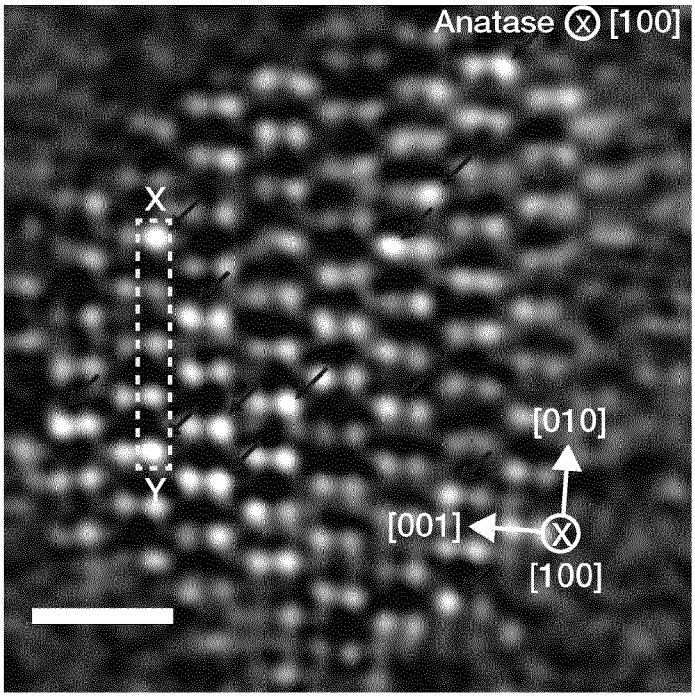
[도11]



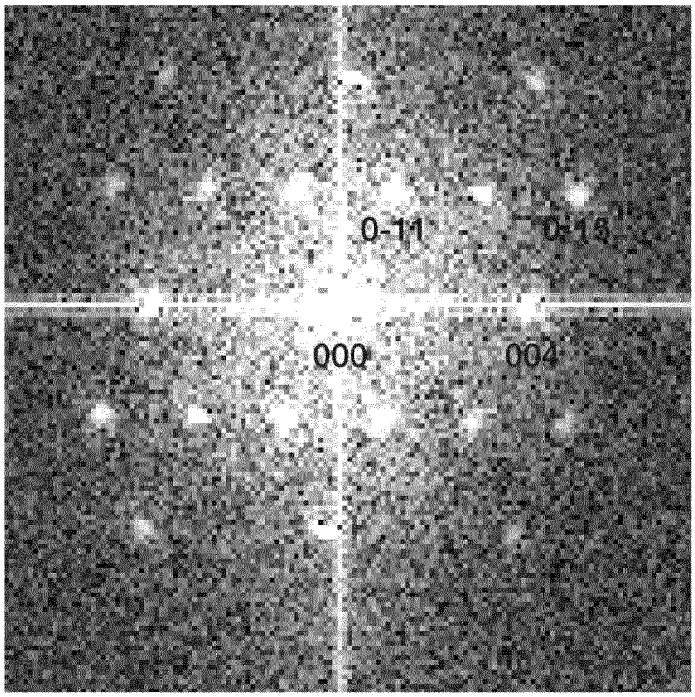
[도12]



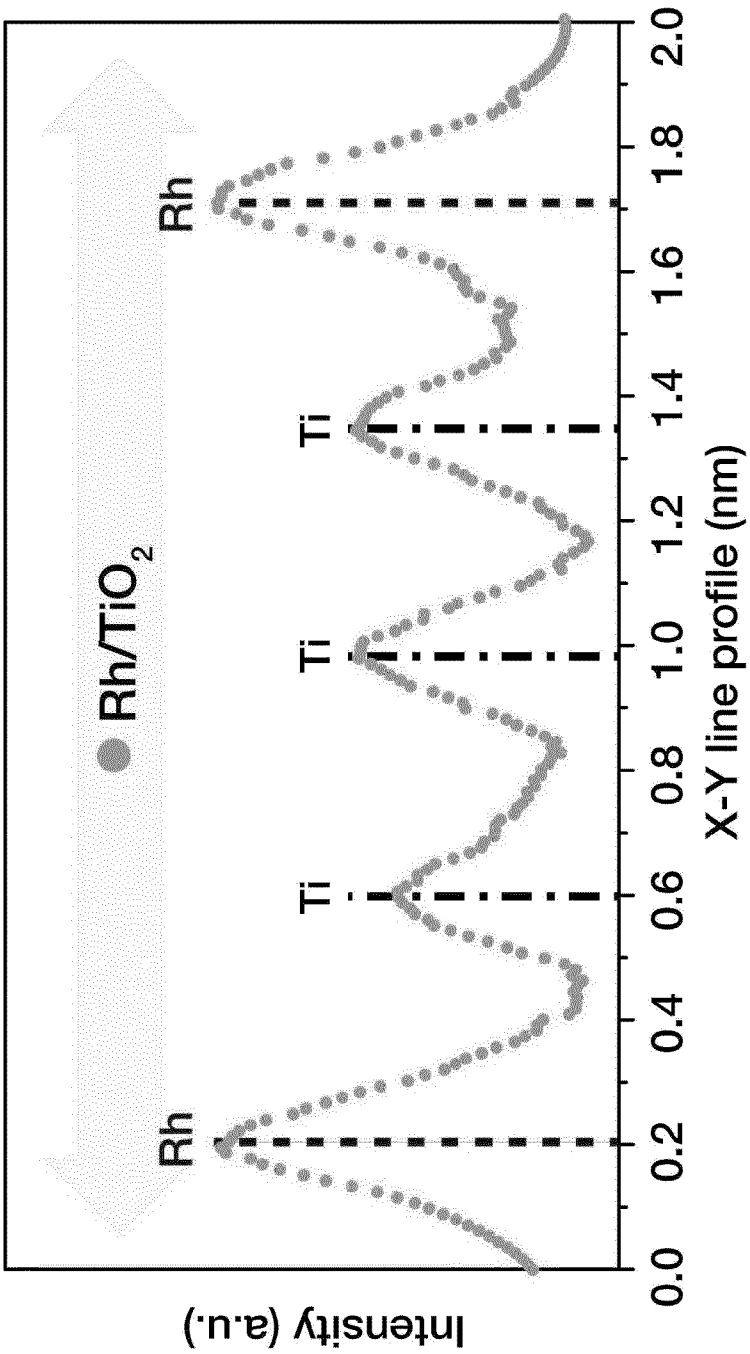
[도13]



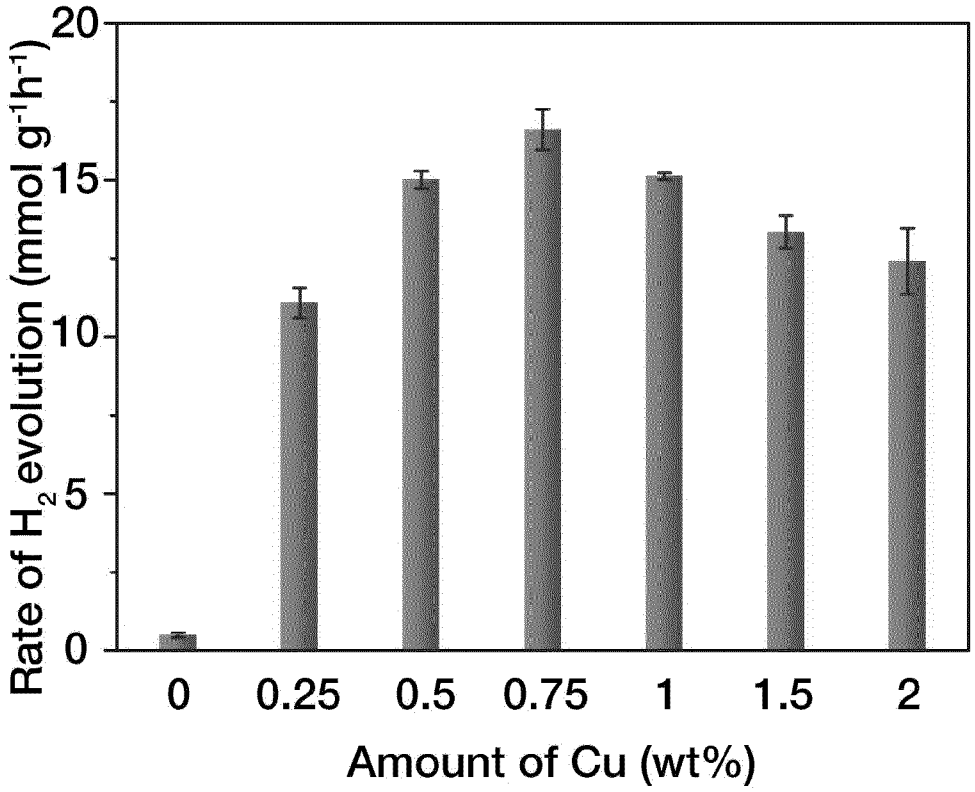
[도14]



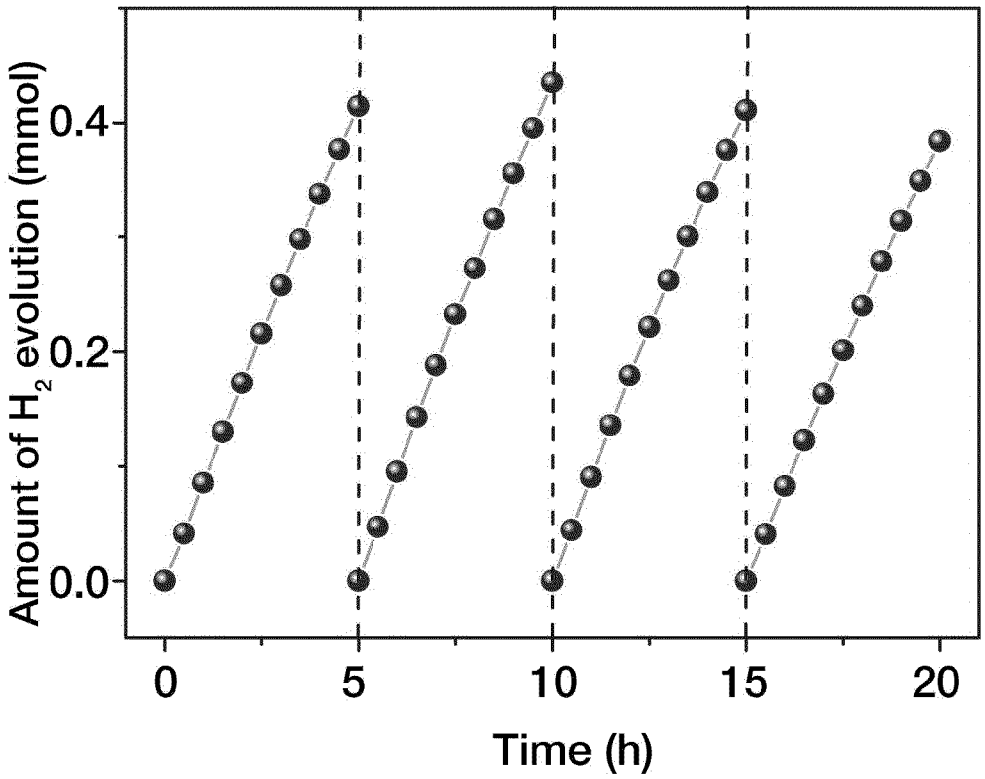
[도15]


Rh/TiO2
Rh
Ti
Ti
Ti
Rh
Intensity (a.u.)
X-Y line profile (nm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0

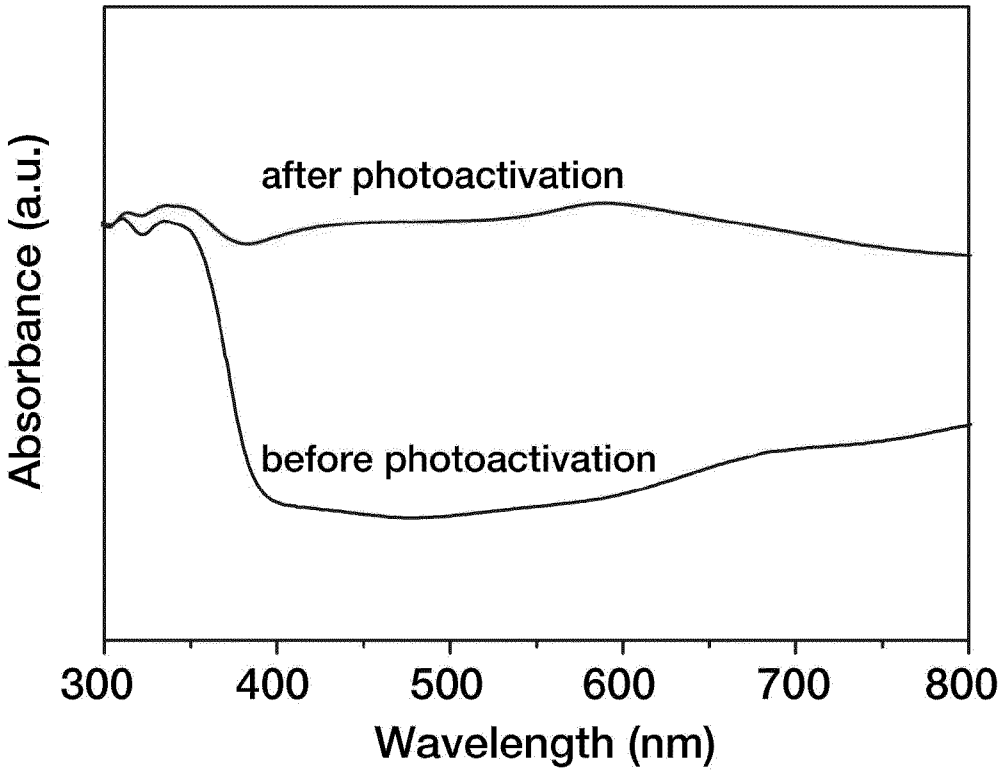
[도16]


Rate of H_2 evolution (mmol $g^{-1}h^{-1}$)
20
15
10
5
0
0
0.25
0.5
0.75
1
1.5
2
Amount of Cu (wt%)

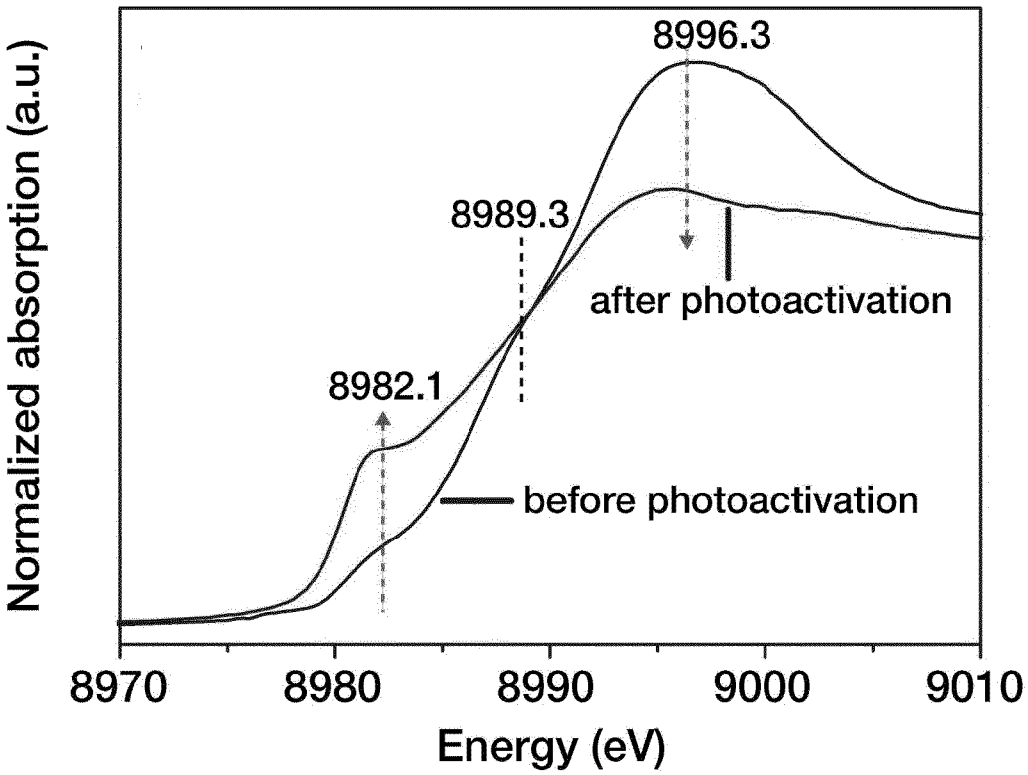
[도17]


Amount of H_2 evolution (mmol)
0.4
0.2
0.0
0
5
10
15
20
Time (h)

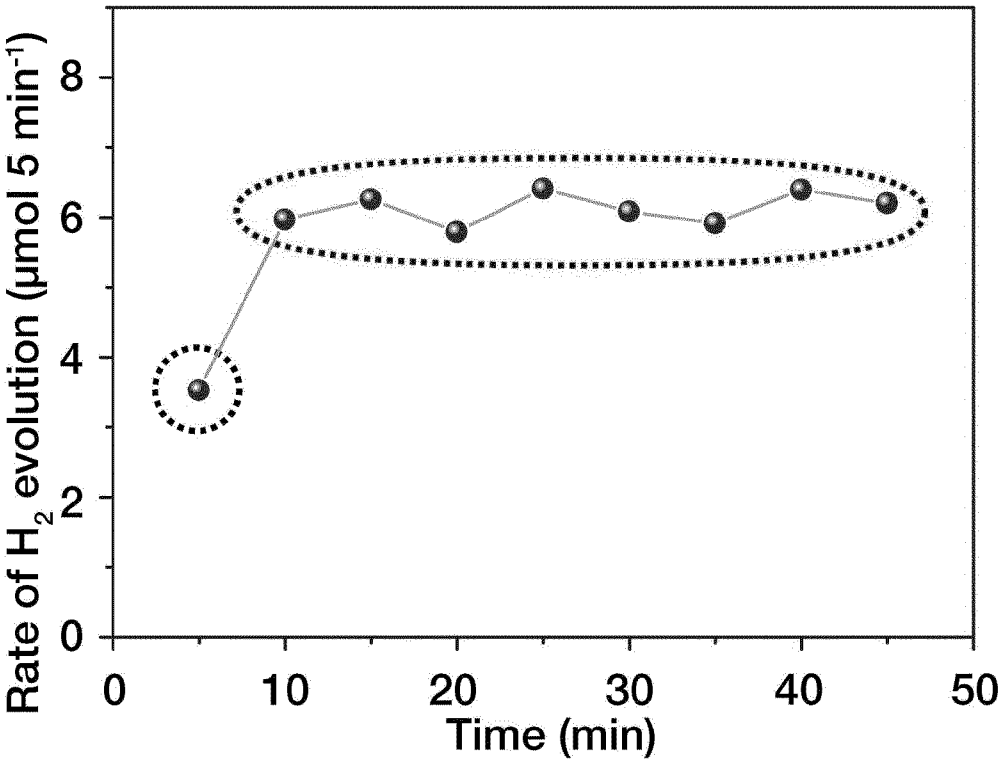
[도18]


after photoactivation
before photoactivation
Absorbance (a.u.)
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

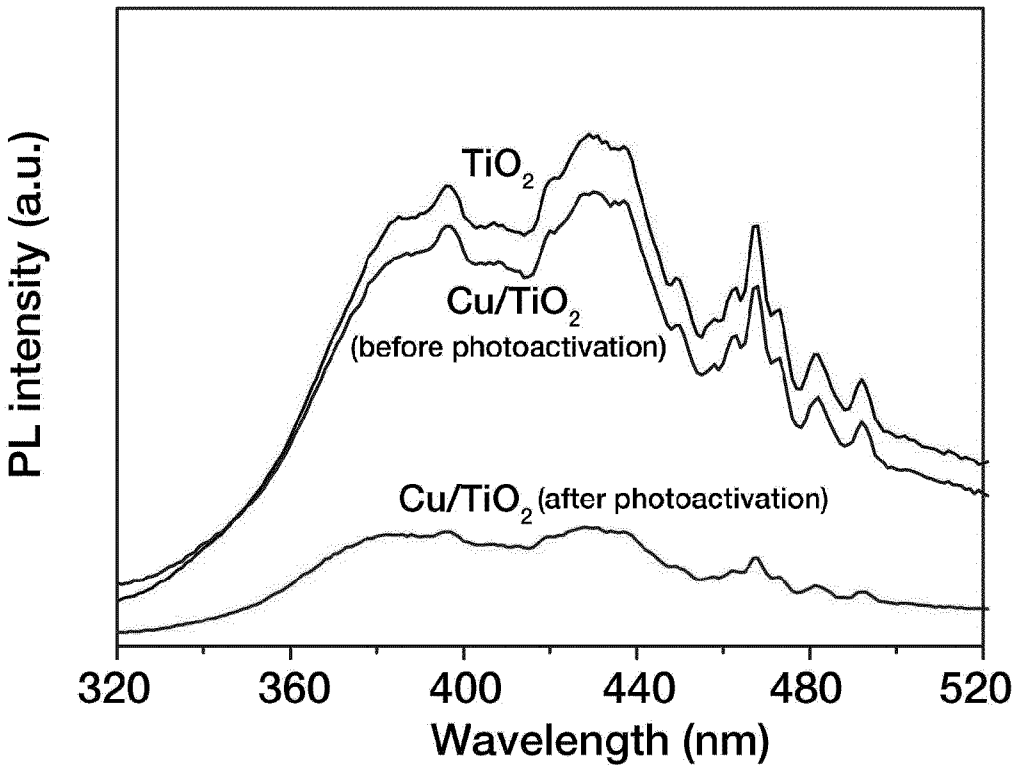
[도19]


8996.3
8989.3
after photoactivation
8982.1
before photoactivation
Normalized absorption (a.u.)
8970
8980
8990
9000
9010
Energy (eV)

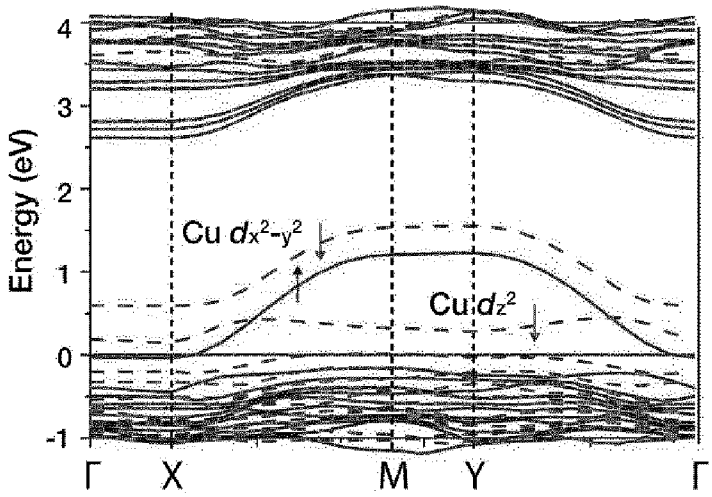
[도20]


Rate of H_2 evolution (μmol 5 min^{-1})
0
2
4
6
8
0
10
20
30
40
50
Time (min)

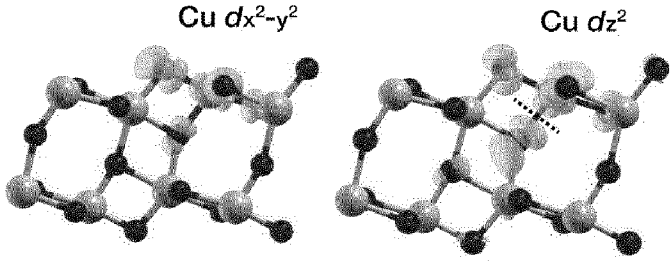
[도21]


PL intensity (a.u.)
TiO_2
Cu/TiO_2
(before photoactivation)
Cu/TiO_2 (after photoactivation)
320
360
400
440
480
520
Wavelength (nm)

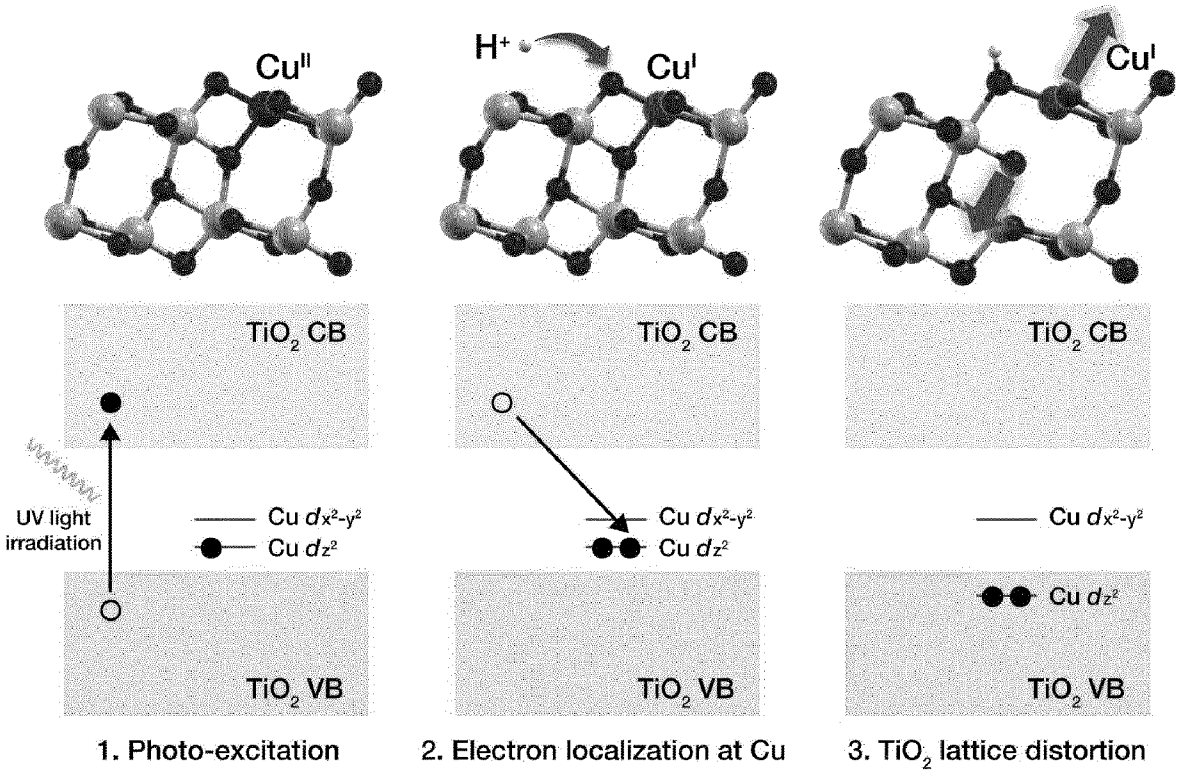
[도22]


Energy (eV)
4
3
2
1
0
-1
Cu $d_{x^2-y^2}$
Cu d_{z^2}
Γ
X
M
Y
Γ

[도23]


Cu $d_{x^2-y^2}$
Cu d_{z^2}

[도24]


Cu^{II}
H$^+$
Cu^I
Cu^I
TiO$_2$ CB
TiO$_2$ CB
TiO$_2$ CB
UV light irradiation
Cu $d_{x^2-y^2}$
Cu d_{z^2}
Cu $d_{x^2-y^2}$
Cu d_{z^2}
Cu $d_{x^2-y^2}$
Cu d_{z^2}
O
O
TiO$_2$ VB
TiO$_2$ VB
TiO$_2$ VB
1. Photo-excitation
2. Electron localization at Cu
3. TiO$_2$ lattice distortion

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/000124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J 35/00(2006.01)i, B01J 23/72(2006.01)i, B01J 23/745(2006.01)i, B01J 23/75(2006.01)i, B01J 23/755(2006.01)i, B01J 23/46(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 21/06(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 35/00; A61K 8/27; C09C 3/06; B01J 23/72; B01J 23/745; B01J 23/75; B01J 23/755; B01J 23/46; B01J 37/00; B01J 37/02; B01J 21/06

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: photocatalyst, silica, titanium dioxide, etching, hollow

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DERITA, Leo et al. Catalyst Architecture for Stable Single Atom Dispersion Enables Site-Specific Spectroscopic and Reactivity Measurements of CO Adsorbed to Pt Atoms, Oxidized Pt Clusters, and Metallic Pt Clusters on TiO2. J. Am. Chem. Soc. 13 September 2017, vol. 139, no. 40, pages 14150-14165 See abstract and pages 14152, 14161.	1-4,7
Y		5,6,9-16
A		8
Y	TAYADE, Rajesh J. et al. Transition Metal Ion Impregnated Mesoporous TiO2 for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water. Ind. Eng. Chem. Res. 2006, vol. 45, no. 15, pages 5231-5238 See abstract.	5,13
Y	LESHUK, Tim et al. Mesoporous Hollow Sphere Titanium Dioxide Photocatalysts through Hydrothermal Silica Etching. ACS Appl. Mater. Interfaces. 30 October 2012, vol. 4, no. 11, pages 6062-6070 See abstract, page 6063 and Scheme 1.	6,9-16
Y	PIAO, Yuanzhe et al. Wrap-bake-peel process for nanostructural transformation from β-FeOOH nanorods to biocompatible iron oxide nanocapsules. Nature Materials. 2008, vol. 7, pages 242-247 See page 243 and figure 1.	9-16

☒ 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	Date of mailing of the international search report
09 APRIL 2020 (09.04.2020)	**10 APRIL 2020 (10.04.2020)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/000124

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2017-0117773 A (PHIL-CHEM CO., LTD.) 24 October 2017 See the entire document.	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/000124

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0117773 A	24/10/2017	KR 10-1822557 B1	26/01/2018

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2020/000124

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 35/00(2006.01)i, B01J 23/72(2006.01)i, B01J 23/745(2006.01)i, B01J 23/75(2006.01)i, B01J 23/755(2006.01)i, B01J 23/46(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 21/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
B01J 35/00; A61K 8/27; C09C 3/06; B01J 23/72; B01J 23/745; B01J 23/75; B01J 23/755; B01J 23/46; B01J 37/00; B01J 37/02; B01J 21/06

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: 광촉매(photocatalyst), 실리카(silica), 이산화티타늄(titanium dioxide), 에칭(etching), 중공(hollow)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	DERITA, LEO 등, `Catalyst Architecture for Stable Single Atom Dispersion Enables Site-Specific Spectroscopic and Reactivity Measurements of CO Adsorbed to Pt Atoms, Oxidized Pt Clusters, and Metallic Pt Clusters on TiO2`, J. Am. Chem. Soc., 2017.09.13, 139권, 40호, 페이지 14150-14165 요약 및 페이지 14152, 14161 참조.	1-4,7
Y		5,6,9-16
A		8
Y	TAYADE, RAJESH J. 등, `Transition Metal Ion Impregnated Mesoporous TiO2 for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water`, Ind. Eng. Chem. Res., 2006년, 45권, 15호, 페이지 5231-5238 요약 참조.	5,13
Y	LESHUK, TIM 등, `Mesoporous Hollow Sphere Titanium Dioxide Photocatalysts through Hydrothermal Silica Etching`, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012.10.30, 4권, 11호, 페이지 6062-6070 요약, 페이지 6063 및 Scheme 1 참조.	6,9-16
Y	PIAO, YUANZHE 등. `Wrap-bake-peel process for nanostructural transformation from β-FeOOH nanorods to biocompatible iron oxide nanocapsules`, Nature Materials, 2008년, 7권, 페이지 242-247 페이지 243 및 Figure 1 참조.	9-16

☒ 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	국제조사보고서 발송일
2020년 04월 09일 (09.04.2020)	2020년 04월 10일 (10.04.2020)

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

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2020/000124

C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2017-0117773 A (주식회사 필켐) 2017.10.24 전체 문헌 참조.	1-16

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/000124

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0117773 A	2017/10/24	KR 10-1822557 B1	2018/01/26