

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7108677号

(P7108677)

(45)発行日 令和4年7月28日(2022.7.28)

(24)登録日 令和4年7月20日(2022.7.20)

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 J 27/25 (2006.01)

B 0 1 J

27/25

M

B 0 1 J 27/16 (2006.01)

B 0 1 J

27/16

M

B 0 1 J 27/053 (2006.01)

B 0 1 J

27/053

M

請求項の数 16 (全48頁)

(21)出願番号 特願2020-211724(P2020-211724)

(22)出願日 令和2年12月21日(2020.12.21)

(65)公開番号 特開2021-154273(P2021-154273
A)

(43)公開日 令和3年10月7日(2021.10.7)

審査請求日 令和2年12月21日(2020.12.21)

(31)優先権主張番号 10-2020-0036303

(32)優先日 令和2年3月25日(2020.3.25)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(31)優先権主張番号 10-2020-0036304

(32)優先日 令和2年3月25日(2020.3.25)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(31)優先権主張番号 10-2020-0057943

最終頁に続く

(73)特許権者 304039548

コリア・インスティテュート・オブ・サ

イエンス・アンド・テクノロジー

大韓民国, ソウル 136-791, ソ

ンブック・ク, ファランノ 14-ギル 5

(74)代理人 110000338

特許業務法人HARAKENZO WO

RLD PATENT & TRADEM

ARK

(72)発明者 キム, ジョン シク

大韓民国, 02792 ソウル, ソンブ

ック・ク, ファラン・ロ 14-ギル, 5

(72)発明者 ハ, ホン フィル

大韓民国, 02792 ソウル, ソンブ

ック・ク, ファラン・ロ 14-ギル, 5

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面に官能基を含有する金属酸化物を含むフェントン反応システム用触媒及びそれを用いたフェントン反応システム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面に NO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、または PO_4^{3-} 官能基を含む d^0 オービタル基盤または非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物触媒結晶粒子を少なくとも1種以上含む、フェントン反応システム用触媒。

【請求項2】

前記触媒結晶粒子は、多孔性構造である、請求項1に記載のフェントン反応システム用触媒。

【請求項3】

前記触媒結晶粒子は、直径が $0.1\text{ nm} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ である、請求項1に記載のフェントン反応システム用触媒。

【請求項4】

前記遷移金属酸化物触媒結晶粒子の金属は、周期律表上の3d-block金属(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、4d-block金属(Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd)、5d-block金属(La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg)、及び6d-block金属(Ac、Rf、Db、Sg、Bh、Hs、Mt、Ds、Rg、Cn)からなる群から選択された少なくとも何れか1つまたはその組み合わせである、請求項1に記載のフェントン反応システム用触媒。

【請求項5】

表面に NO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、または PO_4^{3-} 官能基を含む d^0 オービタル基盤または非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物からなる触媒結晶粒子を少なくとも 1 種以上含むフェントン反応システム用触媒と、

前記触媒が担持される担持体と、

前記担持体がコーティングされる基板と、

前記担持体と基板との間に介在されてコーティング接着力を増加させるバインダーと、を含む、フェントン反応システム用電極。

【請求項 6】

前記担持体は、炭素 (C)、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 及び SiO_2 のうち何れか 1 つである、請求項 5 に記載のフェントン反応システム用電極。

10

【請求項 7】

前記担持体 100 重量部に対して、前記触媒 0.01 ~ 50 重量部を含む、請求項 5 に記載のフェントン反応システム用電極。

【請求項 8】

前記バインダーは、不溶性高分子または無機系バインダーである、請求項 5 に記載のフェントン反応システム用電極。

【請求項 9】

請求項 5 に記載の電極と、

電解質水溶液と、

を含む、電気的フェントン反応システム。

20

【請求項 10】

前記電解質水溶液の pH は、3 ~ 10 であり、

電力が入力されて電気的フェントン反応が起こる、請求項 9 に記載の電気的フェントン反応システム。

【請求項 11】

電気的フェントン反応は、

(1) H_2O_2 の不均一分解反応によって $\cdot\text{OH}$ 種が形成される段階と、

(2) 前記機能化された NO_3^- 種が、前記 $\cdot\text{OH}$ 種によって $\text{NO}_3\cdot$ 種に切り替えられるか、または前記機能化された H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} 種が、前記 $\cdot\text{OH}$ 種によって $\text{H}_2\text{PO}_4\cdot$ / $\text{HPO}_4\cdot^-$ / $\text{PO}_4^{2\cdot-}$ 種に切り替えられる段階と、

30

(3) 前記 $\text{NO}_3\cdot$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4\cdot$ 、 $\text{HPO}_4\cdot^-$ 、または $\text{PO}_4^{2\cdot-}$ 種によって難分解性有機物が分解される段階と、

を含む、請求項 9 に記載の電気的フェントン反応システム。

【請求項 12】

d^0 オービタル基盤または非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物を製造する段階と、

前記遷移金属酸化物に硝酸化またはリン酸化処理して、表面に NO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、または PO_4^{3-} 官能基を含む遷移金属酸化物触媒を製造する段階と、を含む、フェントン反応システム用触媒の製造方法。

【請求項 13】

前記硝酸化処理は、 NO 及び O_2 を含む反応ガスによって行われ、前記リン酸化処理は、リン酸化前駆体を含む反応溶液によって行われる、請求項 12 に記載のフェントン反応システム用触媒の製造方法。

40

【請求項 14】

請求項 5 に記載の電極と、

過酸化水素供給部と、

電解質水溶液と、

を含む、非電気的フェントン反応システム。

【請求項 15】

前記電解質水溶液の pH は、5 ~ 10 であり、

前記過酸化水素供給部から $10^{-5} \sim 10^5 \text{ mol/L}$ の過酸化水素が供給されて非電気

50

的フェントン反応が起こる、請求項 14 に記載の非電氣的フェントン反応システム。

【請求項 16】

非電氣的フェントン反応は、

(1) H_2O_2 の不均一分解反応によって $\cdot OH$ 種が形成される段階と、

(2) 前記機能化された NO_3^- 種が、前記 $\cdot OH$ 種によって $NO_3\cdot$ 種に切り替えられるか、または前記機能化された $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ 種が、前記 $\cdot OH$ 種によって $H_2PO_4\cdot / HPO_4\cdot^- / PO_4^{2-\cdot}$ 種に切り替えられる段階と、

(3) 前記 $NO_3\cdot$ 、 $H_2PO_4\cdot$ 、 $HPO_4\cdot^-$ 、または $PO_4^{2-\cdot}$ 種によって難分解性有機物が分解される段階と、

を含む、請求項 14 に記載の非電氣的フェントン反応システム。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、難分解性有機物の効率的分解のために、表面が NO_3^- 、 SO_4^{2-} または $H_3-ZPO_4Z^-$ ($Z=1-3$) で機能化された遷移金属酸化物結晶粒子を少なくとも 1 種以上含むフェントン反応システム用触媒及びこのような触媒を用いるフェントン反応システムに関する。

【背景技術】

【0002】

最近、脚光を浴びている廃水処理技術の 1 つは、大きな標準酸化電位 (standard oxidation potential) を有するラジカル酸化剤 (radical、例えば、 $\cdot OH$ または $SO_4\cdot^-$) を廃水内に生成 / 繁盛させて、水に含まれた難分解性または毒性を有する有機物質を酸化分解する促進酸化処理工程 (advanced oxidation process、AOP) である。代表的な AOP の 1 つは、下水 / 廃水処理場に小型化・商用化されている単一触媒工程であって、触媒がコーティングされていないアノード (anode) と触媒がコーティングされたカソード (cathode) との間に電圧をかけて、難分解性有機物質を酸化分解させる電氣的フェントン (electro-Fenton) 反応工程である。これは、3 種の主要な長所を提供する。例えば、1) カソードで起こる酸素還元によって豊かな量の過酸化水素 (H_2O_2) 供給 ($2H^+ + O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O_2$) が可能な点、2) カソードにコーティングされた非 d⁰ オービタル基盤の遷移金属酸化物触媒表面の酸化が 2 種以下の金属種 ($M^{\delta+}$ 、 M : 金属; $\delta=2$) による過酸化水素の不均一触媒現象 (heterogeneous catalysis) または均一触媒現象 (homogeneous catalysis) による分解反応 ($M^{\delta+} + H_2O_2 \rightarrow M^{(\delta+1)+} + OH^- + \cdot OH$) によって相当量の $\cdot OH$ 供給が可能な点、3) 前述した過酸化水素触媒分解反応の結果、形成される $M^{(\delta+1)+}$ が反応溶液内部の豊かな電子 (e^-) によって $M^{\delta+}$ に還元 (e^- reduction: $M^{(\delta+1)+} + e^- \rightarrow M^{\delta+}$) されて過酸化水素触媒分解反応にリサイクルが可能な点として要約される。

20

30

【0003】

重要にも、電氣的フェントン反応工程のカソードに d⁰ オービタル基盤の遷移金属酸化物 (例えば、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 または Ta_2O_5) をコーティングし、これらの表面に内在された Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 種を過酸化水素触媒分解反応のための活性表面種として使用した例は全くない。 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 種は、前記 $M^{\delta+}$ 種に比べて、過酸化水素触媒分解反応に後述する 2 種の長所を提供することができる。例えば、1) 新たな過酸化水素触媒分解反応式 ($H_2O_2 \rightarrow 2\cdot OH$) に基づいて $\cdot OH$ の生産性 / 生成量が 2 倍に増加することができるという点、2) 過酸化水素触媒分解反応以後にも、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} の酸化状態 (oxidation state) が変わらないので、過酸化水素分解反応を持続的に起こせるための還元 (e^- reduction) が不要であるという点として要約される。

40

【0004】

50

前記 $M^{\delta+}$ 活性種（非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物）または Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} などの活性種（ d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物）によって $\cdot OH$ を生成する電気的フェントン反応工程の場合、前述した長所にも拘らず、次に提示された短所は、電気的フェントン反応工程の廃水処理のための大型化・商用化を制限する。第 1 に、カソードにコーティングされた触媒表面に存在する制限された量の遷移金属表面種（ $M^{\delta+}$ 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} または Ta^{5+} ）は、制限された量の $\cdot OH$ を発生させ、これは、 $\cdot OH$ による難分解性有機物分解速度を遅くする。第 2 に、比較的苛酷な条件下で行われる電気的フェントン反応工程は、カソードにコーティングされた触媒表面に存在する金属種の持続的であり、深刻な剥離（leaching）を引き起こし、これは、コーティングされた触媒の使用回数を制限し、有機物分解能の減少を起こす。第 3 に、電気的フェントン反応工程に適用される $\cdot OH$ の場合、比較的寿命が短いので、有機物分解効率が低下し、 $\cdot OH$ の効率的な生産のための制限された範囲の pH を要求する問題点を有する。

10

【0005】

さらに他の AOP の 1 つは、非電気的フェントン工程であって、支持体にコーティングされた触媒にラジカル前駆体（例えば、 H_2O_2 、 $Na_2S_2O_8$ 、 $KHSO_5$ など）を供給すれば、ラジカル前駆体が触媒反応（catalysis）によって $\cdot OH$ 、 $SO_4 \cdot^-$ などのラジカルに変換され、該変換されたラジカルが難分解性有機物質を酸化分解することの特徴とする。具体的に、非電気的フェントン工程の主要な 3 種の特徴は、次の通りである。1）有機物の分解のためにラジカル前駆体を供給しなければならないという点、2）支持体にコーティングされた触媒表面の酸化が 2 種以下の金属種（ $M^{\delta+}$ 、 $M: metal; \delta = 2$ ）による $H_2O_2 / S_2O_8^{2-} / HSO_5^-$ の不均一触媒現象または均一触媒現象に基づいた割れ反応（catalytic scission）によって $\cdot OH$ 及び $SO_4 \cdot^-$ の生成が可能な点（反応式 a 及び反応式 b）、3）前述した割れ反応の結果、形成される $M(\delta+1)^+$ が反応溶液内部の電子によって $M^{\delta+}$ に還元されて割れ反応にリサイクルが可能な点として要約される。

20

反応式（a）： $S_2O_8^{2-} + M^{\delta+} \rightarrow SO_4 \cdot^- + SO_4^{2-} + M(\delta+1)^+$

反応式（b）： $HSO_5^- + M^{\delta+} \rightarrow SO_4 \cdot^- + OH^- + M(\delta+1)^+$

【0006】

前記長所にも拘らず、次に提示された短所は、ラジカルを生成させる触媒を利用した廃水処理の大型化・商用化を制限する。第 1 に、支持体にコーティングされた触媒表面に存在するルイス酸（Lewis acid）の特性を有する $M^{\delta+}$ 種は、ルイス酸の強度がラジカル前駆体（ $H_2O_2 / S_2O_8^{2-} / HSO_5^-$ ）を容易に吸着する程度に大きくなければ、単位時間当たり起こりうるラジカル割れ反応の頻度が減る問題点を引き起こす。これは、ラジカル割れ反応の結果、形成される $M(\delta+1)^+$ 種が電子（ e^- ）によって $M^{\delta+}$ 種に持続的に回復されるにも拘らず、制限された量の $\cdot OH$ を発生させ、 $\cdot OH$ による難分解性有機物分解速度を遅くする。第 2 に、比較的苛酷な条件下で行われる非電気的フェントン反応工程は、支持体にコーティングされた触媒表面に存在する $M^{\delta+}$ 種の持続的であり、深刻な剥離を引き起こし、これは、コーティングされた触媒の使用回数を制限し、有機物分解能の減少を起こす。第 3 に、非電気的フェントン工程に適用される $\cdot OH$ の場合、比較的寿命が短いので、有機物分解効率が低下し、 $\cdot OH$ の効率的な生産のための制限された範囲の pH を要求する問題点を有する。

30

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、前記問題点を含んだ多様な問題点を解決するためのものであって、 $\cdot OH$ に比べて、1）より長い寿命（half-life）、2）より広い pH 範囲、3）類似した酸化力（standard oxidation potential）を有する $NO_3 \cdot$ 、 $SO_4 \cdot^-$ 、 $H_2PO_4 \cdot$ 、 $HPO_4 \cdot^-$ 、または PO_4^{2-} 表面種を d^0 オービタル基盤または非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物触媒表面に分散させて、不均一触媒現象に基づいて難分解性有機物を分解することを目的とする。

50

【0008】

また、本発明は、持続的な・OH生成を誘導するが、既存の電気的フェントン工程の短所として提示された、1) 遅い難分解性有機物分解の反応速度、2) 深刻な反応活性点剥離、3) 制限された触媒寿命などの問題を解決することができる電気的フェントン反応システム用触媒、それを含む電極及びそれを用いた電気的フェントン反応システムを提供することを目的とする。

【0009】

また、本発明は、既存の非電気的フェントン工程の短所として提示された、1) 遅い難分解性有機物分解の反応速度、2) 低い難分解性有機物分解効率、3) 深刻な反応活性点剥離($M^{\delta+}$)、4) 制限された触媒寿命などを解決することができる難分解性有機物分解反応システム用触媒及びそれを用いた難分解性有機物分解反応システムを提供することを目的とする。

10

【0010】

しかし、このような課題は、例示的なものであって、これにより、本発明の範囲が限定されるものではない。

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記課題を解決するための本発明の一観点によれば、表面に NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、または PO_4^{3-} 官能基を含む d^0 オービタル基盤または非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物触媒結晶粒子を少なくとも1種以上含む電気的フェントン反応システム用触媒が提供される。

20

【0012】

本発明の一実施例によれば、前記触媒結晶粒子は、多孔性構造である。

【0013】

本発明の一実施例によれば、前記触媒結晶粒子は、直径が $0.1\text{ nm} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0014】

本発明の一実施例によれば、前記遷移金属酸化物触媒結晶粒子の金属は、周期律表上の3d-block金属(Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn)、4d-block金属(Y 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Tc 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag 、 Cd)、5d-block金属(La 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Re 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Au 、 Hg)、及び6d-block金属(Ac 、 Rf 、 Db 、 Sg 、 Bh 、 Hs 、 Mt 、 Ds 、 Rg 、 Cn)からなる群から選択された少なくとも何れか1つまたはその組み合わせである。

30

【0015】

前記課題を解決するための本発明の一観点によれば、前記電気的フェントン反応システム用触媒；前記触媒が担持される担持体；前記担持体がコーティングされる基板；及び前記担持体と基板との間に介在されてコーティング接着力を増加させるバインダー；を含む電気的フェントン反応システム用電極が提供される。

【0016】

本発明の一実施例によれば、前記担持体は、炭素(C)、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 及び SiO_2 のうち何れか1つである。

40

本発明の一実施例によれば、前記担持体100重量部に対して、前記触媒 $0.01 \sim 50$ 重量部を含むうる。

【0017】

本発明の一実施例によれば、前記バインダーは、不溶性高分子または無機系バインダーである。

【0018】

前記課題を解決するための本発明の一観点によれば、前記電極及び電解質水溶液を含む電気的フェントン反応システムが提供される。

【0019】

本発明の一実施例によれば、前記電解質水溶液の pH は、 $3 \sim 10$ であり、 $2W$ 以下の電

50

力が入力されて電氣的フェントン反応が起こりうる。

【0020】

本発明の一実施例によれば、前記電氣的フェントン反応は、(1) H_2O_2 の不均一分解反応のうち、1つの経路に基づいて・OH種が形成される段階；(2)(i)前記機能化された SO_4^{2-} 種が、前記・OH種によって $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 種に切り替えられる段階、(ii)前記機能化された NO_3^- 種が、前記・OH種によって $\text{NO}_3^{\cdot}$ 種に切り替えられる段階、または(iii)前記機能化された $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 種が、前記・OH種によって $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}/\text{HPO}_4^{\cdot-}/\text{PO}_4^{2\cdot-}$ 種に切り替えられる段階；及び(3)前記 $\text{NO}_3^{\cdot}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$ 、 $\text{HPO}_4^{\cdot-}$ 、または $\text{PO}_4^{2\cdot-}$ 種によって難分解性有機物が分解される段階；を含みうる。

10

【0021】

前記課題を解決するための本発明の一観点によれば、 d^0 オービタル基盤または非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物を製造する段階；及び前記遷移金属酸化物に硝酸化、硫酸化またはリン酸化処理して、表面に NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、または PO_4^{3-} 官能基を含む遷移金属酸化物触媒を製造する段階；を含む電氣的フェントン反応システム用触媒の製造方法が提供される。

【0022】

本発明の一実施例によれば、前記硝酸化処理は、 NO 及び O_2 を含む反応ガスによって行われる。

【0023】

本発明の一実施例によれば、前記硫酸化処理は、 SO_2 及び O_2 を含む反応ガスによって行われる。

20

【0024】

本発明の一実施例によれば、前記リン酸化処理は、リン酸化前駆体を含む反応溶液によって行われる。

【0025】

前記課題を解決するための本発明の一観点によれば、表面に NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、または PO_4^{3-} 官能基を含む d^0 オービタルまたは非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物触媒結晶粒子を少なくとも1種以上含む非電氣的フェントン反応システム用触媒が提供される。

30

【0026】

本発明の一実施例によれば、前記触媒結晶粒子は、多孔性構造である。

【0027】

本発明の一実施例によれば、前記触媒結晶粒子は、直径が $0.1\text{ nm} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0028】

本発明の一実施例によれば、前記遷移金属酸化物触媒結晶粒子の金属は、周期律表上の3d-block金属(Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn)、4d-block金属(Y 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Tc 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag 、 Cd)、5d-block金属(La 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Re 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Au 、 Hg)、及び6d-block金属(Ac 、 Rf 、 Db 、 Sg 、 Bh 、 Hs 、 Mt 、 Ds 、 Rg 、 Cn)からなる群から選択された少なくとも何れか1つまたはその組み合わせである。

40

【0029】

前記課題を解決するための本発明の一観点によれば、表面に NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、または PO_4^{3-} 官能基を含む d^0 オービタル基盤または非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物からなる触媒結晶粒子を少なくとも1種以上含む非電氣的フェントン反応システム用触媒が提供される。

【0030】

前記課題を解決するための本発明の一観点によれば、前記触媒が担持される担持体；前記担持体がコーティングされる支持体；及び前記担持体と支持体との間に介在されてコーティング接着力を増加させるバインダー；を含む非電氣的フェントン反応システム用触媒構

50

造体が提供される。

【0031】

本発明の一実施例によれば、前記触媒結晶粒子は、多孔性構造である。

【0032】

本発明の一実施例によれば、前記触媒結晶粒子は、直径が $0.1\text{ nm} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0033】

本発明の一実施例によれば、前記触媒結晶粒子の金属は、周期律表上の3d-block金属(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、4d-block金属(Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd)、5d-block金属(La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg)、及び6d-block金属(Ac、Rf、Db、Sg、Bh、Hs、Mt、Ds、Rg、Cn)からなる群から選択された少なくとも何れか1つまたはその組み合わせである。

10

【0034】

本発明の一実施例によれば、前記担持体は、炭素(C)、 Al_2O_3 、MgO、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 及び SiO_2 のうち何れか1つである。

【0035】

本発明の一実施例によれば、前記担持体100重量部に対して、前記触媒 $0.01 \sim 50$ 重量部を含みうる。

【0036】

本発明の一実施例によれば、前記バインダーは、不溶性高分子または無機系バインダーである。

20

【0037】

前記課題を解決するための本発明の一観点によれば、前記触媒構造体；過酸化水素供給部；及び電解質水溶液；を含む非電気的フェントン反応システムが提供される。

【0038】

本発明の一実施例によれば、前記電解質水溶液のpHは、 $5 \sim 10$ であり、前記過酸化水素供給部から $10^{-5} \sim 10^5\text{ mol/L}$ の過酸化水素が供給されて非電気的フェントン反応が起こりうる。

【0039】

本発明の一実施例によれば、非電気的フェントン反応は、 H_2O_2 の不均一分解反応によって $\cdot\text{OH}$ 種が形成される段階；前記機能化された SO_4^{2-} 種が、前記 $\cdot\text{OH}$ 種によって $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 種に切り替えられるか、前記機能化された NO_3^- 種が、前記 $\cdot\text{OH}$ 種によって $\text{NO}_3^{\cdot}$ 種に切り替えられるか、または前記機能化された $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 種が、前記 $\cdot\text{OH}$ 種によって $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}/\text{HPO}_4^{\cdot-}/\text{PO}_4^{2\cdot-}$ 種に切り替えられる段階；及び前記 $\text{NO}_3^{\cdot}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$ 、 $\text{HPO}_4^{\cdot-}$ 、または $\text{PO}_4^{2\cdot-}$ 種によって難分解性有機物が分解される段階；を含みうる。

30

【0040】

前記課題を解決するための本発明の一観点によれば、 d^0 オービタル基盤または非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物を製造する段階；及び前記遷移金属酸化物に硝酸化、硫酸化またはリン酸化処理して、表面に NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、または PO_4^{3-} 官能基を含む遷移金属酸化物触媒を製造する段階；を含む非電気的フェントン反応システム用触媒の製造方法が提供される。

40

【0041】

本発明の一実施例によれば、前記硝酸化処理は、NO及び O_2 を含む反応ガスによって行われる。

【0042】

本発明の一実施例によれば、前記硫酸化処理は、 SO_2 及び O_2 を含む反応ガスによって行われる。

【0043】

本発明の一実施例によれば、前記リン酸化処理は、リン酸化前駆体を含む反応溶液によっ

50

て行われる。

【発明の効果】

【0044】

前記のようになされた本発明の一実施例によれば、触媒表面の NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、または PO_4^{3-} 官能基が $\cdot\text{OH}$ と反応して、1) $\cdot\text{OH}$ に比べて、より長い寿命と類似した酸化力とを有し、2) より広いpH条件で駆動することができる $\text{NO}_3^\cdot$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$ 、 $\text{HPO}_4^{\cdot-}$ 、または $\text{PO}_4^{2\cdot-}$ 官能基(表面種)に変換されて難分解性有機物分解の反応速度を向上させうる。

【0045】

また、本発明の一実施例によれば、難分解性有機物質の分解途中で起こる結晶粒子の剥離現象を減少させ、難分解性有機物の分解時に、数回の触媒使用にも性能が保持され、触媒寿命を向上させうる。もちろん、このような効果によって、本発明の範囲が限定されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】本発明の実施例による触媒結晶粒子の走査電子顕微鏡(scanning electron microscopy、SEM)の写真である。

【図2】本発明の実施例による触媒結晶粒子の走査電子顕微鏡(scanning electron microscopy、SEM)の写真である。

【図3】本発明の実施例による触媒結晶粒子の走査電子顕微鏡(scanning electron microscopy、SEM)の写真である。

【図4】本発明の実施例による触媒結晶粒子の走査電子顕微鏡(scanning electron microscopy、SEM)の写真である。

【図5】本発明の実施例による触媒結晶粒子の走査電子顕微鏡(scanning electron microscopy、SEM)の写真である。

【図6】本発明の実施例による触媒結晶粒子の走査電子顕微鏡(scanning electron microscopy、SEM)の写真である。

【図7】本発明の一実施例による触媒を含む電気的フェントン反応システムを示す概略図である。

【図8】本発明の一実施例による触媒を含む電気的フェントン反応システムを示す概略図である。

【図9】本発明の実施例による触媒のX線回折分析パターン(XRD pattern)を示すグラフである。

【図10】本発明の実施例による触媒のX線回折分析パターン(XRD pattern)を示すグラフである。

【図11】本発明の実施例による触媒のX線回折分析パターン(XRD pattern)を示すグラフである。

【図12】本発明の実施例による遷移金属酸化物結晶粒子のX線回折分析パターンを示すグラフである。

【図13】本発明の実施例による NO_3^- で機能化された遷移金属酸化物結晶粒子のX線回折分析パターンを示すグラフである。

【図14】本発明の実施例による遷移金属酸化物結晶粒子の二酸化炭素等温吸着線及び二酸化炭素と表面金属種($\text{M}^{\delta+}$)との間の結合エネルギー($-Q_{ST}$)を示すグラフである。

【図15】本発明の実施例による遷移金属酸化物結晶粒子のin situ DRIFT(diffuse reflectance infrared fourier transform)分光法(spectroscopy)を示すグラフである。

【図16】本発明の実施例による触媒のN 1s、S 2p、P 2p領域でのXPS結果を示すグラフである。

【図17】本発明の実施例による SO_4^{2-} で機能化された遷移金属酸化物結晶粒子のX

10

20

30

40

50

線回折分析パターンを示すグラフである。

【図 18】本発明の実施例による触媒の X 線回折分析パターンを示すグラフである。

【図 19】本発明の実施例による触媒表面の *in situ* DRIFT 分光法の結果を示すグラフである。

【図 20】本発明の実施例による触媒の O 1s 領域での XPS 結果を示すグラフである。

【図 21】本発明の実施例による触媒の S 2p 領域での XPS 結果を示すグラフである。

【図 22】本発明の実施例による触媒を使用した過酸化水素 (H_2O_2) 分解反応の実験の結果を示すグラフである。

【図 23】本発明の実施例による遷移金属酸化物結晶粒子を使用した過酸化水素 (H_2O_2) 及びフェノール分解反応の実験の結果を示すグラフである。

10

【図 24】本発明の実施例による触媒を使用した電気的フェントンフェノール分解反応の実験の結果を示すグラフである。

【図 25】本発明の実施例による触媒を使用した電気的フェントンアニリン分解反応の実験の結果を示すグラフである。

【図 26】本発明の実施例による触媒を使用した電気的フェントンフェノール分解反応の実験の結果を示すグラフである。

【図 27】本発明の実施例による触媒を使用した電気的フェントンフェノール分解反応の実験の結果を示すグラフである。

【図 28】本発明の実施例による遷移金属酸化物結晶粒子を使用したフェノール分解反応において、ラジカル ($\cdot OH$ または $NO_3\cdot$) の除去剤 (scavenging agent) 存在下の実験の結果を示すグラフである。

20

【図 29】本発明の実施例による触媒を使用した電気的フェントンフェノール分解反応の実験の結果を示すグラフである。

【図 30】本発明の実施例による触媒を使用した場合、経時的に分解されるフェノールの転換率を示すグラフである。

【図 31】本発明の実施例による遷移金属酸化物結晶粒子触媒の反応時間によって分解されるフェノールの転換率を示すグラフである。

【図 32】本発明の実施例による触媒を使用した場合、経時的に分解されるフェノールの転換率を示すグラフである。

【図 33】本発明の実施例による触媒の電子常磁性共鳴 (EPR: electron paramagnetic resonance) 分光法の分析結果を示すグラフである。

30

【図 34】本発明の実施例による触媒を使用した電気的フェントンフェノール分解循環 (recycle) 反応の実験の結果を示すグラフである。

【図 35】本発明の実施例による触媒を使用したフェノール分解循環反応の実験の結果を示すグラフである。

【図 36】本発明の実施例による触媒を使用した電気的フェントンフェノール分解循環反応の実験の結果を示すグラフである。

【図 37】本発明の実施例による触媒を使用した電気的フェントンアニリン分解反応の実験の結果を示すグラフである。

【図 38】本発明の実施例による触媒を使用した電気的フェントンアニリン分解反応の実験の結果を示すグラフである。

40

【図 39】本発明の実施例による触媒を使用した電気的フェントンフェノール分解反応の実験の結果を示すグラフである。

【図 40】本発明の実施例による触媒を使用した電気的フェントンフェノール分解反応の実験の結果を示すグラフである。

【図 41】本発明の実施例による NO_3^- で機能化された遷移金属酸化物結晶粒子を含む触媒のフェノール分解反応の実験の結果を示すグラフである。

【図 42】本発明の一実施例による触媒を含む非電気的フェントン反応システムを示す概略図である。

【図 43】本発明の実施例による触媒を使用したフェノール分解反応の実験の結果を示す

50

グラフである。

【図 4 4】本発明の実施例による触媒を使用した非電氣的フェントンフェノール分解反応の実験の結果を示すグラフである。

【図 4 5】本発明の実施例による触媒を使用した非電氣的フェントンフェノール分解反応の実験の結果を示すグラフである。

【図 4 6】本発明の実施例による遷移金属酸化物結晶粒子を使用したフェノール分解反応の実験の活性化エネルギー (a c t i v a t i o n e n e r g y) を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 4 7 】

後述する本発明についての詳細な説明は、本発明が実施される特定の実施例を例示として図示する添付図面を参照する。これらの実施例は、当業者が本発明を十分に実施可能なように詳しく説明される。本発明の多様な実施例は、互いに異なるが、互いに排他的である必要はないということを理解しなければならない。例えば、ここに記載されている特定の形状、構造及び特性は、一実施例に関連して、本発明の精神及び範囲を外れずに、他の実施例として具現可能である。また、それぞれの開示された実施例内の個別構成要素の位置または配置は、本発明の精神及び範囲を外れずに、変更可能であるということを理解しなければならない。したがって、後述する詳細な説明は、限定的な意味として取ろうとするものではなく、本発明の範囲は、適切に説明されるならば、その請求項が主張するものと、均等なあらゆる範囲と共に、添付の請求項によってのみ限定される。図面で類似した参照符号は、多様な側面にわたって同一または類似した機能を称し、長さ及び面積、厚さなどとその形態は、便宜のために誇張して表現されることもある。

【 0 0 4 8 】

以下、当業者が本発明を容易に実施させるために、本発明の望ましい実施例に関して添付図面を参照して詳しく説明する。

【 0 0 4 9 】

〔電氣的フェントン反応システム用触媒〕

本発明は、表面が NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} または PO_4^{3-} で機能化された d^0 オービタル基盤または非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物触媒結晶粒子を少なくとも 1 種以上含む電氣的フェントン反応システム用触媒が提供される。ここで、 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物は、酸化物の構成要素である遷移金属の d オービタルが電子で満たされていないことを意味する。例えば、 $\text{ZrO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ には、 $\text{Zr}^{4+}/\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ が存在し、これらの電子状態は、 $[\text{Kr}]4d^05s^0/[\text{Kr}]4d^05s^0/[\text{Xe}]4f^{14}5d^06s^0$ である。 $\text{Zr}^{4+}/\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ 表面活性種の場合、 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot \text{OH}$ によって過酸化水素分解及び $\cdot \text{OH}$ 生成が進行するが、過酸化水素の分解過程に酸化数 (o x i d a t i o n n u m b e r) 変化を伴わない。

【 0 0 5 0 】

ここで、非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物は、酸化物の構成要素である遷移金属の d オービタルが電子で満たされていることを意味する。例えば、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}/\text{NiO}$ には、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ が存在し、これらの電子状態は、 $[\text{Ar}]3d^6/[\text{Ar}]3d^7/[\text{Ar}]3d^8$ である。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 表面活性種の場合、 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot \text{OH} + \text{OH}^-$ によって過酸化水素分解及び $\cdot \text{OH}$ 生成が進行し、過酸化水素の分解過程に酸化数が 1 増加するので、電氣的フェントン工程で発生する電子 (e^-) によって還元 (r e d u c t i o n) された後、持続的な過酸化水素分解を起こす。

【 0 0 5 1 】

前記 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} または PO_4^{3-} で機能化された遷移金属酸化物触媒結晶粒子の金属は、周期律表上の $3d$ -block 金属 (Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn)、 $4d$ -block 金属 (Y 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Tc 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag 、 Cd)、 $5d$ -block 金属 (La

10

20

30

40

50

、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg)、及び6d-block金属(Ac、Rf、Db、Sg、Bh、Hs、Mt、Ds、Rg、Cn)からなる群から選択された少なくとも何れか1つまたはその組み合わせである。前記遷移金属の酸化数によって酸化物の構成要素である遷移金属のdオービタルが電子で満たされるか、満たされていない。それにより、前記遷移金属は、 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物または非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物を形成しうる。

【0052】

電氣的フェントン反応システム用触媒は、特定の遷移金属酸化物結晶粒子を形成するために、通常の適用可能な方法で製造することができる。例えば、触媒に含まれる遷移金属酸化物結晶粒子は、水熱合成法(hydrothermal synthesis)、溶媒熱合成法(solvothermal synthesis)、ボールミリング法(mechano-chemical method(ball-milling))、非テンプレートまたはテンプレート合成法(non-templated or templated method)、含浸法(impregnation method)、ディップコーティング法(dip coating)、焼成熱分解法(calcination or thermal decomposition method using M-including complex)のうち1つ以上の方法で製造可能である。

【0053】

電氣的フェントン反応システムは、アノードで H_2O 酸化反応($H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+ + e^-$)によって形成される $\cdot OH$ 種をカソードにコーティングされた遷移金属酸化物結晶粒子に存在する NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} または PO_4^{3-} 官能基のアクチベーターとして使用して、 $NO_3^\cdot$ 、 $SO_4^{\cdot -}$ 、 $H_2PO_4^\cdot$ 、 $HPO_4^{\cdot -}$ 、または $PO_4^{2\cdot -}$ 表面種を形成しうる。前記 H_2O 酸化反応を促進するために、多様な形態の導電性物質がアノードとして適用可能であるが、例えば、グラファイト(graphite)がアノードとして適用可能である。

【0054】

また、電氣的フェントン反応システム用触媒は、カソードで酸素還元反応($2H^+ + O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O_2$)によって形成される過酸化水素の分解に適用される活性種を触媒表面に含みうる。具体的に、 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物活性点($Zr^{4+}/Nb^{5+}/Ta^{5+}$)または非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物活性点($Fe^{2+}/Co^{2+}/Ni^{2+}$)を用いて均一触媒現象または不均一触媒現象に基づいて過酸化水素触媒分解反応($H_2O_2 \rightarrow 2\cdot OH$ または $H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^\cdot$)を活性化させる。分解反応の結果、形成された $\cdot OH$ 種を用いて、カソードにコーティングされた遷移金属結晶粒子に存在する $NO_3^-/SO_4^{2-}/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ 官能基を $NO_3^\cdot/SO_4^{\cdot -}/H_2PO_4^\cdot/HPO_4^{\cdot -}/PO_4^{2\cdot -}$ 表面種に変換することができる。したがって、前記過酸化水素触媒分解反応を促進するために、表面活性点を多く含むが、低価の、合成が容易な遷移金属酸化物触媒をカソードにコーティングされる触媒として使用することが望ましい。

【0055】

また、電氣的フェントン反応システム触媒は、前述した $\cdot OH$ 種から触媒表面の $NO_3^-/SO_4^{2-}/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ 官能基へのラジカル移動(radical transfer)に基づいて $NO_3^\cdot/SO_4^{\cdot -}/H_2PO_4^\cdot/HPO_4^{\cdot -}/PO_4^{2\cdot -}$ 表面種を形成させ、これらを用いて、難分解性有機物の分解を促進させることができる。したがって、遷移金属酸化物触媒表面に $NO_3^-/SO_4^{2-}/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ 官能基を多く含有することができる遷移金属酸化物触媒をカソードにコーティングされる触媒として使用することが望ましい。

【0056】

前述したように、遷移金属触媒表面に活性種(H_2O_2 アクチベーター)及び $NO_3^-/SO_4^{2-}/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ 官能基のシナジーが極大化される遷移金属酸化物触媒表面を具現するが、遷移金属の種類、遷移金属酸化物の構造/化学量

論、 $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 機能化（硝酸化 / 硫酸化 / リン酸化）条件及び官能基の量を調節して触媒性能を向上させうる。

【0057】

本発明の一実施例によれば、硝酸化処理は、 NO 及び O_2 を含む反応ガスによって行われる。 NO 及び O_2 の濃度は、 $10 \sim 10^5 \text{ ppm}$ の範囲を有し、流速（flow rate）は、 $10^{-5} \sim 10^5 \text{ mL min}^{-1}$ 、圧力は、 $10^{-5} \sim 10^5 \text{ bar}$ の範囲を有しうる。そして、硝酸化処理は、 $50 \sim 500$ の温度範囲で $0.1 \sim 24$ 時間行われる。

【0058】

本発明の一実施例によれば、硫酸化処理は、 SO_2 及び O_2 を含む反応ガスによって行われる。 SO_2 及び O_2 の濃度は、 $10 \sim 10^5 \text{ ppm}$ の範囲を有し、流速は、 $10^{-5} \sim 10^5 \text{ mL min}^{-1}$ 、圧力は、 $10^{-5} \sim 10^5 \text{ bar}$ の範囲を有しうる。そして、硫酸化処理は、 $200 \sim 800$ の温度範囲で $0.1 \sim 24$ 時間行われる。

10

【0059】

本発明の一実施例によれば、リン酸化処理は、リン酸化前駆体（例えば、phosphoric acid（ H_3PO_4 ）またはdiammonium phosphate（ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ））を含む反応溶液によって行われる。リン酸化前駆体の濃度は、 $10^{-6} \sim 10^6 \text{ mol L}^{-1}$ の範囲を有しうる。リン酸化前駆体が担持された遷移金属酸化物は、 O_2 を含む反応ガスによってリン酸化で機能化された遷移金属酸化物触媒に変換される。反応ガスに含まれた O_2 の濃度は、 $10 \sim 5 \times 10^5 \text{ ppm}$ の範囲を有し、流速は、 $10^{-5} \sim 10^5 \text{ mL min}^{-1}$ 、圧力は、 $10^{-5} \sim 10^5 \text{ bar}$ の範囲を有し、 $100 \sim 800$ の温度範囲で $0.1 \sim 24$ 時間行われる。

20

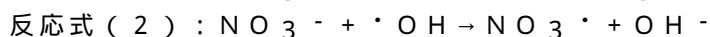
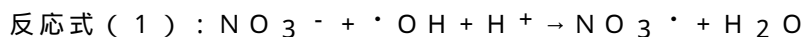
【0060】

遷移金属酸化物触媒を硝酸化 / 硫酸化 / リン酸化処理するための条件が、前述した範囲以下である場合、触媒の $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 機能化の効果が不十分である。また、前述した範囲以上である場合、遷移金属酸化物触媒表面の過度な機能化によって過酸化水素触媒分解反応（ $\cdot\text{OH}$ 生成反応）の活性を増進させる $\text{Zr}^{4+} / \text{Nb}^{5+} / \text{Ta}^{5+}$ または $\text{Fe}^{2+} / \text{Co}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$ などの表面活性種が消滅しうる。したがって、触媒の硝酸化 / 硫酸化 / リン酸化処理は、前述した条件の範囲内で行われる。

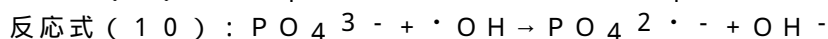
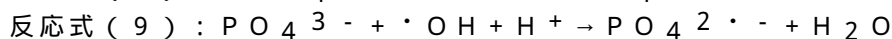
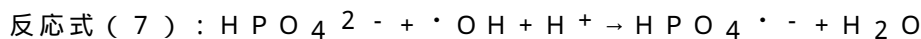
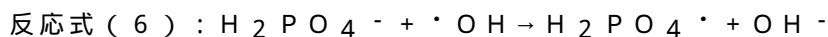
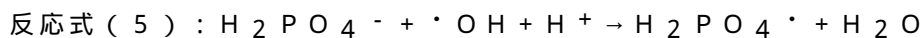
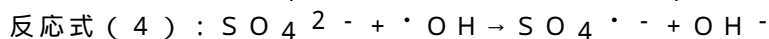
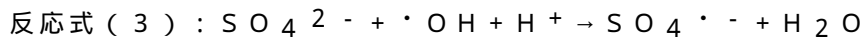
30

【0061】

本発明の実施例による電気的フェントン反応システム用触媒は、表面積が広いほど表面活性種による $\cdot\text{OH}$ の形成速度及び $\cdot\text{OH}$ 種による触媒表面の $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 官能基の $\text{NO}_3\cdot / \text{SO}_4\cdot^- / \text{H}_2\text{PO}_4\cdot / \text{HPO}_4\cdot^- / \text{PO}_4^{2\cdot-}$ 表面種への転換速度が速くなる（反応式 1 ないし反応式 10）。前述した速度が速いほど、 $\text{NO}_3\cdot / \text{SO}_4\cdot^- / \text{H}_2\text{PO}_4\cdot / \text{HPO}_4\cdot^- / \text{PO}_4^{2\cdot-}$ 表面種が反応システム内部に豊かになるので、究極的に有害物質の分解を促進させることができる。



40



本発明の一実施例によれば、 $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ で機能化された触媒結晶粒子は、多孔性構造であり、直径が、 $0.1 \text{ nm} \sim 500$

50

μmである。

【0062】

図1は、本発明の一実施例によって ZrO_2 及び $NO_3^- / SO_4^{2-} / H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ で機能化された ZrO_2 (d^0 オービタル遷移金属酸化物)触媒のモルフォロジーを示す。図2は、本発明の一実施例による遷移金属酸化物結晶粒子 MnO_2 (Mn と名づけ)及び NO_3^- で機能化された MnO_2 ($Mn(N)$ と名づけ)のモルフォロジーを示す。図3は、本発明の一実施例によって SO_4^{2-} で機能化された $MnzFe_3 - ZO_4$ ($Z = 3, 2, 1.5, 1, 0$; Mnz と名づけ)触媒のモルフォロジーを示す。

【0063】

図4は、本発明の一実施例によって互いに異なる量の $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ で機能化された ZrO_2 (d^0 オービタル遷移金属酸化物)触媒のモルフォロジーを示す。図5は、100で NO_3^- で機能化された Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 金属酸化物のモルフォロジーを示す。図6は、本発明の一実施例によって同量の $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ で機能化されたマンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu) 酸化物 (非 d^0 オービタル遷移金属酸化物)触媒のモルフォロジーを示す。

【0064】

図1ないし図6に示したように、触媒結晶粒子が、1)サイズが小さいか、2)多孔性または突起が形成された粗い表面を有する場合、表面積が増加して、過酸化水素触媒分解反応が速くなるために、 $\cdot OH$ の形成速度及び $\cdot OH$ 種による触媒表面 $NO_3^- / SO_4^{2-} / H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ 官能基の $NO_3^- / SO_4^{2-} / H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ 表面種への転換速度が速くなる。

【0065】

また、触媒結晶粒子が、前述した2種の特徴を有する場合、カソードにさらに強い強度でコーティングされても良い。これは、電気的フェントン反応が行われる電解質水溶液の渦流及び外部の電力による触媒の剥離現象が減少して、電極の寿命が増加することを意味する。触媒が電極から剥離される場合、 $\cdot OH$ 生成反応または $NO_3^- / SO_4^{2-} / H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ による難分解性有機物の分解反応が均一触媒現象基盤の剥離された触媒種によって進行しうる。この場合、難分解性有機物分解の効率が減少し、電気的フェントン触媒の使用回数を制限させる問題点を有する。

【0066】

すなわち、剥離現象が減少するほど、 $\cdot OH$ 生成反応または $NO_3^- / SO_4^{2-} / H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ による難分解性有機物の分解反応がカソードにコーティングされた触媒結晶粒子による不均一触媒現象によって起こるために、電気的フェントン反応触媒の性能を数回使用以後にも保持することができる。したがって、本発明の実施例による触媒結晶粒子は、電極からの剥離を抑制するために、多孔性の粗い表面特性を有しうる。

【0067】

〔非電気的フェントン反応システム用触媒〕

本発明の一実施例によれば、非電気的フェントン反応システム用触媒は、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、または PO_4^{3-} 官能基を含む d^0 オービタル基盤または非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物触媒結晶粒子を少なくとも1種以上含む。具体的に、本発明の遷移金属酸化物触媒結晶粒子の場合、金属種 (M) の酸化価が1価から4価の間で変化するが、金属-酸素相平衡で安定化された形態で存在するあらゆる金属酸化物の結晶構造を含む。例えば、 Mn_2O_3 (Mn^{3+})、 Mn_3O_4 (Mn^{2+} 及び Mn^{3+})、 Co_3O_4 (Co^{2+} 及び Co^{3+})、 Fe_2O_3 (Fe^{3+})、 NiO (Ni^{2+})、 CuO (Cu^{2+})、 Cu_2O (Cu^+)などを含む。

【0068】

より具体的に、遷移金属酸化物触媒結晶粒子に含まれる遷移金属は、4～6周期の遷移金

10

20

30

40

50

属である。本発明の一実施例によれば、遷移金属は、周期律表上の3d-block金属(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、4d-block金属(Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd)、5d-block金属(La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg)、及び6d-block金属(Ac、Rf、Db、Sg、Bh、Hs、Mt、Ds、Rg、Cn)からなる群から選択された少なくとも何れか1つまたはその組み合わせである。

【0069】

本発明の一実施例によれば、非電気的フェントン反応システム用触媒は、特定の遷移金属酸化物触媒結晶粒子を形成するために、通常の適用可能な方法で製造することができる。例えば、触媒に含まれる遷移金属酸化物結晶粒子は、水熱合成法、溶媒熱合成法、ボールミリング法、非テンプレートまたはテンプレート合成法、含浸法、ディップコーティング法、焼成熱分解法のうち1つ以上の方法で製造可能である。

10

【0070】

本発明の一実施例によれば、非電気的フェントン反応システムに供給される触媒は、触媒表面に存在する $M^{\delta+}$ 活性点及び NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、または PO_4^{3-} 官能基を効率的に用いるために、支持体にコーティングされる。すなわち、過酸化水素触媒分解反応(catalytic H_2O_2 scission)及び $\cdot OH$ 、 $NO_3\cdot$ 、 $\cdot OH$ 、 $SO_4\cdot^-$ 、 $\cdot OH$ 、 $H_2PO_4\cdot$ 、 $\cdot OH$ 、 $HPO_4\cdot^-$ 、または $\cdot OH$ 、 PO_4^{2-} のラジカル移動を促進するが、ラジカル及び過酸化水素に化学的耐性を有する物質が支持体として使われるが、炭素系材料である黒鉛(graphite)、カーボンフェルト(carbon felt)、ガラス状炭素繊維(glassy carbon fiber)または金属系材料であるステンレススチール、チタン電極などが支持体として適用可能である。

20

【0071】

本発明の一実施例によれば、非電気的フェントン反応システム用触媒は、供給される過酸化水素の分解に適用される $M^{\delta+}$ ($\delta=2$)活性種を触媒表面に含みうる。具体的に、 $M^{\delta+}$ 活性点を用いて均一触媒反応または不均一触媒反応に基づいて過酸化水素触媒分解反応($H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^-$)を活性化させ、反応の結果、形成された $\cdot OH$ 種を用いて、支持体にコーティング(coating)された遷移金属酸化物触媒結晶粒子に存在する NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、または PO_4^{3-} 官能基を $NO_3\cdot$ 、 $SO_4\cdot^-$ 、 $H_2PO_4\cdot$ 、 $HPO_4\cdot^-$ 、または PO_4^{2-} 表面種に変換することができる。したがって、前記過酸化水素触媒分解反応を促進するために、 $M^{\delta+}$ 活性点を多く含むが、低価の、合成が容易な遷移金属酸化物を支持体にコーティングされる触媒として使用することが望ましい。

30

【0072】

また、非電気的フェントン反応システム用触媒は、前述した $\cdot OH$ 種から触媒表面の NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、または PO_4^{3-} 官能基へのラジカル移動に基づいて $NO_3\cdot$ 、 $SO_4\cdot^-$ 、 $H_2PO_4\cdot$ 、 $HPO_4\cdot^-$ 、または PO_4^{2-} 表面種を形成($\cdot OH$ 、 $NO_3\cdot$ 、 $\cdot OH$ 、 $SO_4\cdot^-$ 、 $\cdot OH$ 、 $H_2PO_4\cdot$ 、 $\cdot OH$ 、 $HPO_4\cdot^-$ 、または $\cdot OH$ 、 PO_4^{2-})させ、これらを用いて、難分解性有機物の分解を促進させることができる。したがって、遷移金属酸化物触媒表面に NO_3^- 、 $SO_4\cdot^-$ 、 $H_2PO_4\cdot$ 、 $HPO_4\cdot^-$ 、または PO_4^{2-} 官能基を多く含有していることが望ましい。

40

【0073】

前述したように、遷移金属酸化物触媒表面に $M^{\delta+}$ 及び NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、または PO_4^{3-} 官能基を極大化して具現するが、これは、遷移金属触媒表面の NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、または PO_4^{3-} 機能化(硝酸化、硫酸化、リン酸化)条件を調節して容易に実現可能である。

【0074】

本発明の一実施例によれば、硝酸化処理は、NO及び O_2 を含む反応ガスによって行われ

50

る。NO及びO₂の濃度は、10～10⁵ ppmの範囲を有し、流速は、10⁻⁵～10⁵ mL min⁻¹、圧力は、10⁻⁵～10⁵ barの範囲を有しうる。そして、硝酸化処理は、50～500 の温度範囲で0.1～24時間行われる。

【0075】

本発明の一実施例によれば、硫酸化処理は、SO₂及びO₂を含む反応ガスによって行われる。SO₂及びO₂の濃度は、10～10⁵ ppmの範囲を有し、流速は、10⁻⁵～10⁵ mL min⁻¹、圧力は、10⁻⁵～10⁵ barの範囲を有しうる。そして、硫酸化処理は、200～800 の温度範囲で0.1～24時間行われる。

【0076】

本発明の一実施例によれば、リン酸化処理は、リン酸化前駆体（例えば、phosphoric acid (H₃PO₄) またはdiammonium phosphate ((NH₄)₂HPO₄))を含む反応溶液によって行われる。リン酸化前駆体の濃度は、10⁻⁶～10⁶ mol L⁻¹の範囲を有しうる。リン酸化前駆体が担持された遷移金属酸化物は、O₂を含む反応ガスによってリン酸化で機能化された遷移金属酸化物触媒に変換される。反応ガスに含まれたO₂の濃度は、10～5×10⁵ ppmの範囲を有し、流速は、10⁻⁵～10⁵ mL min⁻¹、圧力は、10⁻⁵～10⁵ barの範囲を有し、100～800 の温度範囲で0.1～24時間行われる。

【0077】

遷移金属酸化物触媒を硝酸化/硫酸化/リン酸化処理するための条件が、前述した範囲以下である場合、触媒のNO₃⁻/SO₄²⁻/H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻機能化の効果が不十分である。また、前述した範囲以上である場合、遷移金属酸化物触媒表面の過度な機能化によって過酸化水素触媒分解反応(・OH生成反応)の活性を増進させるZr⁴⁺/Nb⁵⁺/Ta⁵⁺またはFe²⁺/Co²⁺/Ni²⁺などの表面活性種が消滅しうる。したがって、触媒の硝酸化/硫酸化/リン酸化処理は、前述した条件の範囲内で行われる。

本発明による非電気的フェントン反応システム用触媒は、表面積が広いほどM^{δ+}種による・OHの形成速度及び・OH種による触媒表面のNO₃⁻、SO₄²⁻、H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、またはPO₄³⁻官能基のNO₃[・]、SO₄^{・-}、H₂PO₄[・]、HPO₄^{・-}、またはPO₄^{2・-}表面種への転換速度が速くなる。代表的に、反応式(c)及び反応式(d)は、NO₃⁻官能基の転換反応を示したものであり、前述した反応速度が速いほどNO₃[・]表面種が反応システム内部に豊かになるので、究極的に有害物質の分解を促進させることができる。

反応式(c): NO₃⁻ + ・OH + H⁺ → NO₃[・] + H₂O

反応式(d): NO₃⁻ + ・OH → NO₃[・] + OH⁻

本発明の一実施例によれば、NO₃⁻、SO₄²⁻、H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、またはPO₄³⁻で機能化された遷移金属酸化物触媒結晶粒子は、多孔性構造であり、直径が、0.1 nm～500 μmである。

【0078】

遷移金属酸化物の触媒結晶粒子が、1) サイズが小さいか、2) 多孔性または突起が形成された粗い表面を有する場合、表面積が増加して、過酸化水素触媒分解反応が速くなるために、・OHの形成速度及び・OH種による触媒表面NO₃⁻、SO₄²⁻、H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、またはPO₄³⁻官能基のNO₃[・]、SO₄^{・-}、H₂PO₄[・]、HPO₄^{・-}、またはPO₄^{2・-}表面種への転換速度が速くなる。

【0079】

また、遷移金属酸化物の触媒結晶粒子が、前述した2種の特徴を有する場合、支持体にさらに強い強度でコーティングされても良い。これは、難分解性有機物分解反応が行われる水溶液の渦流による触媒の剥離現象が減少して、触媒がコーティングされた支持体の寿命が増加することを意味する。触媒が支持体から剥離される場合、・OH生成反応またはNO₃[・]による難分解性有機物の分解反応が均一触媒反応(homogeneous catalysis)基盤の剥離された触媒種によって進行しうる。この場合、難分解性有機

10

20

30

40

50

物分解の効率が減少し、支持体にコーティングされた触媒の使用回数を制限させる問題点を有する。

【0080】

すなわち、剥離現象が減少するほど、 $\cdot\text{OH}$ 生成反応または $\text{NO}_3\cdot$ による難分解性有機物の分解反応が支持体にコーティングされた遷移金属酸化物結晶粒子による不均一触媒反応(heterogeneous catalysis)によって起こるために、触媒の繰り返し使用にも性能を保持することができる。したがって、本発明の実施例による遷移金属酸化物触媒結晶粒子は、支持体からの剥離を抑制するために、多孔性の粗い表面特性を有しうる。

【0081】

〔電気的フェントン反応システム用電極〕

以下、電気的フェントン反応システム用触媒を含む電極について説明する。

本発明の一実施例によれば、電気的フェントン反応システム用電極は、電気的フェントン反応システム用触媒を含む電気的フェントン反応システム用電極であって、前記電気的フェントン反応システム用触媒が担持される担持体、前記触媒が担持された担持体が形成される基板、及び前記担持体と基板との間に介在されてコーティング接着力を増加させるバインダーを含みうる。

【0082】

電気的フェントン反応システム用触媒は、前述したように、 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ で機能化された遷移金属酸化物を含む。触媒は、基板に直接コーティングされても良いが、より安定して効率的な電極の構成のために、担持体に担持される。この際、担持体は、基板の少なくとも一面に形成され、望ましくは、基板の両面にコーティングされる。基板は、電気化学反応で通常使われる種類の導電性物質である。例えば、グラファイトまたは銅、アルミニウムのような金属が使われる。

【0083】

また、本発明の一実施例によれば、前記担持体は、炭素(C)、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 及び SiO_2 のうち何れか1つであり、担持体100重量部に対して、前記電気的フェントン反応システム用触媒は、0.01~50重量部を含みうる。

触媒が担持された担持体は、含浸法を用いて基板にコーティングされる。この際、 $\cdot\text{OH}$ 生成反応または $\text{NO}_3\cdot/\text{SO}_4\cdot^-/\text{H}_2\text{PO}_4\cdot/\text{HPO}_4\cdot^-/\text{PO}_4^{2-}$ による難分解性有機物の分解反応の効率性の増進及び $\cdot\text{OH}$ の触媒表面 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 官能基への円滑な移動のために、コーティングされる触媒の含量を調節することができる。

【0084】

触媒と基板とのコーティング時に、バインダー(binder)を使用して触媒と基板との間の接着力を向上させうる。この際、バインダーは、不溶性高分子または無機系バインダーであり、望ましくは、フッ化ポリビニリデン(polyvinylidene fluoride、PVDF)である。バインダーは、触媒が担持された担持体と基板とのコーティング接着力を向上させうるが、不溶性特性を有する場合、電気的フェントン反応を繰り返して行っても、バインダーが水溶液に溶けず、触媒の剥離現象を防止することができる。すなわち、触媒の剥離を抑制して、電気的フェントン反応システム用電極の寿命特性を向上させうる。無機系バインダーの成分は、 SiO_2 、 LiO_2 、 K_2O 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2SiO_3 のうち少なくとも1つ以上を含みうる。

【0085】

〔電気的フェントン反応システム〕

図7及び図8は、本発明の一実施例による触媒160を含む電気的フェントン反応システム100、100'を示す概略図である。

【0086】

図7を参照すれば、電気的フェントン反応システム100は、電解槽110、電解質水溶

10

20

30

40

50

液 120、第 1 電極 (anode) 130 及び触媒 160 がコーティングされる第 2 電極 (cathode) 140 を含む。第 1 電極 130 及び第 2 電極 140 は、電源によって連結される。本発明の実施例から提案された触媒結晶粒子 160 がコーティングされていないアノード 130 を使用して、 H_2O 酸化反応による豊かな $\cdot OH$ 種を生成させる。また、本発明から提案された触媒結晶粒子 160 がコーティングされたカソード 140 を使用して、カソード表面で発生する H_2O_2 の遷移金属酸化物触媒表面に含まれた $M^{\delta+}$ 種 (例えば、 $Fe^{2+}/Co^{2+}/Ni^{2+}$) または $Zr^{4+}/Nb^{5+}/Ta^{5+}$ 種などによる即刻な過酸化水素触媒分解反応を具現する。これにより、特定の反応条件で不均一触媒現象に基づいた過酸化水素触媒分解反応による $\cdot OH$ 種の生成速度がさらに増大する。

10

【0087】

図 8 を参照すれば、電気的フェントン反応システム 100' は、電解槽 110、電解質水溶液 120、第 1 電極 (anode) 130 及び触媒 160 がコーティングされる第 2 電極 (cathode) 140 を含む。第 1 電極 130 及び第 2 電極 140 は、電源によって連結される。本発明の実施例から提案された $(MA)_Z(MB)_3-ZO_4$ 結晶粒子を含む触媒 160 がコーティングされていないアノード 130 を使用して、 H_2O 酸化反応による豊かな $\cdot OH$ 種を生成させる。また、本発明から提案された $(MA)_Z(MB)_3-ZO_4$ 結晶粒子を含む触媒 160 がコーティングされたカソード 140 を使用して、カソード表面で発生する H_2O_2 の遷移金属酸化物触媒表面に含まれた $M^{\delta+}$ 種による即刻な過酸化水素触媒分解反応を具現する。これにより、特定の反応条件で不均一触媒反応 (heterogeneous catalysis) に基づいた過酸化水素触媒分解反応による $\cdot OH$ 種の生成速度がさらに増大する。

20

【0088】

重要にも、前述した H_2O 酸化反応及び過酸化水素触媒分解反応によって形成された $\cdot OH$ 種の生成速度が大きくなるほど、1) $\cdot OH$ 種のカソード 140 にコーティングされた触媒 160 表面に存在する $NO_3^-/SO_4^{2-}/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ 官能基への移動速度が増加し、2) $\cdot OH$ 及び $NO_3^-/SO_4^{2-}/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ の間のラジカル移動反応によって $NO_3\cdot/SO_4\cdot-/H_2PO_4\cdot/HPO_4\cdot-/PO_4^{2\cdot-}$ 種を触媒表面に形成させる速度も増加し、3) 究極的に不均一触媒現象に基づいた $NO_3\cdot/SO_4\cdot-/H_2PO_4\cdot/HPO_4\cdot-/PO_4^{2\cdot-}$ 種による有機物質の高効率の分解が可能である。

30

【0089】

第 1 電極 130 及び第 2 電極 140 は、導電性物質からなりうる。例えば、グラファイトである。第 2 電極 140 の少なくとも一面には、触媒 160 がコーティングされ、触媒 160 は、前述した本発明の実施例による、 $NO_3^-/SO_4^{2-}/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ で機能化された遷移金属酸化物結晶粒子を含む触媒である。

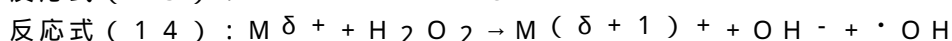
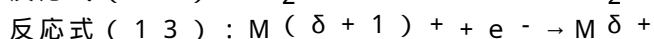
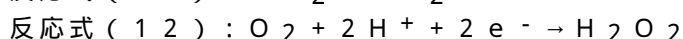
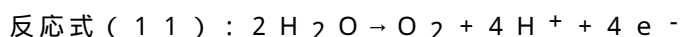
【0090】

電解質水溶液 120 は、電気的フェントン反応に使われる水溶液であって、 $10^{-4} \sim 10 \text{ mol/L}$ の濃度を有する Na_2SO_4 、 $NaNO_3$ 、 NH_4F 、 KF 、 KCl 、 KBr 、 KI 、 NaF 、 $NaCl$ 、 $NaBr$ 、 NaI のうち何れか 1 つまたはその組み合わせが選択的に使われる。

40

【0091】

以下、電気的フェントン反応システム 100、100' で起こる触媒反応を通じて有機物質が分解される過程について説明する。電気的フェントン反応システム 100、100' で起こる反応を下記の反応式 (11) ないし反応式 (31) でまとめた。



50

反応式 (1 6) : $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$

反応式 (1 7) : $\text{NO}_3^- + \cdot\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_3\cdot + \text{H}_2\text{O}$

反応式 (1 8) : $\text{NO}_3^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{NO}_3\cdot + \text{OH}^-$

反応式 (1 9) : $\text{SO}_4^{2-} + \cdot\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4\cdot^- + \text{H}_2\text{O}$

反応式 (2 0) : $\text{SO}_4^{2-} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{SO}_4\cdot^- + \text{OH}^-$

反応式 (2 1) : $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \cdot\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4\cdot + \text{H}_2\text{O}$

反応式 (2 2) : $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4\cdot + \text{OH}^-$

反応式 (2 3) : $\text{HPO}_4^{2-} + \cdot\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HPO}_4\cdot^- + \text{H}_2\text{O}$

反応式 (2 4) : $\text{HPO}_4^{2-} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HPO}_4\cdot^- + \text{OH}^-$

反応式 (2 5) : $\text{PO}_4^{3-} + \cdot\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{PO}_4^{2-}\cdot + \text{H}_2\text{O}$

反応式 (2 6) : $\text{PO}_4^{3-} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{PO}_4^{2-}\cdot + \text{OH}^-$

反応式 (2 7) : $\text{NO}_3\cdot + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_3^-$

反応式 (2 8) : $\text{SO}_4\cdot^- + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

反応式 (2 9) : $\text{H}_2\text{PO}_4\cdot + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$

反応式 (3 0) : $\text{HPO}_4\cdot^- + \text{e}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-}$

反応式 (3 1) : $\text{PO}_4^{2-}\cdot + \text{e}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$

【 0 0 9 2 】

まず、第 1 電極 1 3 0 で外部電源による酸化反応で水が酸素 (O_2) と水素イオン (H^+) とに分解される (反応式 1 1)。そして、この際、形成された酸素 (O_2) と水素イオン (H^+) は、第 2 電極 1 4 0 で還元反応して過酸化水素 (H_2O_2) を形成する (反応式 1 2)。

【 0 0 9 3 】

本発明の実施例の場合、生成された過酸化水素水は、非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物結晶粒子に含まれた酸化数 2 価の以下の金属種 ($\text{M}^{\delta+}$) と反応して、酸化数 ($\delta + 1$) 価の金属種 ($\text{M}(\delta + 1)^+$) 及び $\cdot\text{OH}$ を形成 (反応式 1 4) し、酸化数 ($\delta + 1$) 価の金属種 ($\text{M}(\delta + 1)^+$) は、電子 (e^-) によって還元されて酸化数 2 価の以下の金属種 ($\text{M}^{\delta+}$) を回復する (反応式 1 3)。これは、従来の酸化数 2 価の以下の金属種 ($\text{M}^{\delta+}$) と過酸化水素 (H_2O_2) との反応時に形成される酸化数 ($\delta + 1$) 価の金属種 ($\text{M}(\delta + 1)^+$) の酸化数 2 価の以下の金属種 ($\text{M}^{\delta+}$) への回復問題を解決し、水の電気分解による酸素 (O_2) の供給で持続的な過酸化水素水 (H_2O_2) の供給が可能である。また、第 1 電極 1 3 0 で H_2O の酸化 (oxidation) による $\cdot\text{OH}$ の持続的な供給も可能である (反応式 1 5)。

【 0 0 9 4 】

また、本発明の実施例の場合、生成された過酸化水素水は、 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物結晶粒子に含まれた金属種 (例えば、 $\text{Zr}^{4+}/\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$) と反応して、 $\cdot\text{OH}$ を形成する (反応式 1 6)。 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物結晶粒子に含まれた金属種 (例えば、 $\text{Zr}^{4+}/\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$) は、非 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物結晶粒子に含まれた金属種 (例えば、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$) とは異なって、酸化数が変わらないので、持続的な過酸化水素水 (H_2O_2) の分解が可能である。

【 0 0 9 5 】

すなわち、第 1 電極 1 3 0 で起こる H_2O 酸化反応及び第 2 電極 1 4 0 で起こる過酸化水素触媒分解反応が、 $\cdot\text{OH}$ の生成率を増加させるが、生成された $\cdot\text{OH}$ が第 2 電極表面にコーティングされた触媒 1 6 0 表面の $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 官能基と相互作用して、 $\text{NO}_3\cdot/\text{SO}_4\cdot^-/\text{H}_2\text{PO}_4\cdot/\text{HPO}_4\cdot^-/\text{PO}_4^{2-}\cdot$ 表面種を形成させる (反応式 1 7 ~ 反応式 2 6)。コーティングされた触媒 1 6 0 表面の $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 官能基が豊かであるほど $\text{NO}_3\cdot/\text{SO}_4\cdot^-/\text{H}_2\text{PO}_4\cdot/\text{HPO}_4\cdot^-/\text{PO}_4^{2-}\cdot$ 表面種の生成率が増大し、したがって、 $\text{NO}_3\cdot/\text{SO}_4\cdot^-/\text{H}_2\text{PO}_4\cdot/\text{HPO}_4\cdot^-/\text{PO}_4^{2-}\cdot$ による有機物質の分解反応の性能を向上させうる。有機物の分解に

10

20

30

40

50

使われない $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ の場合、電子 (e^-) によって還元されて $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 官能基に回復 (反応式 27 ~ 反応式 31) され、今後、持続的に $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 表面種の形成に使われる。

【0096】

前記の反応を通じて生成される $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ は、難分解性または毒性の有機物質を分解することができる。有機物質は、フェノールを基盤とした毒性物質、発癌物質及び突然変異性物質である。具体的には、単一環状 (monocyclic) または多重環状 (polycyclic) 芳香族 (aromatics) 物質の炭素のうち少なくとも1つが、酸素 (O)、窒素 (N) または硫黄 (S) で置換された構造を主鎖 (backbone) として有するが、アルカン (alkane)、アルケン (alkene)、アルカイン (alkyne)、アミン (amine)、アミド (amide)、ニトロ (nitro)、アルコール (alcohol)、エーテル (ether)、ハライド (halide)、チオール (thiol)、アルデヒド (aldehyde)、ケトン (ketone)、エステル (ester)、カルボン酸 (carboxylic acid) などの多様な作用基またはそれらの誘導体を含む物質である。

【0097】

一方、本発明の一実施例によれば、触媒の反応が起こる電解質水溶液の pH は、3 ~ 10 であり、電気的フェントン反応は、2 W 以下の電力で行われる。

【0098】

電気的フェントン反応の電解質水溶液 120 内部の第2電極 140 にコーティングされた触媒表面で $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 生成が起こり、 $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ による有機物質の分解反応が進行する。この際、電解質水溶液 120 の pH が酸性 ($\text{pH} < 3$) または塩基性 ($\text{pH} > 10$) であるか、外部の電力が 2 W 超過である場合、第2電極 140 にコーティングされた触媒 160 で遷移金属酸化物結晶粒子または $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 官能基の剥離が起こりうる。剥離による単一系 (homogeneous) の金属イオン及び $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 官能基が電解質水溶液の pH を変化させ、 OH^- 及び $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 生成反応の主要活性因子になりうる。前記剥離現象は、長期間フェントン反応進行時に、電気的フェントン反応システムの有機物質分解の効率及び耐久性を下げる。したがって、高効率の持続的な有機物質分解のために、電気的フェントン反応システムは、電解質水溶液 120 の pH が 3 ~ 10 で 2 W 以下の電力が入力され、さらに望ましくは、電解質水溶液 120 の pH が 7 で 0.04 W 以下の電力が入力されても良い。

【0099】

〔非電気的フェントン反応システム用触媒構造体及び非電気的フェントン反応システム〕
以下、非電気的フェントン反応システム用触媒を含む触媒構造体及びそれを用いた非電気的フェントン反応システムについて説明する。

【0100】

本発明の一実施例によれば、非電気的フェントン反応システム用触媒構造体は、非電気的フェントン反応システム用触媒、前記触媒が担持される担持体、前記触媒が担持された担持体がコーティングされる支持体、及び前記担持体と支持体とのコーティング接着力を増加させるバインダーを含みうる。

【0101】

非電気的フェントン反応システム用触媒は、前述したように、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} で機能化された遷移金属酸化物触媒結晶粒子を含む。触媒は、支持体に直接コーティングされても良いが、より安定的であり、効率的な支持体構成のために担持体に担持される。この際、担持体は、支持体の少なくとも一面に形

成され、望ましくは、支持体の両面にコーティングされる。前記支持体は、難分解性有機物分解反応で通常使われるか、ラジカル及び過酸化水素に化学的耐性を有する炭素系材料である黒鉛、カーボンフェルト、ガラス状炭素繊維または金属系材料であるステンレススチール、チタン電極などの物質である。望ましくは、黒鉛が使われる。

【0102】

また、本発明の一実施例によれば、担持体は、炭素(C)、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 及び SiO_2 のうち何れか1つであり、担持体100重量部に対して、前記非電気的フェントン反応システム用触媒は、0.01～50重量部を含みうる。前記触媒が担持された担持体は、含浸法を用いて支持体にコーティングされる。この際、 $\cdot OH$ 生成反応または NO_3^- 、 $SO_4^{\cdot -}$ 、 $H_2PO_4^{\cdot -}$ 、 $HPO_4^{\cdot -}$ 、 $PO_4^{2 \cdot -}$ による難分解性有機物の分解反応の効率性の増進及び $\cdot OH$ の触媒表面 NO_3^- 、 $SO_4^{2 -}$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $HPO_4^{2 -}$ 、 $PO_4^{3 -}$ 官能基への円滑な移動のために、コーティングされる触媒の含量を調節することができる。

10

【0103】

触媒と支持体とのコーティング時に、バインダーを使用して触媒と支持体との間の接着力を向上させる。この際、バインダーは、不溶性高分子または無機系バインダーであり、望ましくは、フッ化ポリビニリデン(PVDF)である。バインダーは、触媒が担持された担持体と支持体とのコーティング接着力を向上させるが、不溶性特性を有する場合、難分解性有機物分解反応を繰り返して行っても、バインダーが水溶液に溶けず、触媒の剥離現象を防止することができる。すなわち、触媒の剥離を抑制して、非電気的フェントン反応システム用支持体の寿命特性を向上させる。無機系バインダーの成分は、 SiO_2 、 LiO_2 、 K_2O 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2SiO_3 のうち少なくとも1つ以上を含みうる。

20

【0104】

図41は、本発明の一実施例による触媒を含む非電気的フェントン反応システムを示す概略図である。

【0105】

図41を参照すれば、非電気的フェントン反応システム1は、電解槽11、電解質水溶液12、過酸化水素供給部13及び触媒構造体14を含みうる。触媒構造体14は、遷移金属酸化物触媒結晶粒子141が担持体142に担持された形態で支持体143にコーティングされた構造を示す。本発明から提案された遷移金属酸化物触媒結晶粒子を含む触媒表面に含まれた $M^{\delta +}$ 種が不均一触媒反応に基づいた H_2O_2 の割れ反応を起こして $\cdot OH$ 種を生成させる。重要にも、 H_2O_2 の割れることによって形成された $\cdot OH$ 種の生成速度が大きなほど、2) $\cdot OH$ 種の支持体にコーティングされた触媒表面に存在する NO_3^- 官能基への移動速度が増加し、3) $\cdot OH$ 及び NO_3^- 、 $SO_4^{2 -}$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $HPO_4^{2 -}$ 、 $PO_4^{3 -}$ の間のラジカル移動反応によって、 $NO_3^{\cdot -}$ 、 $SO_4^{\cdot -}$ 、 $H_2PO_4^{\cdot -}$ 、 $HPO_4^{\cdot -}$ 、 $PO_4^{2 \cdot -}$ 種を触媒表面に形成させる速度も増加し、4)究極的に不均一触媒反応に基づいた $NO_3^{\cdot -}$ 、 $SO_4^{\cdot -}$ 、 $H_2PO_4^{\cdot -}$ 、 $HPO_4^{\cdot -}$ 、 $PO_4^{2 \cdot -}$ 種による有機物質の高効率の分解が可能である。

30

【0106】

支持体は、炭素系材料である黒鉛、カーボンフェルト、ガラス状炭素繊維または金属系材料であるステンレススチール、チタン電極などの物質である。例えば、黒鉛が使われる。支持体の少なくとも一面には、触媒がコーティングされ、触媒は、前述した本発明の実施例による、 NO_3^- 、 $SO_4^{2 -}$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $HPO_4^{2 -}$ 、 $PO_4^{3 -}$ で機能化された酸化マンガン結晶粒子を含む触媒である。

40

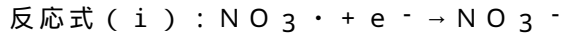
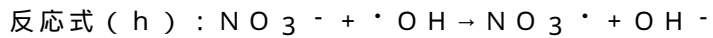
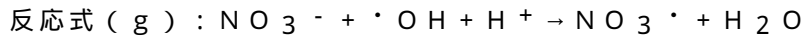
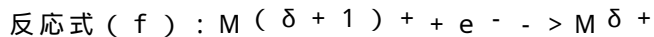
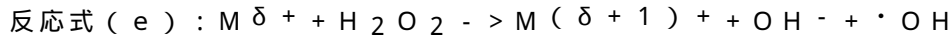
【0107】

電解質水溶液は、非電気的フェントン反応に使われる水溶液であって、有機物の分解効率を高めるために、 $10^{-4} \sim 10 \text{ mol/L}$ の濃度を有する Na_2SO_4 、 $NaNO_3$ 、 NH_4F 、 KF 、 KCl 、 KBr 、 KI 、 NaF 、 $NaCl$ 、 $NaBr$ 及び NaI のうち何れか1つまたはその組み合わせを選択的に含みうる。

50

【 0 1 0 8 】

以下、代表的に NO_3^- 官能基を例をあげて、非電気的フェントン反応システムで起こる触媒反応を通じて有機物質が分解される過程について説明する。非電気的フェントン反応で起こる反応を下記の反応式 (e) ないし反応式 (i) でまとめた。



【 0 1 0 9 】

まず、過酸化水素 (H_2O_2) 供給部から供給された過酸化水素水は、遷移金属酸化物結晶粒子に含まれた酸化数 2 価の以下の金属種 ($\text{M}^{\delta+}$) と反応して、酸化数 ($\delta + 1$) 価の金属種 ($\text{M}^{(\delta+1)+}$) 及び $\cdot\text{OH}$ を形成し、酸化数 ($\delta + 1$) 価の金属種 ($\text{M}^{(\delta+1)+}$) は、水溶液上に存在する電子 (e^-) によって還元されて酸化数 2 価の以下の金属種 ($\text{M}^{\delta+}$) を回復する。次いで、生成された $\cdot\text{OH}$ が支持体にコーティングされた触媒表面の NO_3^- 官能基と相互作用して、 $\text{NO}_3\cdot$ 表面種を形成させる。コーティングされた触媒表面の NO_3^- 官能基が豊かであるほど $\text{NO}_3\cdot$ 表面種の生成率が増大し、したがって、 $\text{NO}_3\cdot$ による有機物質の分解反応の性能を向上させうる。有機物の分解に使われない $\text{NO}_3\cdot$ の場合、水溶液上に存在する電子 (e^-) によって還元されて NO_3^- 官能基に回復し、今後、持続的に $\text{NO}_3\cdot$ 表面種の形成に使われる。

【 0 1 1 0 】

前記の反応を通じて生成される $\text{NO}_3\cdot$ は、難分解性または毒性の有機物質を分解することができる。有機物質は、フェノールを基盤とした毒性物質、発癌物質及び突然変異性物質である。具体的には、単一環状または多重環状芳香族物質の炭素のうち少なくとも 1 つが酸素 (O)、窒素 (N) または硫黄 (S) で置換された構造を主鎖として有するが、アルカン、アルケン、アルカイン、アミン、アミド、ニトロ、アルコール、エーテル、ハライド、チオール、アルデヒド、ケトン、エステル、カルボン酸などの多様な作用基またはそれらの誘導体を含む物質である。

【 0 1 1 1 】

一方、本発明の一実施例によれば、前記過酸化水素供給部から供給される H_2O_2 の量は、 $10^{-5} \sim 10^5 \text{ mol/L}$ であり、水溶液の pH は、5 ~ 10 である。

【 0 1 1 2 】

本発明の実施例において、非電気的フェントン反応の電解質水溶液内部の支持体にコーティングされた触媒表面で $\text{NO}_3\cdot$ 生成が起こり、 $\text{NO}_3\cdot$ による有機物質の分解反応が進行する。この際、水溶液の pH が酸性 ($\text{pH} < 5$) または塩基性 ($\text{pH} > 10$) であるか、供給される H_2O_2 の量が 10^{-5} mol/L 以下、または 10^5 mol/L 以上である場合、支持体にコーティングされた触媒で遷移金属酸化物触媒結晶粒子または NO_3^- 官能基の剥離が起こりうる。剥離による単一系の酸化が 2 価の以下の金属イオン ($\text{M}^{\delta+}$) 及び NO_3^- 官能基が電解質水溶液の pH を変化させ、 $\cdot\text{OH}$ 及び $\text{NO}_3\cdot$ 生成反応の主要活性因子になりうる。前記剥離現象は、長期間難分解性有機物分解反応進行時に、非電気的フェントン反応システムの有機物質分解の効率及び耐久性を低くする。したがって、高効率の持続的な有機物質分解のために、非電気的フェントン反応システムは、水溶液の pH が 5 ~ 10 で $10^{-5} \sim 10^5 \text{ mol/L}$ の H_2O_2 が供給され、さらに望ましくは、水溶液の pH が 7 で $10 \sim 500 \text{ mmol/L}$ の H_2O_2 が供給されても良い。

【 0 1 1 3 】

以下、本発明の理解を助けるための実施例を説明する。但し、下記の実施例は、本発明の理解を助けるためのものであり、本発明の実施例が、下記の実施例のみで限定されるものではない。

【 実施例 】

【 0 1 1 4 】

10

20

30

40

50

〔実施例 1 ないし実施例 3 : ZrO_2 、 $ZrO_2(N)$ 、 $ZrO_2(S)$ 触媒の製造〕
 多孔性の結晶形 ZrO_2 触媒を水熱合成法で製造した。具体的に、 20 mmol の $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ と 40 mmol の oxalic acid ($C_2H_2O_4 \cdot 8H_2O$) とを 100 mL の蒸留水に溶かした後、 50°C で 60 分間撹拌した後、乾燥させ、 400°C で 2 時間焼 (calcination) 処理する。製造された実施例 1 の触媒を ZrO_2 と名付ける。前記実施例 1 の ZrO_2 触媒を反応器内に装着し、 N_2 で希釈 (dilution) された一酸化窒素 (NO) と酸素 (O_2) とを 500 mL min^{-1} の流速で同時に投入して、常圧下、 100°C で 60 分間露出させた後、 N_2 雰囲気下で常温に冷却させた。露出段階での一酸化窒素の含量は、 5000 ppm であり、酸素は、 $3\text{ vol}\%$ であった。前記の条件によって NO_3^- 機能がなされた実施例 2 に該当する触媒を製造した。以下、実施例 2 に該当する触媒を $ZrO_2(N)$ と名付ける。前記実施例 1 の ZrO_2 触媒を反応器内に装着し、 N_2 で希釈された二酸化硫黄 (SO_2) と酸素 (O_2) とを 500 mL min^{-1} の流速で同時に投入して、常圧下、 400°C で 60 分間露出させた後、 N_2 雰囲気下で常温に冷却させた。露出段階での二酸化硫黄の含量は、 500 ppm であり、酸素は、 $3\text{ vol}\%$ であった。前記の条件によって SO_4^{2-} 機能がなされた実施例 3 に該当する触媒を製造した。以下、実施例 3 に該当する触媒を $ZrO_2(S)$ と名付ける。

【0115】

〔実施例 4 ないし実施例 7 : $ZrO_2(P)-0.5$ 、 $ZrO_2(P)-1.0$ 、 $ZrO_2(P)-1.5$ 、 $ZrO_2(P)-2.0$ 触媒の製造〕
 前記実施例 1 の ZrO_2 触媒 1 g を表 1 に提示されたリン酸化基前駆体 ($85\text{ wt}\% H_3PO_4$) が溶解された 100 mL の水溶液に入れ、 25°C で 24 時間撹拌 / 乾燥させた後、 350°C で 3 時間焼処理する。互いに異なる量のリン酸化基前駆体が含まれた ZrO_2 触媒は、焼処理後、触媒表面に固定化された $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} イオンの分布度が変わる。前記方法で製造された実施例 4 ないし実施例 7 の触媒を $ZrO_2(P)-Y$ (Y は、触媒に含まれた P の含量 ($\text{wt}\%$)) と名付ける。

【0116】

【表 1】

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
触媒	$ZrO_2(P)-0.5$	$ZrO_2(P)-1.0$	$ZrO_2(P)-1.5$	$ZrO_2(P)-2.0$
$85\text{ wt}\% H_3PO_4(g)$	0.037	0.056	0.074	0.093

〔実施例 8 ないし実施例 19 : 非 d^0 - オービタル基盤の遷移金属酸化物触媒の製造〕
 多孔性の結晶形遷移金属酸化物触媒をテンプレート合成法で製造した。酸化マンガンの水熱合成法で製造した。具体的に、 20 mmol の $MnSO_4 \cdot H_2O$ 及び 20 mmol の $KMnO_4$ が含まれた 200 mL の水溶液を 30 分間 25°C で撹拌させた後、オートクレーブ反応器で 160°C で 6 時間水熱反応条件に露出させて固形物を収得する。収得された固形物を蒸留水及びエタノールを用いて濾過 / 洗浄し、 70°C で乾燥した後、 100°C で 1 時間乾燥した。以下、実施例 8 によって製造された MnO_2 酸化マンガン触媒を Mn と称する。

【0117】

前記実施例 8 によって製造された Mn 触媒を N_2 で希釈された 5000 ppm の $NO/3\text{ vol}\%$ の O_2 雰囲気及び 500 mL min^{-1} の流速下で 150°C で 1 時間露出させ、以後、 N_2 雰囲気下で常温に冷却させる。前記の実施例 9 の条件によって製造された NO_3^- で機能化された酸化マンガン触媒を $Mn(N)$ と称する。

【0118】

前記実施例 8 によって製造された Mn 触媒を N_2 で希釈された 5000 ppm の $NO/3\text{ vol}\%$ の O_2 雰囲気及び 500 mL min^{-1} の流速下で 100°C で 1 時間露出させ、以後、 N_2 雰囲気下で常温に冷却させる。前記の条件によって製造された実施例 10

の触媒を $Mn(N')$ と称する。

【0119】

また、 20 mmol のシュウ酸 ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$) 及び 20 mmol の金属前駆体 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ for Fe ; $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ for Co ; $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ for Ni ; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ for Cu) が含まれた 100 mL の水溶液を 30 分間 50°C で攪拌させる。それを蒸留水及びエタノールを用いて濾過 / 洗浄し、 70°C で乾燥した後、 300°C で 1 時間焼成 (calcination) して遷移金属酸化物を製造した (以上、製造された物質を Fe 、 Co 、 Ni 及び Cu と称する)。

製造された Fe 、 Co 、 Ni または Cu 触媒を N_2 で希釈された 5000 ppm の NO / $3\text{ vol. \%}$ の O_2 雰囲気及び 500 mL min^{-1} の流速下で 100°C で 1 時間露出させ、以後、 N_2 雰囲気下で常温に冷却させる。前記の条件によって製造された実施例 1 ないし実施例 14 の触媒をそれぞれ $Fe(N')$ 、 $Co(N')$ 、 $Ni(N')$ 及び $Cu(N')$ と称する。

【0120】

前記製造された Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni または Cu 1 g をリン酸化基前駆体 ($98.5\text{ wt \%}$ (NH_4) $_2HPO_4$) 0.087 g が溶解された 100 mL の水溶液に入れ、 25°C で 24 時間攪拌し、乾燥させた後、 350°C で 3 時間焼処理する。同量のリン酸化基前駆体が含まれた遷移金属酸化物触媒 (すなわち、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni) は、か焼処理後、触媒表面に固定化された $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} イオンの分布度が変わる。以上、製造された実施例 15 ないし実施例 19 の触媒をそれぞれ $Mn(P)$ - 1.5 、 $Fe(P)$ - 1.5 、 $Co(P)$ - 1.5 、 $Ni(P)$ - 1.5 及び $Cu(P)$ - 1.5 は、触媒に含まれた P の含量 ($\text{wt \%}$) と名付ける。前記実施例 1 ないし実施例 7、実施例 15 ないし実施例 19 を通じて製造された触媒を X 線回折器 (X-ray diffractometer (XRD)) を使用して分析し、その結果、導出された X 線回折パターン (XRD pattern) を図 9 ないし図 11 に示した。図 5 を参照すれば、実施例 1 ないし実施例 3 の触媒は、正方晶系 (tetragonal) ZrO_2 の結晶相を有するということが分かる。図 9 及び図 10 を参照すれば、実施例 4 ないし実施例 7 の触媒は、正方晶系 ZrO_2 及び単斜晶系 (monoclinic) ZrO_2 の結晶相を有するということが分かる。 NO_3^- / SO_4^{2-} で機能化された実施例 2 ないし実施例 3 の触媒の結晶相は、前記実施例 1 の結晶相と同一であるということが分かる。これは、実施例 1 の触媒の NO_3^- / SO_4^{2-} による表面の機能がジルコニウム (Zr) 基盤の新たなバルク相 (bulk phase) を提示しないので、触媒のバルク相に影響を与えないということを意味する。一方、実施例 4 ないし実施例 7 の触媒は、前記実施例 1 の正方晶系 ZrO_2 結晶相の以外、単斜晶系 ZrO_2 結晶相をさらに有するということが分かる。これは、水溶液上の H_3PO_4 を使用した実施例 1 の触媒表面の $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ 機能が、実施例 1 の触媒のバルク相に影響を与え、水溶液条件で準安定性 (meta-stability) を有する正方晶系 ZrO_2 結晶相の一部が単斜晶系 ZrO_2 に変わるということを意味する。図 11 を参照すれば、実施例 15 ないし実施例 19 の触媒は、立方晶系 (cubic) Mn_2O_3 相 (phase)、三方晶系 (rhombohedral) / 正方晶系 Fe_2O_3 相、立方晶系 Co_3O_4 相、立方晶系 NiO 相及び単斜晶系 CuO 相 / 立方晶系 Cu_2O 相を有するということが分かる。これは、 $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ による遷移金属酸化物表面の機能が、 $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ を含む新たなバルク相を提示しないので、触媒のバルク相に影響を与えないということを意味する。

【0121】

$NO_3^- / SO_4^{2-} / H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ で機能化されていない実施例 1 及び機能化された実施例 2 ないし実施例 4 の触媒の物性を観察するために、多様な技法で分析し、それを表 2 に示した。実施例 1 ないし実施例 4 の触媒は、多孔性のモルフォロジーを示すが、これは、触媒の BET 表面積値 (SBET) 及び BJH 気孔体積値

10

20

30

40

50

(V_{BJH})によって証明される。

【0122】

【表2】

触媒		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
		ZrO_2	ZrO_2 (N)	ZrO_2 (S)	ZrO_2 (P) -0.5 ^f
S_{BET}^a ($m^2 g_{CAT}^{-1}$)		117.3	105.8	93.9	77.2
V_{BJH}^b ($cm^3 g_{CAT}^{-1}$)		0.08	0.03	0.05	0.03
N/Zr、 S/Zr、 or P/ Zr	bulk ^c	—	0.01 ($\leq \pm 0.01$)	0.02 ($\leq \pm 0.01$)	0.02 ($\leq \pm 0.01$)
	surface ^d	—	0.1 ($\leq \pm 0.01$)	0.1 ($\leq \pm 0.01$)	0.09 (± 0.01)
$-Q_{ST}^e$ ($kJ mol_{CO}^{-1}$)		48.2 (± 9.9)	43.2 (± 9.5)	37.4 (± 1.3)	31.2 (± 1.2)
N_{CO}^e ($\mu mol_{CO} g_{CAT}^{-1}$)		9.1 (± 0.4)	5.8 (± 0.9)	3.7 (± 0.6)	3.4 (± 0.4)

(a via BET, b via BJH, c via XRF, d via XPS, e via CO isotherm, f P contents of 0.5 wt%)

また、実施例2ないし実施例4の触媒は、XRF及びXPSを利用した定量分析の結果、類似している量のN、S及びPをバルク (bulk) 及び表面 (surface) に含有しているということが分かる (N/Zr、S/Zr及びP/Zr mol比)。実施例2ないし実施例4の触媒表面の金属活性種 (H_2O_2 アクチベーター) の分析のために、 $-20^\circ C$ 、 $0^\circ C$ 及び $20^\circ C$ で触媒のCO吸着等温線を獲得し、これらをToth fitting後、クラウジウス・クラペイロン方程式 (Clausius-Clapeyron equation) を用いて、同じモル数のCOが吸着された時、金属表面活性種とCOとの間の結合エネルギー (binding energy; $-Q_{ST}$ と名づけ) を導出し、それを表2に示した。実施例1の非機能化された ZrO_2 に比べて、 $NO_3^- / SO_4^{2-} / H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ で機能化された実施例2ないし実施例4の触媒の場合、COとの結合力が小さくなるということが分かった。これは、 $NO_3^- / SO_4^{2-} / H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ 官能基の ZrO_2 触媒表面への導入が金属活性種と $\cdot OH$ との間の結合力を弱化させて、 H_2O_2 触媒分解反応の速度決定段階 (rate-determining step) である $\cdot OH$ 脱着を容易にするということを意味する。重要にも、 $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ で機能化された実施例4の触媒の場合、内在された金属表面活性種とCOとの結合力が最も小さいということが分かった。これは、 $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ 官能基の ZrO_2 触媒表面への導入が金属活性種と $\cdot OH$ との間の結合力を顕著に弱化させて、 H_2O_2 触媒分解反応の速度決定段階である $\cdot OH$ 脱着を最も容易にするということを意味する。また、これは、 $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ 官能基の ZrO_2 触媒表面への導入が過酸化水素触媒分解反応の効率を向上させて、他の触媒に比べて、 $\cdot OH$ の生産性を向上させようということを意味する。

【0123】

多様な含量の $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ で機能化された実施例5ないし実施例7の触媒の物性を観察するために、多様な技法で分析し、それを表3に示した。実施例5ないし実施例7の触媒は、多孔性のモルフォロジーを示すが、これは、触媒のBET表面積値 (S_{BET}) 及びBJH気孔体積値 (V_{BJH}) によって証明される。また、実施例2ないし実施例4の触媒は、XRFを利用した定量分析の結果、多様な量のPをバルクに含有しているということが分かる (P/Zr mol比)。

【0124】

10

20

30

40

50

【表 3】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7
触媒	ZrO ₂ (P) - 1 . 0 ^d	ZrO ₂ (P) - 1 . 5 ^e	ZrO ₂ (P) - 2 . 0 ^f
S _{BET} ^a (m ² g _{CAT} ⁻¹)	46. 7	18. 1	19. 7
V _{BJH} ^b (cm ³ g _{CAT} ⁻¹)	0. 02	0. 02	0. 01
P/Zr ^c (bulk)	0. 04 (±0. 01)	0. 05 (±0. 01)	0. 06 (±0. 01)

(a v i a B E T . b v i a B J H . c v i a X R F . d P c o n t e n t s o f 1 . 0 w t % . e P c o n t e n t s o f 1 . 5 w t % . f P c o n t e n t s o f 2 . 0 w t %)

10

前記実施例 8、実施例 9 及び実施例 11 ないし実施例 14 を通じて製造された触媒を X 線回折器 (X R D) を使用して分析し、その結果、導出された X 線回折パターンを図 12 及び図 13 に示した。

【 0 1 2 5 】

図 12 を参照すれば、実施例 8 及び実施例 9 の Mn、Mn (N) 触媒の場合、正方晶系相 (t e t r a g o n a l α - M n O 2 p h a s e) を有しており、図 13 を参照すれば、実施例 11 ないし実施例 14 の Fe (N ')、Co (N ')、Ni (N ') 及び Cu (N ') 触媒の場合、三方晶系 / 正方晶系 Fe₂O₃ 相、立方晶系相 (c u b i c C o 3 O 4 p h a s e)、立方晶系相 (c u b i c N i O p h a s e) 及び単斜晶系相 (m o n o c l i n i c C u O) / 立方晶系相 (c u b i c C u 2 O p h a s e) を有するということが分かる。これは、NO₃⁻ による遷移金属酸化物表面の機能化が、NO₃ を含む新たなバルク相を提示しないので、触媒のバルク相に影響を与えないということ意味する。また、あらゆる触媒は、多孔性のモルフォロジーを示すが、これは、触媒の BET 表面積値 (10 - 160 m² g_{CAT}⁻¹) によって証明される。

20

NO₃⁻ による表面の機能化による酸化マンガン触媒の物性変化を観察するために、実施例 18 及び実施例 9 の触媒を多様な技法で分析した。ルイス酸の特性を帯びる CO が接近可能な Mn^{δ+} 表面種の定量分析 (N C O) のために、実施例 8 及び実施例 9 の触媒を CO - p u l s e d c h e m i s o r p t i o n を用いて分析し、その結果、類似している量の N C O 値を有するということが分かった (~ 0 . 5 μ m o l C O g_{CAT}⁻¹) 。前述したように、触媒表面に含まれた Mn^{δ+} 種のルイス酸の強度が類似している場合、Mn^{δ+} と H₂O₂ との間の吸着及び相互作用が類似している。すなわち、前記類似している N C O 値は、実施例 8 及び実施例 9 の Mn 及び Mn (N) の触媒表面に含まれた Mn^{δ+} 種のルイス酸の強度が類似している場合、類似した過酸化水素触媒分解反応効率 (・ O H の生産性) を示すことができるということを提案する。実施例 8 及び実施例 9 の触媒の追加的な Mn^{δ+} 表面種の分析のために、- 20、0 及び 20 で Mn 及び Mn (N) の CO₂ 吸着等温線を獲得し、これらを T o t h f i t t i n g 後、クラウジウス・クラベイロン方程式を用いて、同じモル数の CO₂ が吸着された時、Mn^{δ+} 表面種と CO₂ との間の結合エネルギー (- Q_{ST} と名づけ) を導出し、それを図 14 に示した。実施例 9 の Mn (N) 触媒が、実施例 1 の Mn 触媒に比べて、大きな - Q_{ST} 値を示すということが分かった。これは、実施例 9 の Mn (N) に含まれた Mn^{δ+} 表面種が、実施例 8 の Mn 触媒に含まれた Mn^{δ+} 表面種に比べて、より大きなルイス酸の強度を提供することを意味し、H₂O₂ の Mn^{δ+} への吸着及び相互作用により望ましいことを意味し、より増大した過酸化水素触媒分解反応効率 (・ O H の生産性) を提供することができるということを提案する。

30

40

【 0 1 2 6 】

実施例 9 の Mn (N) 触媒の追加的な表面分析のために、i n s i t u D R I F T 分光法を使用するが、実施例 2 の触媒の製造に使われる硝酸化条件と類似した雰囲気を見現するために、150 で実施例 8 の Mn 触媒表面を NO / O₂ で飽和させた後の結果を図 15 に示した。実施例 9 の Mn (N) 触媒は、表面に単配位 (m o n o - d e n t a t e)

50

または2配位 (b i - d e n t a t e) の形態で NO_3^- または NO_2^- 官能基を配位 (c o o r d i n a t i o n) しているということが分かった。これは、 $\text{Mn}(\text{N})$ 触媒表面に内在された NO_3^- 官能基の $\cdot\text{OH}$ からのラジカル移動によって NO_3^- 表面種の形成が可能であるということを意味する。

【0127】

図16は、本発明の $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ で機能化された実施例2ないし実施例4の触媒のXPS結果を示すグラフである (実施例2の場合、 $\text{N } 1s$; 実施例3の場合、 $\text{S } 2p$; 実施例4の場合、 $\text{P } 2p$)。実施例2ないし実施例4の場合、類似している量の $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 官能基を表面に含有しているということが分かった。これは、実施例2ないし実施例4の触媒が類似した量の $\text{N} / \text{S} / \text{P}$ をバルクで含有し、類似した量の $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 官能基を表面に含有するので、同量の触媒使用時に、難分解性有機物分解の効率に対する比較が科学的に可能であるということを意味する。

10

【0128】

一方、 NO_2^- 、 SO_3^{2-} は、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 官能基に比べて、顕著に短い寿命と低い酸化力とを有するので、難分解性有機物分解の反応速度を向上させるのに効果的ではない。

【0129】

〔実施例20ないし実施例23 : $\text{Mn}(\text{S})$ 、 $\text{Co}(\text{S})$ 、 $\text{Ni}(\text{S})$ 及び $\text{Cu}(\text{S})$ 触媒の製造〕

20

多孔性の結晶形酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅をテンプレート合成法で製造した。具体的に、20mmolのoxalic acid ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 及び20mmolの $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が含まれた100mLの水溶液を30分間50 で攪拌させた。それを蒸留水及びエタノールを用いて濾過 / 洗浄し、70 で乾燥した後、300 で1時間焼成して酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅を製造した。製造された金属酸化物を N_2 で希釈された500ppmの $\text{SO}_2 / 3\text{vol}\%$ の O_2 雰囲気及び500mL min⁻¹の流速下で500 で45分間露出させ、以後、 N_2 雰囲気下で常温に冷却させた。前記の条件によって製造された表面が SO_4^{2-} で機能化された触媒を、以下、それぞれ実施例20 ($\text{Mn}(\text{S})$)、実施例21 ($\text{Co}(\text{S})$)、実施例22 ($\text{Ni}(\text{S})$) 及び実施例23 ($\text{Cu}(\text{S})$) と称する。

30

【0130】

前記実施例20ないし実施例23を通じて製造された触媒をX線回折器 (XRD) を使用して分析し、その結果、導出されたX線回折パターンを図17に示した。図17を参照すれば、実施例20ないし実施例23の触媒の場合、使われた金属前駆体の酸化物 (Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Co_3O_4 、 NiO 、 CuO 、 Cu_2O) または金属酸化物が SO_4^{2-} によって変形された金属硫化物 (MnSO_4 、 CoSO_4 、 CuSO_4) を有することが分かる。あらゆる触媒は、多孔性のモルフォロジー (morphology) を示すが、これは、触媒のBET表面積値 (10 - 130 m² gCAT⁻¹) によって証明される。

40

【0131】

〔実施例24ないし実施例28 : Mn_Z ($Z = 3, 2, 1.5, 1, 0$) 触媒の製造〕
表4から提示されたように、多孔性の結晶形 Mn_Z 触媒を溶媒熱合成法で製造した。具体的に、($Z \times 10$) mmolの $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、((3 - Z) $\times 10$) mmolの $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.6gの NaNO_3 及び1gのポリエチレングリコールが含まれた177.6gのエチレングリコール溶液を30分間25 で攪拌させた後、オートクレーブ反応器で200 で12時間溶媒熱反応条件に露出させた後、固形物を収得する。収得された固形物を蒸留水及びエタノールを用いて濾過 / 洗浄し、70 で乾燥した後、100 で1時間乾燥して、 Mn_Z 触媒を製造し、これらを実施例24ないし実施例28と称する。以下、実施例24ないし実施例28による Mn_3O_4 、 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{O}_4$ 、M

50

$\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 Fe_3O_4 触媒をマンガンの mol 比によって、それぞれ Mn_3 、 Mn_2 、 $\text{Mn}_{1.5}$ 、 Mn_1 、 Mn_0 と名付ける。

【0132】

【表4】

		実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
前駆体	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mol)	30	20	15	10	0
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol)	0	10	15	20	30
生成物		Mn_3 (Mn_3O_4)	Mn_2 ($\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{O}_4$)	$\text{Mn}_{1.5}$ ($\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$)	Mn_1 ($\text{Mn}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$)	Mn_0 (Fe_3O_4)

10

〔実施例29ないし実施例33： $\text{Mn}_Z(\text{S})$ ($Z=3, 2, 1.5, 1, 0$) 触媒の製造〕

前記実施例24ないし実施例28によって製造された Mn_Z 触媒を N_2 で希釈された500 ppmの $\text{SO}_2/3\text{vol.}\%$ の O_2 雰囲気及び500 mL min⁻¹の流速下で500 で1時間露出させ、以後、 N_2 雰囲気下で常温に冷却させる。前記の条件によって製造された $\text{Mn}_Z(\text{S})$ 触媒を実施例6ないし実施例10と称する。以下、実施例29ないし実施例33による触媒をマンガンの mol 比によって、それぞれ $\text{Mn}_3(\text{S})$ 、 $\text{Mn}_2(\text{S})$ 、 $\text{Mn}_{1.5}(\text{S})$ 、 $\text{Mn}_1(\text{S})$ 、 $\text{Mn}_0(\text{S})$ と名付ける。

20

【0133】

前記実施例24ないし実施例33を通じて製造された触媒をX線回折器(XRD)を使用して分析し、その結果、導出されたX線回折パターンを図18に示した。図18を参照すれば、実施例24の触媒は、正常スピネル(normal spinel)タイプの正方晶系相(tetragonal Mn_3O_4 phase)を有し、実施例25の触媒は、部分的な正常スピネルタイプの立方晶系相(cubic $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{O}_4$ phase)を有し、実施例27の触媒は、部分的な逆スピネル(inverse spinel)タイプの立方晶系相(cubic $\text{Mn}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ phase)を有し、実施例28の触媒は、逆スピネルタイプの立方晶系相(cubic Fe_3O_4 phase)を有するということが分かる。一方、実施例26の触媒は、既存に報告されていないランダムスピネル(random spinel)タイプの立方晶系相(*と表示)を有する。但し、実施例26の触媒は、前述した実施例25及び実施例27と類似した結晶相を有するが、回折の位置(2θ)が実施例25及び実施例27の回折の位置(2θ)の間に存在するので、望ましい結晶相を有するように合成されたということが分かる。

30

【0134】

SO_4^{2-} で機能化された実施例30ないし実施例32の触媒の結晶相は、前記実施例30ないし実施例32の結晶相と同一であるということが分かる。これは、実施例29ないし実施例31の触媒の SO_4^{2-} による表面の機能化が、 MnSO_4 及び $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ などの新たなバルク相を提示しないので、触媒のバルク相に影響を与えないということを意味する。一方、実施例29の場合、実施例24から観察されていない斜方晶系相(orthorhombic MnSO_4 phase)も有するということが分かるが、これは、 SO_4^{2-} による触媒表面の機能化が Mn_3O_4 結晶相の一部を MnSO_4 に変形させることを意味する。また、実施例33の場合、実施例29の SO_4^{2-} による触媒表面の機能化に使われる温度(500)が高いので、準安定した立方晶系 Fe_3O_4 結晶相が安定した三方晶系 Fe_2O_3 結晶相に変化するということが分かる。但し、実施例33の場合、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ などの新たなバルク相を提示しないので、 SO_4^{2-} による触媒表面の機能化が触媒のバルク相に影響を与えないということが分かる。

40

【0135】

SO_4^{2-} で機能化された実施例29ないし実施例33の触媒($\text{Mn}_Z(\text{S})$)の物性を

50

観察するために、多様な技法で分析した。 $Mn_2(S)$ 触媒は、多孔性のモルフォロジーを示すが、これは、触媒のBET表面積値 ($5 - 25 \text{ m}^2 \text{ g CAT}^{-1}$) によって証明される。また、 $Mn_2(S)$ 触媒は、化学量論 (stoichiometry) に定義された金属 ($Mn + Fe$) / 酸素 (O) (molar basis) を有することを表5に提示されたX線蛍光分析器 (XRF) を利用した定量分析の結果を通じて分かる。実施例29の $Mn_3(S)$ の場合、実施例30ないし実施例33の触媒に比べて、硫黄 (S) / 金属 ($Mn + Fe$) (molar basis) の値が非常に大きいということが分かる (表5)。これは、前述した実施例24の触媒である Mn_3 の SO_4^{2-} 機能化によって追加的なバルク相である $MnSO_4$ が生成される結果と一致する。

【0136】

10

【表5】

	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33
	$Mn_3(S)$	$Mn_2(S)$	$Mn_{1.5}(S)$	$Mn_1(S)$	$Mn_0(S)$
金属 ($Mn + Fe$) / 酸素 (O)	0.79 (± 0.09)	0.77 (± 0.05)	0.78 (± 0.03)	0.79 (± 0.02)	0.78 (± 0.02)
硫黄 (S) / 金属 ($Mn + Fe$)	0.22 (± 0.03)	0.04 ($< \pm 0.01$)	0.02 ($< \pm 0.01$)	0.01 ($< \pm 0.01$)	0.01 ($< \pm 0.01$)

ルイス酸の特性を帯びる一酸化炭素 (CO) が接近可能な $M^{\delta+}$ 表面種 ($NC O$) の定量分析のために、実施例29ないし実施例33の触媒をCO-pulsed chemisorptionを用いて分析した。実施例29及び実施例33の $Mn_3(S)$ 及び $Mn_0(S)$ の場合、他の触媒に比べて、より多量の $NC O$ 値を提供した ($\sim 0.27 \mu\text{mol CO g CAT}^{-1}$ for $Mn_3(S)$ and $Mn_0(S)$; $\sim 0.15 \mu\text{mol CO g CAT}^{-1}$ for $Mn_2(S)$, $Mn_{1.5}(S)$, and $Mn_1(S)$)。これは、実施例29及び実施例33の $Mn_3(S)$ 及び $Mn_0(S)$ が過酸化水素触媒分解反応の効率を向上させて、他の触媒に比べて、 $\cdot OH$ の生産性を向上させうということの意味する。

20

【0137】

図19は、本発明の実施例29、実施例31及び実施例33による SO_4^{2-} で機能化された $Mn_3(S)$ 、 $Mn_{1.5}(S)$ 及び $Mn_0(S)$ 触媒の100~200 で NH_3 で飽和された触媒表面のbackground-subtracted、in situ DRIFT分光法の結果を示すグラフである。前記CO-pulsed chemisorptionの結果とは対照的に、ルイス酸の特性 (L) を帯びる NH_3 が接近可能な $M^{\delta+}$ 表面種を示すピークの下の広さが、100~200 で $Mn_3(S) \rightarrow Mn_0(S) \rightarrow Mn_{1.5}(S)$ 順に増加するということが分かった。また、実施例31である $Mn_{1.5}(S)$ の場合、100 から200 に温度が増加するにも拘らず、L peak下の広さが最も大きく保持されるということが分かる。これは、実施例31である $Mn_{1.5}(S)$ が $Mn_3(S)$ 及び $Mn_0(S)$ に比べて、大きなルイス酸の強度を有するので、反応物である H_2O_2 と $M^{\delta+}$ 表面種との間の吸着を容易にして、過酸化水素触媒分解反応を最も効率的に進行させるということの意味し、したがって、 $Mn_{1.5}(S)$ が $Mn_3(S)$ 及び $Mn_0(S)$ に比べて、向上した $\cdot OH$ 生産性を示すことができるということの意味する。

30

40

【0138】

図20は、本発明の実施例29ないし実施例33による SO_4^{2-} で機能化された $Mn_3(S)$ 、 $Mn_2(S)$ 、 $Mn_{1.5}(S)$ 、 $Mn_1(S)$ 及び $Mn_0(S)$ 触媒のO 1s領域でのXP (X-ray photoelectron) 分光法の結果を示すグラフである。あらゆる触媒は、 O_{β} (lattice O)、 O_{α} (chemically-susceptible O) 及び $O_{\alpha'}$ (O of chemisorbed H_2O) 表面種を有する。実施例31の $Mn_{1.5}(S)$ の場合、最も多量の O_{α} 表面種を有するが、これは、触媒表面に存在する電子 (e^-) の量が最も豊かであることを意味する。これは、過酸化水素触媒分解反応の結果、形成された $M(\delta+1)^+$ 表面種の $M^{\delta+}$ 表面種へ

50

の還元が実施例 31 の $Mn_{1.5}(S)$ で最も活発であることを意味し、単位時間当たり・OHの生産性が実施例 31 の $Mn_{1.5}(S)$ で極大化されるということの意味する。

【0139】

図 21 は、本発明の実施例 29 ないし実施例 33 による SO_4^{2-} で機能化された $Mn_3(S)$ 、 $Mn_2(S)$ 、 $Mn_{1.5}(S)$ 、 $Mn_1(S)$ 及び $Mn_0(S)$ 触媒の S_{2p} 領域での XPS 結果を示すグラフである。あらゆる触媒は、 SO_3^{2-} 及び SO_4^{2-} 表面種を有するが、実施例 31 の $Mn_{1.5}(S)$ の場合、最も多量の SO_4^{2-} 表面種を有するということが分かった。これは、他の触媒に比べて、実施例 31 の $Mn_{1.5}(S)$ に存在する最も多量の SO_4^{2-} 表面種が付近の豊かな・OHからのラジカル移動によって最も多量の $SO_4^{\cdot-}$ 表面種に転移される可能性が単位時間当たり非常に大きいことを意味する。重要にも、前述したあらゆる分析結果は、実施例 31 の $Mn_{1.5}(S)$ が最も大きな難分解性有機物の分解効率を示すことができるということの意味する。

10

【0140】

以下、前記実施例の触媒を利用したフェントンシステムの性能について説明する。

【0141】

〔実験例 1：過酸化水素 (H_2O_2) 分解実験〕

実施例 1 ないし実施例 4 を触媒として、電極は、グラファイト電極、・OH前駆体としては、過酸化水素 (hydrogen peroxide、 H_2O_2)、そして、 Na_2SO_4 電解質水溶液を使用して電気不在下に反応実験を行う。触媒を電極にコーティングさせる時、バインダーとしてフッ化ポリビニリデン (PVDF) を使用する。触媒は、0.2 g を、 Na_2SO_4 0.2 mol が溶解された 100 mL の水溶液を反応溶液として使用する。反応実験は、25 °C 及び pH 7 で行う。反応時に使われる H_2O_2 の量は、下記の実験例 2 の電氣的フェントン反応実験条件でフェノールの不在下で 8 時間反応進行後、観察される 0.12 mmol の H_2O_2 を使用する。前記の実験時に得られる H_2O_2 の転換率を通じて得られた類似 1 次反応フィッティンググラフ (pseudo - 1st - order kinetic fitting、 $-\ln(CH_2O_2 / CH_2O_2, 0) VS . time$) の勾配は、 H_2O_2 が分解される反応の速度定数 (k_{app} 、 min^{-1}) と同じである。

20

各触媒の k_{app} に $NH_2O_2, 0$ を乗算し、それを使われる触媒の量 (0.2 g) に含まれた NCO 値 (前述した CO に接近可能な触媒 gram 当たりルイス酸のモル数; 表 2 に提示) で割って、初期 H_2O_2 分解反応速度 ($-r_{H_2O_2, 0}$ 、 min^{-1}) を計算し、それを図 22 に示した。前記実施例 1 ないし実施例 4 の触媒の物性分析で予測されたように、 $NO_3^- / SO_4^{2-} / H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ 官能基を表面に含有している $ZrO_2(N)$ 、 $ZrO_2(S)$ 、 $ZrO_2(P) - 0.5$ 触媒が、官能基を含んでいない ZrO_2 触媒に比べて、向上した $-r_{H_2O_2, 0}$ 値を示すということが分かった。この結果は、官能基を表面に含有している触媒が、官能基が不在した触媒に比べて、向上した難分解性有機物分解能を示すことができるということの意味する。また、前記実施例 2 ないし実施例 4 の触媒の物性分析で予測されたように、実施例 4 の $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ 官能基を表面に含有する $ZrO_2(P) - 0.5$ の触媒が、 NO_3^- / SO_4^{2-} で機能化された実施例 2 ($ZrO_2(N)$) 及び実施例 3 ($ZrO_2(S)$) の触媒に比べて、向上した $-r_{H_2O_2, 0}$ 値を示すということが分かった。この結果は、 $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ 官能基が NO_3^- / SO_4^{2-} 官能基に比べて、難分解性有機物分解能の向上により望ましいことを意味する。また、この結果は、難分解性有機物分解能の持続的な改良のために、 $NO_3^- / SO_4^{2-} / H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$ で機能化された d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物に内在された金属の種類 / 化学量論 / 構造及び機能化条件の望ましい選択が重要であることを意味する。

30

40

【0142】

実施例 8 及び実施例 9 を触媒として、難分解性有機物は、水溶液に溶解された過酸化水素 (H_2O_2) を使用して反応実験を行う。触媒は、0.2 g を、100 mL の水溶液を反

50

応溶液として使用し、反応実験は、25 及び pH 7 で行い、反応時に使われる H_2O_2 の量は、30 mmol である。前記の実験時に得られる測定値 (H_2O_2 の自己分解及び触媒の H_2O_2 吸着) が補正された H_2O_2 の転換率を通じて得られた類似 1 次反応フィッティンググラフ ($-\ln(\text{CH}_2\text{O}_2 / \text{CH}_2\text{O}_2, 0) \text{ VS. time}$) の勾配は、 H_2O_2 が分解される反応の速度定数 ($k_{\text{APP}}, \text{min}^{-1}$) と同じである。各触媒の k_{APP} に $\text{NH}_2\text{O}_2, 0$ を乗算し、それを使われる触媒の量 (0.2 g) で割って、初期 H_2O_2 分解反応速度 ($-r_{\text{H}_2\text{O}_2, 0}$) を計算し、それを図 23 に示した。前記実施例 8 及び実施例 9 の触媒の物性分析で予測されたように、実施例 9 の $\text{Mn}(\text{N})$ の触媒が Mn に比べて、向上した $-r_{\text{H}_2\text{O}_2, 0}$ 値を示すということが分かった。この結果は、 NO_3^- で機能化された $\text{Mn}(\text{N})$ 触媒が、機能化されていない Mn 触媒に比べて、向上した過酸化水素触媒分解反応効率 ($\cdot\text{OH}$ の生産性) を示すことができるということを意味する。

10

実施例 29 ないし実施例 33 を触媒として、電極は、グラファイト電極、難分解性有機物としては、過酸化水素 (H_2O_2)、そして、 Na_2SO_4 電解質水溶液を使用して電気不在下に反応実験を行う。触媒を電極にコーティングさせる時、バインダーとしてフッ化ポリビニリデン (PVDF) を使用する。触媒は、0.2 g を、 Na_2SO_4 0.2 mol が溶解された 100 mL の水溶液を反応溶液として使用する。反応実験は、25 及び pH 7 で行う。反応時に使われる H_2O_2 の量は、下記の実験例 25 の電氣的フェントン反応実験条件でフェノールの不在下で 8 時間反応進行後、観察される H_2O_2 の量を使用する ($\text{NH}_2\text{O}_2, 0: 0.13 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \text{ for Mn}_3(\text{S}); 0.18 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \text{ for Mn}_2(\text{S}); 0.26 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \text{ for Mn}_{1.5}(\text{S}); 0.22 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \text{ for Mn}_1(\text{S}); 0.23 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \text{ for Mn}_0(\text{S})$)。前記の実験時に得られる測定値を補正した H_2O_2 の転換率を通じて得られた類似 1 次反応フィッティンググラフ ($-\ln(\text{CH}_2\text{O}_2 / \text{CH}_2\text{O}_2, 0) \text{ VS. time}$) の勾配は、 H_2O_2 が分解される反応の速度定数 ($k_{\text{APP}}, \text{min}^{-1}$) と同じである。

20

【0143】

各触媒の k_{APP} に $\text{NH}_2\text{O}_2, 0$ を乗算し、それを使われる触媒の量 (0.2 g) に含まれた NCO 値 (前述した、 CO に接近可能な触媒 gram 当たりルイス酸のモル数) で割って、初期 H_2O_2 分解反応速度 ($-r_{\text{H}_2\text{O}_2, 0}, \text{min}^{-1}$) を計算し、それを図 24 に示した。前記実施例 29 ないし実施例 33 の触媒の物性分析で予測されたように、実施例 31 の $\text{Mn}_{1.5}(\text{S})$ の触媒が、他の触媒 ($\text{Mn}_3(\text{S})$ 、 $\text{Mn}_2(\text{S})$ 、 $\text{Mn}_1(\text{S})$ 及び $\text{Mn}_0(\text{S})$) に比べて、向上した $-r_{\text{H}_2\text{O}_2, 0}$ 値を示すということが分かった。この結果は、 $\text{Mn}_{1.5}(\text{S})$ 触媒が、他の触媒に比べて、向上した難分解性有機物分解能を示すことができるということを意味する。また、この結果は、難分解性有機物分解能の持続的な改良のために、 SO_4^{2-} で機能化された (MA)Z(MB)₃-Z₂O₄ に内在された MA / MB の種類及び化学量論 (Z) の望ましい選択が重要であることを意味する。

30

【0144】

〔実験例 2：フェノール (phenol) 分解実験〕

40

(1) 電氣的フェントン反応

実施例 1 ないし実施例 4、実施例 29 ないし実施例 33 を触媒として、電極は、グラファイト電極、有機物質は、フェノール ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)、そして、 Na_2SO_4 電解質水溶液を使用して電氣的フェントン反応実験を行う。触媒を電極にコーティングさせる時、バインダーとしてフッ化ポリビニリデン (PVDF) を使用する。触媒は、0.2 g を、フェノール 0.1 mmol ($\text{NPHENOL}, 0$) 及び Na_2SO_4 0.2 mol が溶解された 100 mL の水溶液を反応溶液として使用する。電氣的フェントン反応実験は、25 及び pH 7 で 0.04 W 電力で行う。前記の実験時に得られるフェノールの転換率を通じて得られた類似 1 次反応フィッティンググラフ ($-\ln(\text{CPHENOL} / \text{CPHENOL}, 0) \text{ VS. time}$) の勾配は、フェノールが分解される反応の速度定数 (k_{A}

50

pp、min⁻¹)と同じである。各触媒のk_{APP}にNPHENOL₀ (0.1 mmol) を乗算し、それを使われる触媒の量 (0.2 g) に含まれたNCO値 (前述したCOに接近可能な触媒gram当たりルイス酸のモル数; 表2に提示) で割って、初期フェノール分解反応速度 (-r_{PHENOL,0}、min⁻¹) を計算し、それを図25及び図26に示した。前記実施例1ないし実施例4の触媒の物性分析で予測されたように、NO₃⁻/SO₄²⁻/H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻官能基を表面に含有しているZrO₂(N)、ZrO₂(S)、ZrO₂(P)-0.5触媒が、官能基を含んでいないZrO₂触媒に比べて、向上した-r_{PHENOL,0}値を示すということが分かった。また、前記実施例2ないし実施例4の触媒の物性分析で予測されたように、実施例4のH₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻官能基を表面に含有するZrO₂(P)-0.5の触媒が、NO₃⁻/SO₄²⁻で機能化された実施例2 (ZrO₂(N)) 及び実施例3 (ZrO₂(S)) の触媒に比べて、向上した-r_{PHENOL,0}値を示すということが分かった。この結果は、H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻官能基がNO₃⁻/SO₄²⁻官能基に比べて、難分解性有機物分解能の向上により望ましいことを意味する。また、フェノール分解反応中に触媒から剥離されるZrの量は無視できるほど小さいということが分かった。重要にも、この結果は、難分解性有機物分解能の持続的な改良のために、NO₃⁻/SO₄²⁻/H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻で機能化されたd⁰オービタル基盤の遷移金属酸化物に内在された金属の種類/化学量論/構造及び機能化条件の望ましい選択が重要であることを意味する。

【0145】

前記実施例29ないし実施例33の触媒の物性分析で予測されたように、実施例31のMn_{1.5}(S)の触媒が、他の触媒 (Mn₃(S)、Mn₂(S)、Mn₁(S)及びMn₀(S)) に比べて、向上した-r_{PHENOL,0}及びη_{PHENOL}値を示すということが分かった。また、フェノール分解反応中に触媒から剥離されるMn及びFeの量を定量化し、それを表6に示した。表6で示すように、実施例31のMn_{1.5}(S)の触媒が、他の触媒 (Mn₃(S)、Mn₂(S)、Mn₁(S)及びMn₀(S)) に比べて、より少量のMnまたはFeを剥離させることが分かる。重要にも、前記結果は、難分解性有機物分解能の持続的な改良のために、SO₄²⁻で機能化された(MA)Z(MB)₃-ZO₄に内在されたMA/MBの種類及び化学量論(Z)の望ましい選択が重要であることを意味する。

【0146】

【表6】

	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33
	Mn ₃ (S)	Mn ₂ (S)	Mn _{1.5} (S)	Mn ₁ (S)	Mn ₀ (S)
Mn (mol %)	0.18 (< ±0.01)	0.60 (±0.01)	0.03 (±0.01)	0.01 (< ±0.01)	—
Fe (mol %)	—	0.01 (< ±0.01)	0.03 (±0.01)	0.07 (< ±0.01)	0.06 (< ±0.01)

(2) 非電気的フェントン反応

実施例1ないし実施例4、実施例8、実施例9を触媒として、有機物質は、水溶液に溶解された過酸化水素 (H₂O₂) 及び難分解性有機物であるフェノール (C₆H₅OH) を使用して反応実験を行う。触媒は、0.2 gを、100 mLの水溶液を反応溶液として使用し、反応実験は、25℃及びpH7で行い、反応時に使われるH₂O₂の量は、30 mmolであり、フェノールの量は、0.1 mmolである。前記の実験時に得られるフェノールの転換率を通じて得られた類似1次反応フィッティンググラフ (-ln(C_{PHENOL}/C_{PHENOL,0}) VS. time) の勾配は、フェノールが分解される反応の速度定数 (k_{APP}、min⁻¹) と同じである。各触媒のk_{APP}にNPHENOL₀ (0.1 mmol) を乗算し、それを使われる触媒の量 (0.2 g) で割って、初期フェノール分解反応速度 (-r_{PHENOL,0}) を計算し、それを図43及び図23に示した。図43を参照すれば、実施例3ないし実施例4のZrO₂(S)及びZrO₂(

P) - 0.5 触媒が、実施例 1 ないし実施例 2 の ZrO_2 及び $ZrO_2(N)$ 触媒に比べて、向上した $-r_{PHENOL,0}$ 値を示すということが分かった。この結果は、 $SO_4^{2-}/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ 官能基を表面に含有している $ZrO_2(S)$ 、 $ZrO_2(P)$ - 0.5 触媒が、官能基を含んでいない ZrO_2 触媒及び NO_3^- 官能基を表面に含有している $ZrO_2(N)$ 触媒に比べて、非電気的フェントン条件 (H_2O_2 使用条件) で向上した難分解性有機物を分解能を示すことができるということを意味する。図 23 を参照すれば、実施例 9 の $Mn(N)$ 触媒が、実施例 8 の Mn 触媒に比べて、向上した $-r_{PHENOL,0}$ 値を示すということが分かった。この結果は、 NO_3^- で機能化された $Mn(N)$ 触媒が、機能化されていない Mn 触媒に比べて、向上した難分解性有機物分解能を示すことができるということを意味する。

10

【0147】

〔実験例 3：除去剤を含んだフェノール分解実験〕

実施例 1 ないし実施例 4、実施例 8 及び実施例 9、実施例 26 ($Mn_{1.5}$) 及び実施例 31 ($Mn_{1.5}(S)$) を触媒として、実験例 2 と同じ条件で反応を行うが、反応中に形成される $\cdot OH$ 及び $NO_3\cdot/SO_4\cdot^-/H_2PO_4\cdot/HPO_4\cdot^-/PO_4^{2\cdot-}$ を互いに異なる速度で除去 (quenching) することができる除去剤であるカテコール (catechol)、ハイドロキノン (hydroquinone)、エタノール (ethanol)、tert-ブタノール (tert-butanol)、1,4-dioxane または tetrahydrofuran (THF)、テトラヒドロフランまたはイソプロピリアルコールを過量添加後、反応を進行し、その結果を図 27 ないし図 29 に図示した。また、除去剤の特定ラジカル除去速度定数 (secondary rate constants) を表 7 に図示した。

20

【0148】

【表 7】

	$k_{\cdot OH} (M^{-1} s^{-1})$	$k_{\cdot OOH} (M^{-1} s^{-1})$	$k_{NO_3\cdot} (M^{-1} s^{-1})$	$k_{SO_4\cdot^-} (M^{-1} s^{-1})$	$k_{H_2PO_4\cdot} (M^{-1} s^{-1})$
カテコール ($C_6H_6O_2$)	1.1×10^{10}	4.7×10^4	—	—	—
ハイドロキノン ($C_6H_6O_2$)	5.2×10^9	1.7×10^7	—	—	—
エタノール (C_2H_6O)	2.2×10^9	—	1.4×10^6	4.3×10^7	7.7×10^7
tert-ブタノール ($C_4H_{10}O$)	5.7×10^8	—	5.7×10^4	6.5×10^5	3.9×10^6

30

各反応進行時に添加される除去剤の量は、 d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物の表面活性種を利用した H_2O_2 触媒分解反応時に起こりうる化学反応式 32 を参照するが、実施例 1 ないし実施例 4、実施例 26 ($Mn_{1.5}$) 及び実施例 31 ($Mn_{1.5}(S)$) の触媒の電力存在下で発生する H_2O_2 の 2 倍量に触媒に存在する bulk $N/S/P$ content を加えて導出した。

【0149】

(反応式 32) $H_2O_2 \rightarrow (1/2) \cdot OH + (1/2) \cdot OOH$

除去剤添加後、進行した実験例 3 のあらゆる触媒の $-r_{PHENOL,0}$ 値が、除去剤不在時に得られる $-r_{PHENOL,0}$ 値に比べて、小さいということが分かった。これは、実施例 1 ないし実施例 4、実施例 8 及び実施例 9、実施例 26 ($Mn_{1.5}$) 及び実施例 31 ($Mn_{1.5}(S)$) を触媒として適用したフェノール分解が電気的フェントン反応時に発生する $\cdot OH$ または $NO_3\cdot/SO_4\cdot^-/H_2PO_4\cdot/HPO_4\cdot^-/PO_4^{2\cdot-}$ によって進行することを意味する。また、除去剤存在下で $NO_3^-/SO_4^{2-}/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ で機能化された実施例 2 ないし実施例 4 の触媒の $-r_{PHENOL,0}$ 値は、機能化されていない実施例 1 の触媒の $-r_{PHENOL,0}$ 値に比べて、大きいということが分かる。各除去剤のラジカル除去速度定数の傾向及

40

50

び大きさに基づいて類推するが、図 27 の結果は、 $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ で機能化された実施例 2 ないし実施例 4 の触媒が、難分解性有機物の分解のために、表面に存在する $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ を使用することを意味する。また、図 27 の結果は、機能化されていない実施例 1 の触媒が、難分解性有機物の分解のために $\cdot\text{OH}$ を使用することを意味する。

【0150】

〔実験例 4：不均一触媒反応基盤のフェノール分解〕

実施例 1 で進行するフェノール分解が、触媒表面で起こる H_2O_2 分解反応の結果、発生する $\cdot\text{OH}$ によって進行することを検証するために、実施例 1 を触媒として、前記実験例 2 と同じ条件で実験例 4 を行った。また、実施例 2 ないし実施例 4、実施例 8 (Mn) または実施例 9 (Mn (N))、実施例 31 (Mn 1.5 (S)) で進行するフェノール分解が、触媒表面の $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ によって進行することを検証するために、実施例 2 ないし実施例 4、実施例 8 (Mn)、実施例 9 (Mn (N))、実施例 31 (Mn 1.5 (S)) を触媒として、前記実験例 2 と同じ条件で実験例 4 を行った。この際、1 時間前記実験例 2 と同様に行った後、実施例 1 ないし実施例 4 のカソードを触媒がないカソードに置き換え、反応水溶液をフィルタリングし、再び実験を行う。重要にも、1 時間以後に観察されるフェノールの消耗は、触媒の不在下でもアノードで起こる酸化 (アノード酸化: anodic oxidation) のためであるか、触媒から剥離された活性種による H_2O_2 分解反応 ($\cdot\text{OH}$ 発生; 実施例 1) または触媒から剥離された $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 活性種 (実施例 2 ないし実施例 4) のためである。本方法で経時的なフェノールの転換量をモニタリングして、図 30 ないし図 32 に図示した。図 30 を参照すれば、実施例 1、実施例 2、実施例 3 及び実施例 4 のカソードの 1 時間経過以後、フェノールの転換量 ($C^* \text{PHENOL}$) は、 $181.6 (\pm 12.7) \mu\text{M}$ 、 $182.8 (\pm 16.5) \mu\text{M}$ 、 $173.4 (\pm 8.4) \mu\text{M}$ 及び $164.9 (\pm 14.1) \mu\text{M}$ と観察される。この値は、実施例 1 ないし実施例 4 の触媒をカソードにコーティングせず、進行した反応から観察される、アノード酸化に起因するフェノールの転換量である $203.4 (\pm 28.3) \mu\text{M}$ と類似している。これは、フェノール分解反応が電極にコーティングされて剥離されていない H_2O_2 アクチベーター (実施例 1) または $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 活性種による不均一触媒現象に基づいて起こることを意味する。

【0151】

図 31 を参照すれば、反応溶液の 1 時間経過後、フェノールの転換率 ($X \text{PHENOL}$) が $5.2 (\pm 0.8) \%$ 及び $5.3 (\pm 0.5) \%$ と観察される。この値は、触媒を投入せず、進行した反応から観察される、 H_2O_2 によるフェノール分解に起因するフェノールの転換率 ($X \text{PHENOL}$) である $4.3 (\pm 0.5) \%$ と類似している。これは、フェノール分解反応が実施例 8 の場合、剥離されていない Mn^{2+} 種による H_2O_2 割れ ($\cdot\text{OH}$ 発生) に基づいて起こり、実施例 9 の場合、剥離されていない NO_3^- 活性種を用いる不均一触媒反応に基づいて起こることを意味する。

【0152】

図 32 を参照すれば、実施例 31 のカソードの 1 時間経過後、フェノールの転換率 ($X \text{PHENOL}$) が $18.4 (\pm 2.5) \%$ と観察される。この値は、実施例 31 の触媒をカソードにコーティングせず、進行した反応から観察される、陽極酸化に起因するフェノールの転換率 ($X \text{PHENOL}$) である $16.7 (\pm 0.6) \%$ と類似している。これは、フェノール分解反応が電極にコーティングされて剥離されていない SO_4^{2-} 活性種による不均一触媒反応に基づいて起こることを意味する。

【0153】

〔実験例 5：電子常磁性共鳴 (EPR) 分光法の分析実験〕

実施例 8 (Mn) の触媒で起こる H_2O_2 割れ ($\cdot\text{OH}$ 発生) 反応と実施例 9 (Mn (N)) の触媒表面で NO_3^- 活性種の生成を証明するために、EPR 分光法の分析実験を行

い、その結果を図 3 3 に示した。実施例 8 及び実施例 9 を触媒として、有機物質は、水溶液に溶解された過酸化水素 (H_2O_2) を使用して反応実験を行う。触媒は、 0.02 g を、 10 mL の水溶液を反応溶液として使用し、反応実験は、 25°C 及び $\text{pH} 7$ で行い、反応時に使われる H_2O_2 の量は、 3 mmol であり、 $\cdot\text{OH}$ または $\text{NO}_3\cdot$ 表面種ラジカルの付加生成物 (adduct) の形成のために、 30 mmol の $5, 5\text{-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide}$ (DMPO) を使用した。もし、反応溶液内に $\cdot\text{OH}$ または $\text{NO}_3\cdot$ 表面種が存在するならば、DMPO と反応して、それぞれ DMPO-OH または HDMPO-OH ラジカルを形成しなければならない。図 2 3 で証明されたように、実施例 8 (Mn) または実施例 9 (Mn(N)) の触媒は、反応中に DMPO-OH または HDMPO-OH ラジカルを形成することが究明された。重要にも、これは、実施例 9 (Mn(N)) の触媒表面で $\cdot\text{OH}$ $\text{NO}_3\cdot$ ラジカル移動が非常に迅速に起こり、 $\text{NO}_3\cdot$ 表面種が存在する直接的な証拠を提示する。

【0154】

〔実験例 6：触媒の耐久性テスト〕

開発された触媒の耐久性の検証のために、実施例 1 ないし実施例 4、実施例 8 及び実施例 9、実施例 31 の $\text{Mn}_{1.5}(\text{S})$ を触媒として、前記実験例 2 と同じ条件で実験例 6 を行った。各反応サイクル以後の触媒は、洗浄 / 乾燥 / 蓄積して、次の反応サイクルに適用された。実験例 6 の結果を図 3 4 ないし図 3 6 に図示した。本実験時に得られるフェノールの転換率を通じて得られた類似 1 次反応フィッティンググラフ ($-\ln(\text{CPHENOL} / \text{CPHENOL}_0) \text{ VS. time}$) の勾配は、フェノールが分解される反応の速度定数 ($k_{\text{APP}}, \text{min}^{-1}$) と同じである。各触媒の k_{APP} に NPHENOL_0 (0.1 mmol) を乗算し、それを使われる触媒の量 (0.2 g) で割って、初期フェノール分解反応速度 ($-r_{\text{PHENOL}, 0}, \mu\text{mol PHENOL g CAT}^{-1} \text{ min}^{-1}$) を計算し、それを図 3 4 ないし図 3 6 に示した。

【0155】

実施例 1 ないし実施例 4 の触媒の場合、 $-r_{\text{PHENOL}, 0}$ の値が反応サイクルが増加するほど持続的に減少するということが分かった。それにも拘らず、実験例 2 (1 回次: 1st cycle) から観察される触媒の $-r_{\text{PHENOL}, 0}$ 値の傾向 ($\text{ZrO}_2 < \text{ZrO}_2(\text{N}) < \text{ZrO}_2(\text{S}) < \text{ZrO}_2(\text{P}) - 0.5$) が、5 回次 (5th cycle) にもそのまま保持されるということが分かる。これは、実験例 1 及び実験例 2 の結果と同様に、難分解性有機物分解能の持続的な改良のために、 $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ で機能化された d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物に内在された金属の種類 / 化学量論 / 構造及び機能化条件の望ましい選択が重要であることを意味する。 NO_3^- で機能化された Mn(N) の場合、 $-r_{\text{PHENOL}, 0}$ の値が反応サイクルが増加するほど $\sim 1.2 \mu\text{mol PHENOL g CAT}^{-1} \text{ min}^{-1}$ から $\sim 0.8 \mu\text{mol PHENOL g CAT}^{-1} \text{ min}^{-1}$ に持続的に減少するにも拘らず、機能化されていない Mn 触媒に比べて、非常に大きな $-r_{\text{PHENOL}, 0}$ の値をリサイクル (recycle) の実験の間に示すということが分かる。これは、 NO_3^- で機能化された Mn(N) が機能化されていない Mn 触媒に比べて、非常に向上した難分解性有機物分解能の再生性 (recyclability) を示すということの意味する。

【0156】

$\text{Mn}_{1.5}(\text{S})$ の場合、 $-r_{\text{PHENOL}, 0}$ の値が反応サイクルが増加するほど $\sim 1.4 \mu\text{mol PHENOL g CAT}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (1 回次) から $\sim 0.4 \mu\text{mol PHENOL g CAT}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (5 回次) に持続的に減少するということが分かった。それにも拘らず、5 番目のサイクルから観察される $\text{Mn}_{1.5}(\text{S})$ の $-r_{\text{PHENOL}, 0}$ の値は、実施例 29 ($\text{Mn}_3(\text{S}); 0.1 \mu\text{mol PHENOL g CAT}^{-1} \text{ min}^{-1}$) 及び実施例 33 ($\text{Mn}_0(\text{S}); 0.8 \mu\text{mol PHENOL g CAT}^{-1} \text{ min}^{-1}$) の最初のサイクルから観察される $-r_{\text{PHENOL}, 0}$ 値に比べて、大きい、類似していることが分かる。重要にも、この結果は、実験例 24 及び実験例 25 の結

果と同様に、難分解性有機物分解能の持続的な改良のために、 SO_4^{2-} で機能化された $(\text{MA})\text{Z}(\text{MB})_3 - \text{ZO}_4$ に内在された MA / MB の種類及び化学量論 (Z) の望ましい選択が重要であることを意味する。

【0157】

〔実験例7：アニリン (aniline) 分解実験〕

開発された触媒の適用のために、実施例1ないし実施例4、実施例29ないし実施例33を触媒として、電極は、グラファイト電極、有機物質は、アニリン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$)、そして、 Na_2SO_4 電解質水溶液を使用して電気的フェントン反応実験を行った。触媒を電極にコーティングさせる時、バインダーとしてフッ化ポリビニリデン (PVDF) を使用した。触媒は、0.2 g を、アニリン 0.1 mmol (NANILINE, 0) 及び Na_2SO_4 0.2 mol が溶解された 100 mL の水溶液を反応溶液として使用する。電気的フェントン反応実験は、25 及び pH 7 で 0.04 W 電力で行った。前記の実験時に得られる測定値を補正したアニリンの転換率を通じて得られた類似1次反応フィッティンググラフ ($-\ln(\text{CANILINE} / \text{CANILINE}, 0) \text{ VS. time}$) の勾配は、アニリンが分解される反応の速度定数 (k_{APP} , min^{-1}) と同じである。各触媒の k_{APP} に NANILINE, 0 (0.1 mmol) を乗算し、それを使われる触媒の量 (0.2 g) に含まれた NCO 値 (前述した CO に接近可能な触媒 gram 当たりルイス酸のモル数; 表2に提示) で割って、初期アニリン分解反応速度 ($-r_{\text{ANILINE}, 0}$, min^{-1}) を計算し、それを図37、図38に示した。前記実施例1ないし実施例4の触媒の物性分析で予測されたように、 $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 官能基を表面に含有している $\text{ZrO}_2(\text{N})$ 、 $\text{ZrO}_2(\text{S})$ 、 $\text{ZrO}_2(\text{P}) - 0.5$ 触媒が、官能基を含んでいない ZrO_2 触媒に比べて、向上した $-r_{\text{ANILINE}, 0}$ 値を示すということが分かった。また、前記実施例2ないし実施例4の触媒の物性分析で予測されたように、実施例4の $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 官能基を表面に含有する $\text{ZrO}_2(\text{P}) - 0.5$ の触媒が、 $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$ で機能化された実施例2 ($\text{ZrO}_2(\text{N})$) 及び実施例3 ($\text{ZrO}_2(\text{S})$) の触媒に比べて、向上した $-r_{\text{ANILINE}, 0}$ 値を示すということが分かった。この結果は、 $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 官能基が、 $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$ 官能基に比べて、難分解性有機物分解能の向上により望ましいことを意味する。また、アニリン分解反応中に触媒から剥離される Zr の量は、無視できるほど小さいということが分かった。重要にも、この結果は、難分解性有機物分解能の持続的な改良のために、 $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ で機能化された d^0 オービタル基盤の遷移金属酸化物に内在された金属の種類 / 化学量論 / 構造及び機能化条件の望ましい選択が重要であることを意味する。

【0158】

また、電気的フェントン反応実験時に、アニリンの転換率に比べて、炭素 (carbon) の転換率を η_{ANILINE} と定量化し、それを図38に示した。前記実施例29ないし実施例22の触媒の物性分析で予測されたように、実施例31の $\text{Mn}_{1.5}(\text{S})$ の触媒が、他の触媒 ($\text{Mn}_3(\text{S})$ 、 $\text{Mn}_2(\text{S})$ 、 $\text{Mn}_1(\text{S})$ 及び $\text{Mn}_0(\text{S})$) に比べて、向上した $-r_{\text{ANILINE}, 0}$ 及び η_{ANILINE} 値を示すということが分かった。重要にも、実験例7の結果は、実験例1、実験例2及び実験例6の結果と同様に、難分解性有機物分解能の持続的な改良のために、 SO_4^{2-} で機能化された $(\text{MA})\text{Z}(\text{MB})_3 - \text{ZO}_4$ に内在された MA / MB の種類及び化学量論 (Z) の望ましい選択が重要であることを意味する。

【0159】

〔実験例8：フェノール分解実験〕

実施例1及び互いに異なる bulk P contents を有する実施例4ないし実施例7を触媒として、電極は、グラファイト電極、有機物質は、フェノール ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)、そして、 Na_2SO_4 電解質水溶液を使用して電気的フェントン反応実験を行う。触媒を電極にコーティングさせる時、バインダーとしてフッ化ポリビニリデン (PVDF) を

使用する。触媒は、0.2 gを、フェノール0.1 mmol (NPHENOL, 0) 及び Na_2SO_4 0.2 molが溶解された100 mLの水溶液を反応溶液として使用する。電氣的フェントン反応実験は、25 °C 及びpH 7で0.04 W電力で行う。前記の実験時に得られるフェノールの転換率を通じて得られた類似1次反応フィッティンググラフ ($-\ln(\text{CPHENOL} / \text{CPHENOL}, 0) \text{ VS. time}$) の勾配は、フェノールが分解される反応の速度定数 ($k_{\text{APP}}, \text{min}^{-1}$) と同じである。各触媒の k_{APP} にNPHENOL, 0 (0.1 mmol) を乗算し、それを使われる触媒の量 (0.2 g) で割って、初期フェノール分解反応速度 ($-r_{\text{PHENOL}, 0}, \text{min}^{-1}$) を計算し、それを図39に示した。互いに異なる量の $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 官能基を表面に含有している $\text{ZrO}_2(\text{P}) - 0.5$ 、 $\text{ZrO}_2(\text{P}) - 1.0$ 、 $\text{ZrO}_2(\text{P}) - 1.5$ 、 $\text{ZrO}_2(\text{P}) - 2.0$ 触媒が、官能基を含んでいない ZrO_2 触媒に比べて、向上した $-r_{\text{PHENOL}, 0}$ 値を示すということが分かった。また、実施例6の $\text{ZrO}_2(\text{P}) - 1.5$ の触媒が、 $\text{ZrO}_2(\text{P}) - 0.5$ 、 $\text{ZrO}_2(\text{P}) - 1.0$ 、 $\text{ZrO}_2(\text{P}) - 2.0$ 触媒に比べて、向上した $-r_{\text{PHENOL}, 0}$ 値を示すということが分かった。この結果は、1.5 wt%の bulk P contentsを有する触媒が、難分解性有機物分解能の向上に最も望ましく、bulk P contentsの変化が、 $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 官能基の個数 / 分布の変化を導き出すことができるので、難分解性有機物分解能の持続的な改良のために、 $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 官能基の個数 / 分布の最適化が重要であることを意味する。

10

【0160】

20

〔実験例9： NO_3^- で機能化された遷移金属酸化物のフェノール分解の適用性の検証〕
 NO_3^- 官能基を含む遷移金属酸化物触媒の難分解性有機物分解の適用性を証明するために、実施例10ないし実施例14のMn、Fe、Co、Ni、Cu酸化物を触媒として、前記実験例2のフェノール分解実験と同じ条件で実験例7を行い、その結果を図41に示した。実施例10ないし実施例14の触媒の場合、有意な範囲の $-r_{\text{PHENOL}, 0}$ 値 ($0.7 - 1.2 \mu\text{mol PHENOL gCAT}^{-1} \text{ min}^{-1}$) を示すということが分かった。これは、本発明から提示された、1) 触媒の製造方法及び2) 触媒表面に存在する NO_3^- 表面種によるフェノール分解方法論が、多様な金属酸化物触媒を使用しても可能であるということを示す。

【0161】

30

〔実験例10：フェノール分解実験〕

(1) 電氣的フェントン反応

$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 官能基を含む非 d^0 - オービタル基盤の遷移金属酸化物触媒の難分解性有機物分解の適用性を証明するために、実施例15ないし実施例19のMn、Fe、Co、Ni、Cu酸化物を触媒として、前記実験例2のフェノール分解実験と同じ条件で実験例9を行い、その結果を図40に示した。実施例15ないし実施例19の触媒の場合、有意な範囲の $-r_{\text{PHENOL}, 0}$ 値 ($1.3 - 2.1 \mu\text{mol PHENOL gCAT}^{-1} \text{ min}^{-1}$) を示すということが分かった。これは、本発明から提示された触媒表面に存在する $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 表面種によるフェノール分解方法論が、多様な非 d^0 - オービタル基盤の遷移金属酸化物触媒を使用しても可能であるということを示す。

40

【0162】

したがって、本発明の一実施例による電氣的フェントン反応システム用触媒は、表面が $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 種で機能化された d^0 - オービタル基盤または非 d^0 - オービタル基盤の触媒をカソードにコーティングさせるが、 $\cdot\text{OH}$ からのラジカル移動の結果、形成された $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{\cdot-} / \text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot-} / \text{HPO}_4^{\cdot-} / \text{PO}_4^{2\cdot-}$ 官能基を触媒表面に分散させて、不均一触媒反応に基づいて難分解性有機物を分解することができる。また、遷移金属酸化物に内在された金属の種類 / 化学量論 / 構造または $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{\cdot-} / \text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot-} / \text{HPO}_4^{\cdot-} / \text{PO}_4^{2\cdot-}$ 官能基の個数 / 分布によって難分解性有機物分解反応の効率を調節するか、増加させ、分

50

解反応時に、表面活性金属種 (H_2O_2 アクチベーター) または $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 官能基の触媒表面からの剥離現象を減少せうする。したがって、前記触媒を用いて有機物質を分解する電氣的フェントン反応システムにおいて、性能及び寿命を向上させる効果がある。

【0163】

(2) 非電氣的フェントン反応

$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 官能基を含む非 d^0 - オービタル基盤の遷移金属酸化物触媒の非電氣的フェントン条件 (H_2O_2 使用条件) で難分解性有機物分解の適用性を証明するために、実施例 15 ないし実施例 19 の Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 酸化物を触媒として、有機物質は、水溶液に溶解された過酸化水素 (H_2O_2) 及び難分解性有機物であるフェノール ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) を使用して反応実験を行った。触媒は、0.2 g を、100 mL の水溶液を反応溶液として使用し、反応実験は、25 及び pH 7 で行い、反応時に使われる H_2O_2 の量は、30 mmol であり、フェノールの量は、0.1 mmol である。前記の実験時に得られるフェノールの転換率を通じて得られた類似 1 次反応フィッティンググラフ ($-\ln(\text{C}_{\text{PHENOL}} / \text{C}_{\text{PHENOL}, 0}) \text{ VS. } t(\text{time})$) の勾配は、フェノールが分解される反応の速度定数 ($k_{\text{APP}}, \text{min}^{-1}$) と同じである。各触媒の k_{APP} に $\text{N}_{\text{PHENOL}, 0}$ (0.1 mmol) を乗算し、それを使われる触媒の量 (0.2 g) で割って、初期フェノール分解反応速度 ($-r_{\text{PHENOL}, 0}$) を計算し、それを図 44 に示した。

実施例 15 ないし実施例 19 の触媒の場合、有意な範囲の $-r_{\text{PHENOL}, 0}$ 値 (0.4 - 1.4 $\mu\text{mol PHENOL g CAT}^{-1} \text{ min}^{-1}$) を示すということが分かった。これは、本発明から提示された触媒表面に存在する $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 表面種が非電氣的フェントン条件 (H_2O_2 使用条件) でも生成可能であるということの意味し、非電氣的フェントン条件 (H_2O_2 使用条件) で $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ 表面種によるフェノール分解方法論が、多様な非 d^0 - オービタル基盤の遷移金属酸化物触媒を使用しても可能であるということの意味する。

【0164】

〔実験例 11：フェノール分解実験〕

SO_4^{2-} 官能基を含む非 d^0 - オービタル基盤の遷移金属酸化物触媒の非電氣的フェントン条件 (H_2O_2 使用条件) で難分解性有機物分解の適用性を証明するために、実施例 20 ないし実施例 23 の Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu 酸化物を触媒として、有機物質は、水溶液に溶解された過酸化水素 (H_2O_2) 及び難分解性有機物であるフェノール ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) を使用して反応実験を行った。触媒は、0.2 g を、100 mL の水溶液を反応溶液として使用し、反応実験は、25 及び pH 7 で行い、反応時に使われる H_2O_2 の量は、30 mmol であり、フェノールの量は、0.1 mmol である。前記の実験時に得られるフェノールの転換率を通じて得られた類似 1 次反応フィッティンググラフ ($-\ln(\text{C}_{\text{PHENOL}} / \text{C}_{\text{PHENOL}, 0}) \text{ VS. } t(\text{time})$) の勾配は、フェノールが分解される反応の速度定数 ($k_{\text{APP}}, \text{min}^{-1}$) と同じである。各触媒の k_{APP} に $\text{N}_{\text{PHENOL}, 0}$ (0.1 mmol) を乗算し、それを使われる触媒の量 (0.2 g) で割って、初期フェノール分解反応速度 ($-r_{\text{PHENOL}, 0}$) を計算し、それを図 45 に示した。

【0165】

実施例 20 ないし実施例 23 の触媒の場合、有意な範囲の $-r_{\text{PHENOL}, 0}$ 値 (0.3 - 1.2 $\mu\text{mol PHENOL g CAT}^{-1} \text{ min}^{-1}$) を示すということが分かった。これは、本発明から提示された非 d^0 - オービタル基盤の遷移金属触媒表面に存在する SO_4^{2-} 表面種が非電氣的フェントン条件 (H_2O_2 使用条件) でも生成可能であるということの意味し、非電氣的フェントン条件 (H_2O_2 使用条件) で SO_4^{2-} 表面種によるフェノール分解方法論が、多様な非 d^0 - オービタル基盤の遷移金属酸化物触媒を使用しても可能であるということの意味する。

【0166】

10

20

30

40

50

〔実験例 12：フェノール（ C_6H_5OH ）分解実験の活性化エネルギー導出〕

実施例 8 及び実施例 9 を触媒として、前記実験例 8 のフェノール分解実験と同じ条件で反応実験を行うが、反応温度のみ 25、35、45 及び 55 に変化して実験を行った。前記の実験時に得られる測定値（ H_2O_2 によるフェノール分解及び触媒のフェノール吸着）が補正されたフェノールの転換率を通じて得られた類似 1 次反応フィッティンググラフ（ $-\ln(C_{PHENOL}/C_{PHENOL,0}) VS. time$ ）の勾配は、フェノールが分解される反応の速度定数（ $k_{App, min^{-1}}$ ）と同じである。得られた反応の速度定数を Arrhenius plotting（ $\ln(k_{App})$ versus $1/T$ ； T ：反応温度）し、得られる勾配を用いてフェノール分解反応の活性化エネルギーを導出し、それを図 46 に示した。実施例 9 の $Mn(N)$ 触媒が、実施例 1 の Mn 触媒よりも小さな活性化エネルギーを示すということが分かる。これは、 NO_3^- で機能化された $Mn(N)$ 触媒が、機能化されていない Mn 触媒に比べて、向上した単位時間当たり難分解性有機物分解能を示すことができるということを意味する。

10

【0167】

本発明は、前述したように望ましい実施例を挙げて図示して説明したが、前記実施例に限定されず、本発明の精神を外れない範囲内で当業者によって多様な変形と変更とが可能である。そのような変形例及び変更例は、本発明と添付の特許請求の範囲の範囲内に属するものと認めなければならない。

【符号の説明】

【0168】

20

1 非電気的フェントン反応システム

11 電解槽

12 電解質水溶液

13 過酸化水素供給部

14 触媒構造体

141 遷移金属酸化物触媒結晶粒子

142 担持体

143 支持体

100、100' 電気的フェントン反応システム

110 電解槽

30

120 電解質水溶液

130 第 1 電極

140 第 2 電極

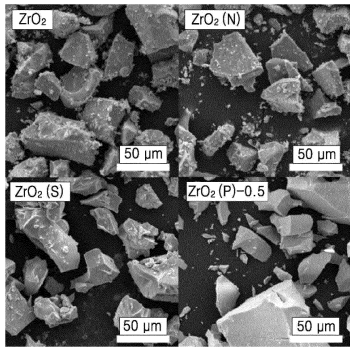
160 電気的フェントン反応システム用触媒

40

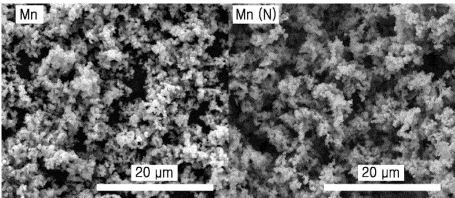
50

【図面】

【図 1】

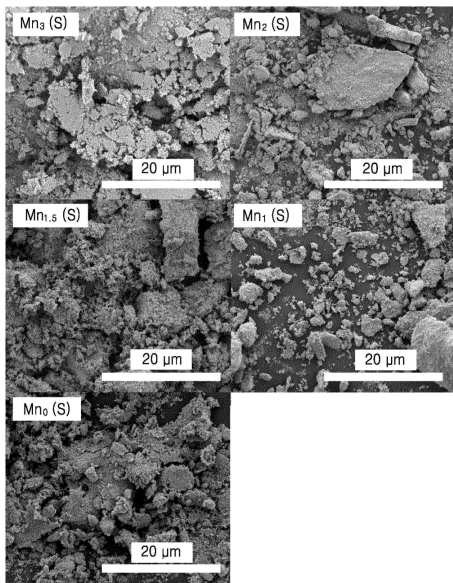


【図 2】

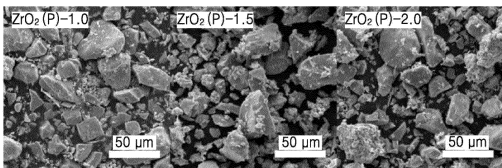


10

【図 3】



【図 4】



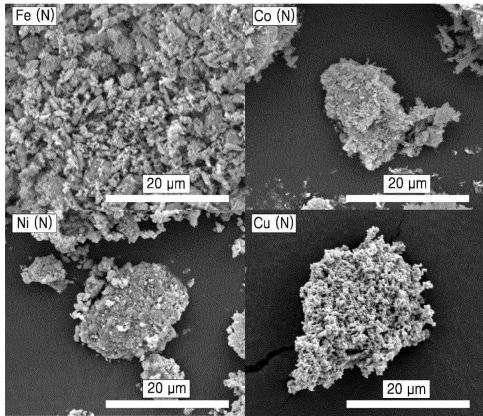
20

30

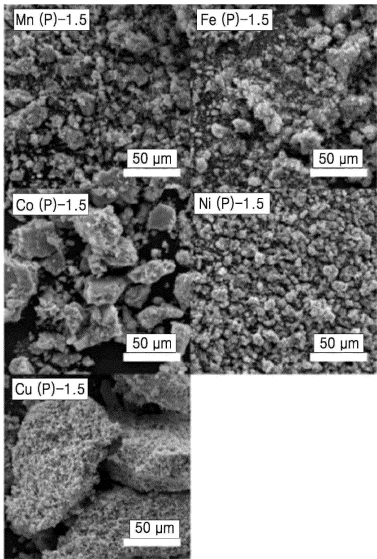
40

50

【図 5】

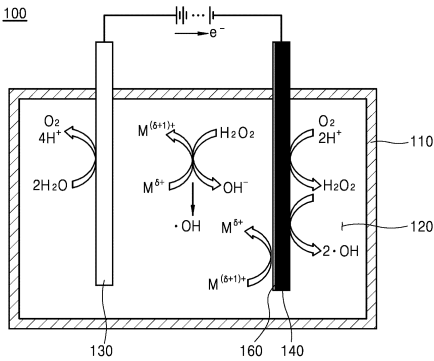


【図 6】

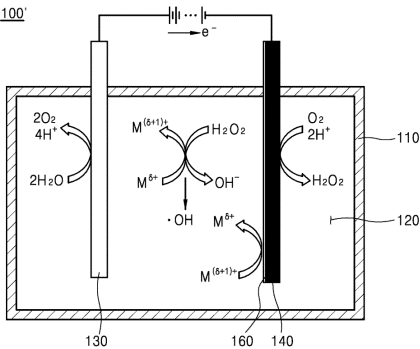


10

【図 7】



【図 8】



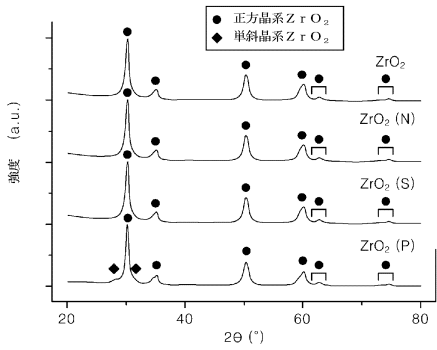
20

30

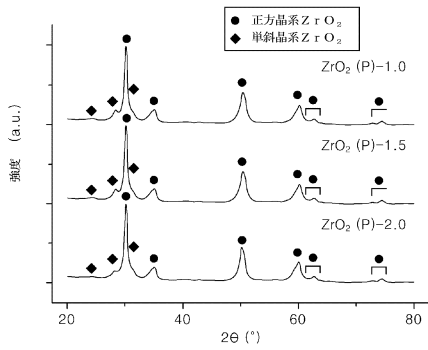
40

50

【図 9】

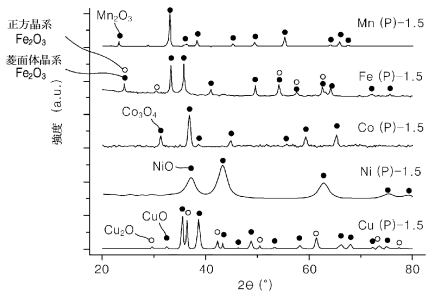


【図 10】

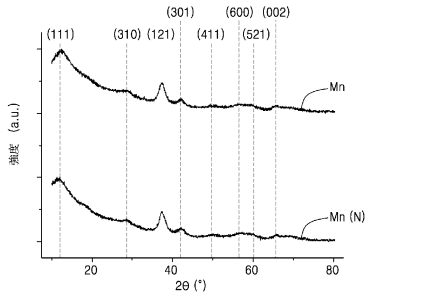


10

【図 11】

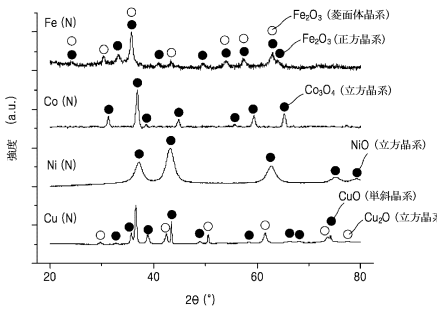


【図 12】

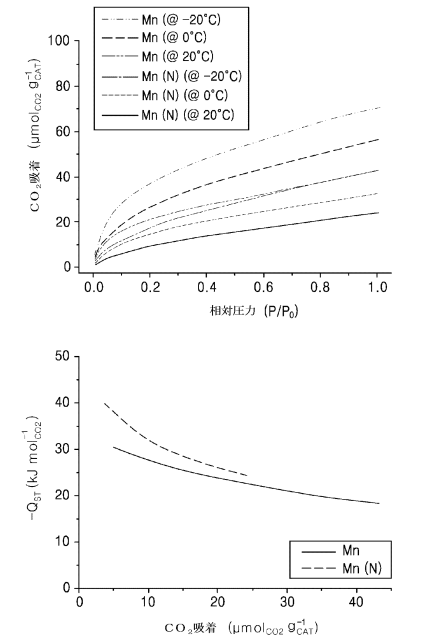


20

【図 13】



【図 14】

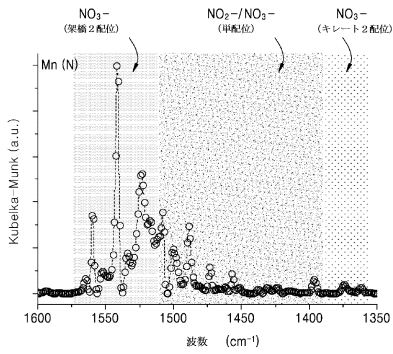


30

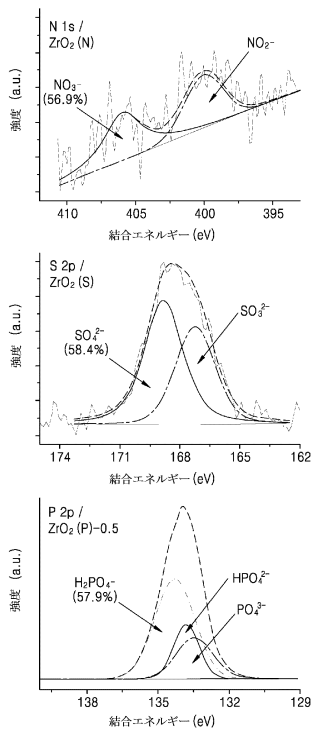
40

50

【図 15】



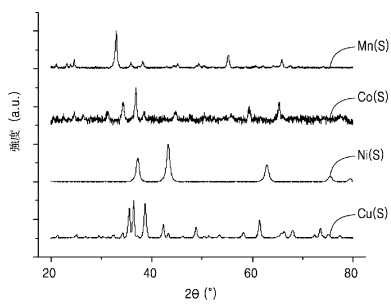
【図 16】



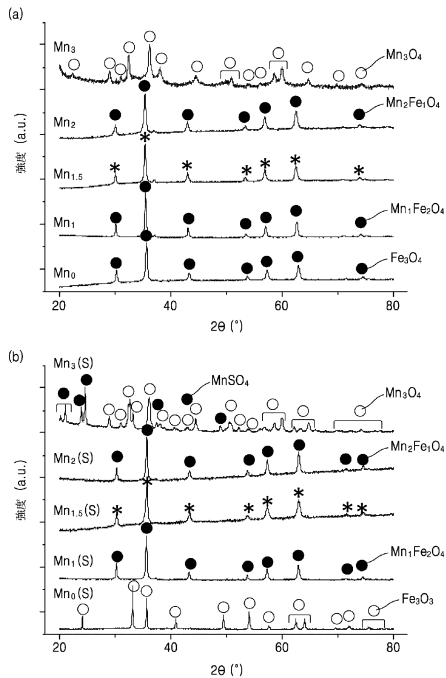
10

20

【図 17】



【図 18】

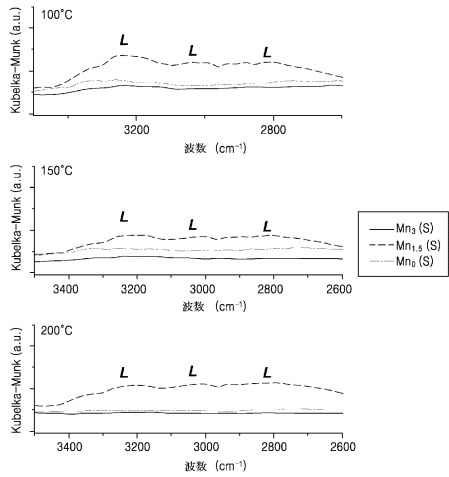


30

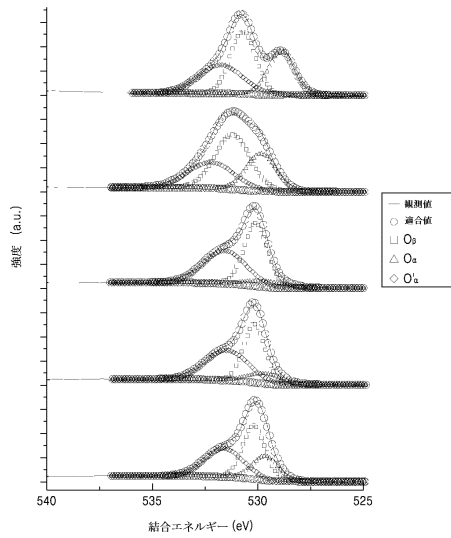
40

50

【図 19】

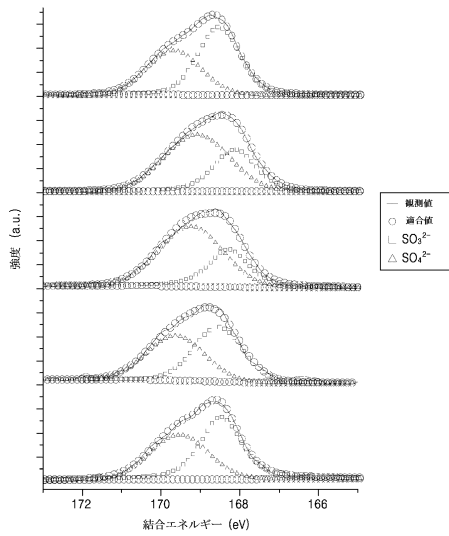


【図 20】

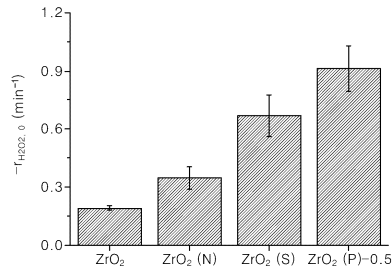


10

【図 21】



【図 22】



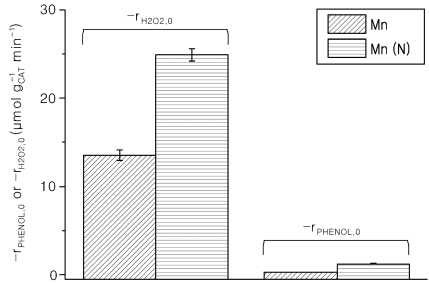
20

30

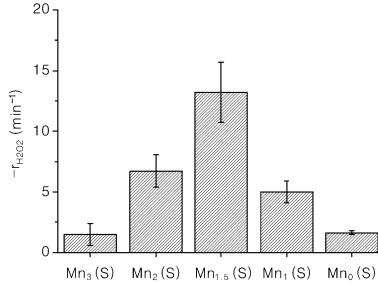
40

50

【図 23】

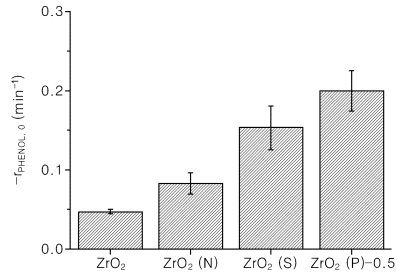


【図 24】

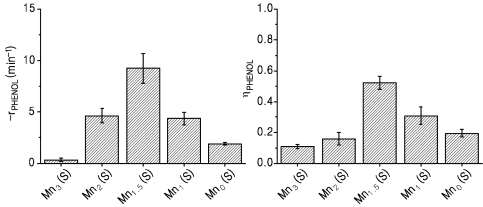


10

【図 25】

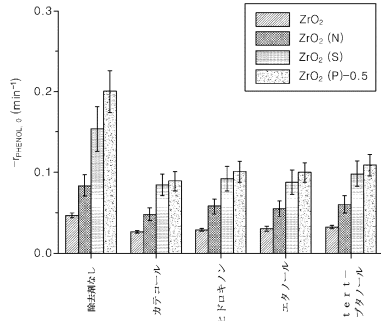


【図 26】

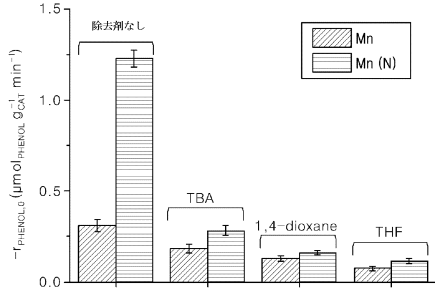


20

【図 27】



【図 28】

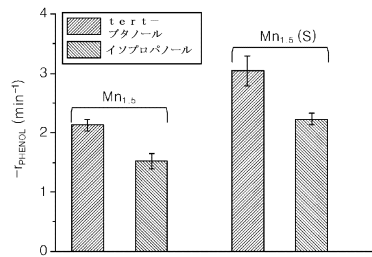


30

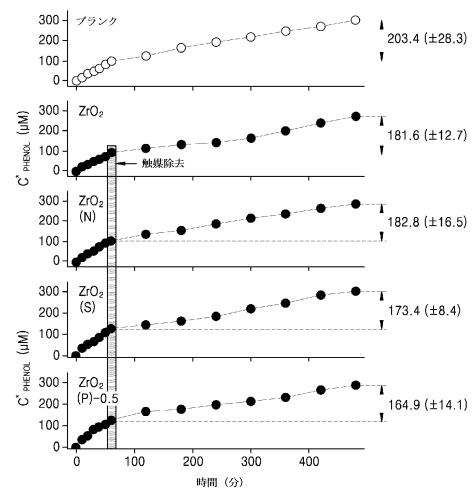
40

50

【図 29】

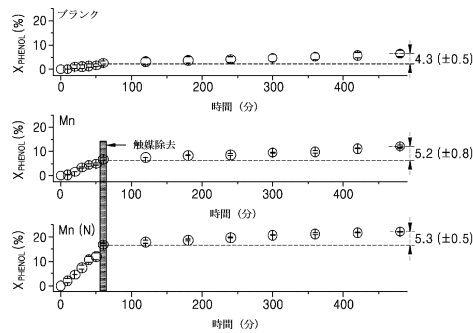


【図 30】

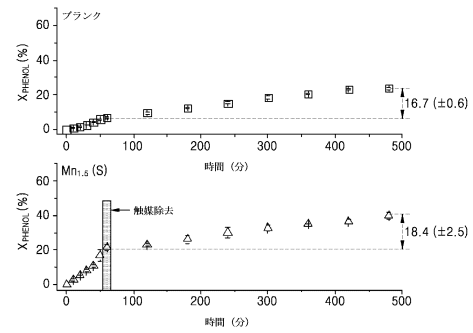


10

【図 31】

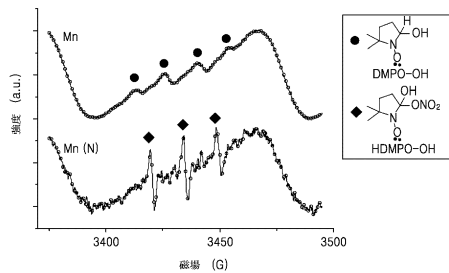


【図 32】

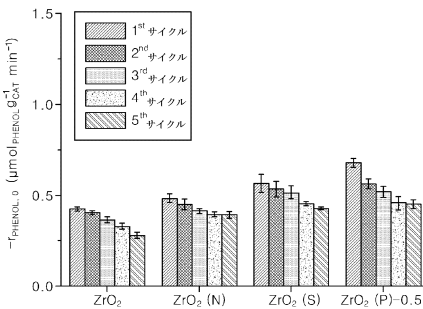


20

【図 33】



【図 34】

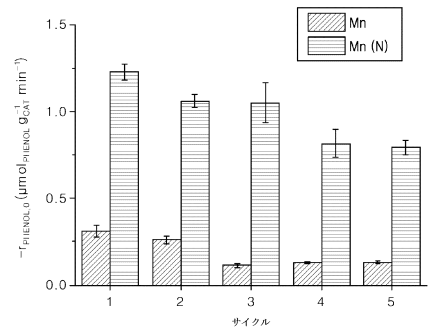


30

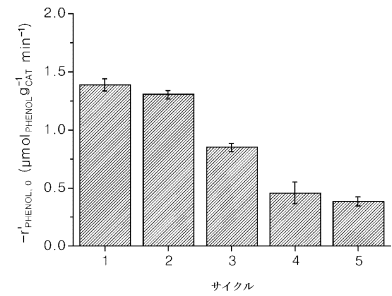
40

50

【図 35】

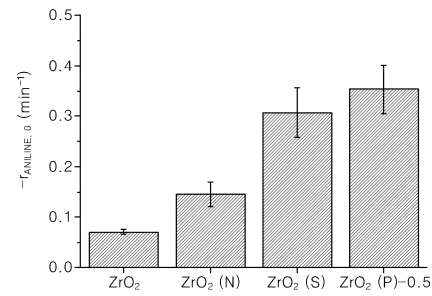


【図 36】

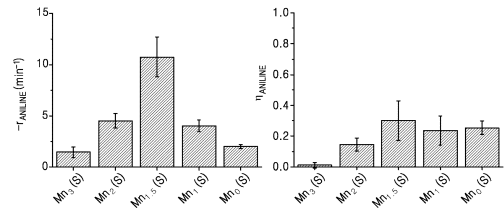


10

【図 37】

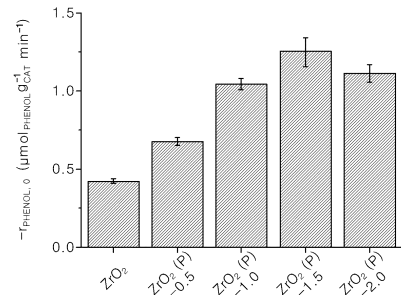


【図 38】

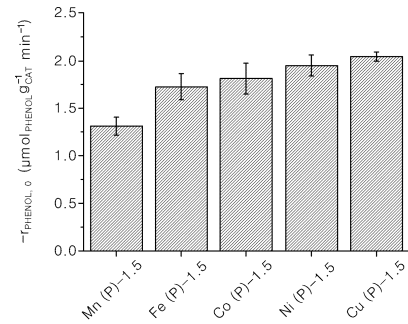


20

【図 39】



【図 40】

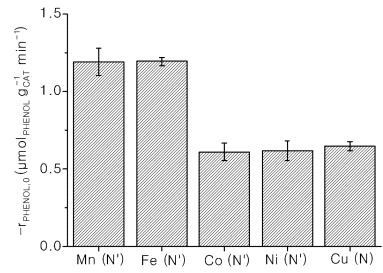


30

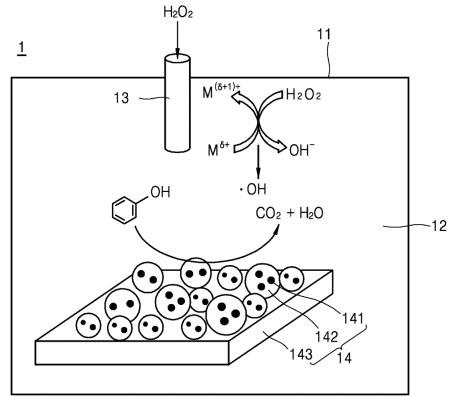
40

50

【図 4 1】

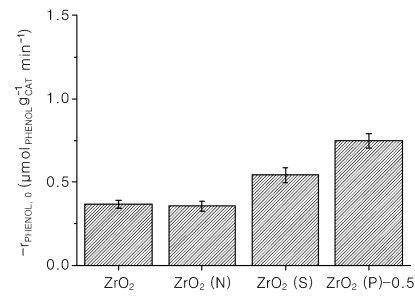


【図 4 2】

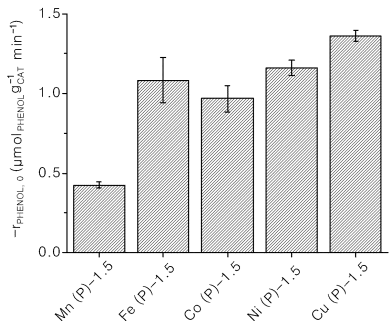


10

【図 4 3】

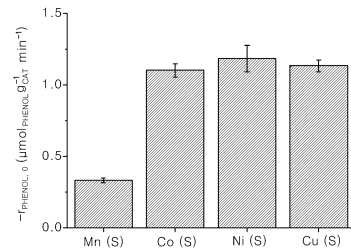


【図 4 4】

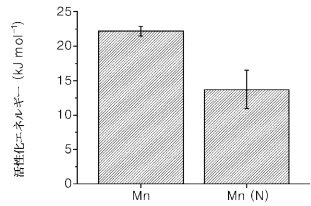


20

【図 4 5】



【図 4 6】



30

40

50

フロントページの続き

(32)優先日 令和2年5月14日(2020.5.14)

(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

(31)優先権主張番号 10-2020-0091558

(32)優先日 令和2年7月23日(2020.7.23)

(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

審査官 若土 雅之

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 0 8 2 4 2 3 (J P , A)

特開平 0 2 - 0 7 1 8 4 0 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 3 1 3 9 8 4 (J P , A)

KIM, Jongsik et al. , Enhancing the decomposition of refractory contaminants on SO4²⁻-functionalized iron oxide to accommodate surface SO4^{•-} - generated via radical transfer from[•] OH , Appl. Catal. B Environ. , NL , Elsevier B.V. , 2019年04月08日 , Vol. 252 , pp. 62-76 , DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.04.015

WANG, Qiangwei et al. , Effect of Iron Oxide Promoted Sulfated Zirconia on the Oxidative Efficiency of H2O2/O3 for Acetic Acid Degradation in Strong Acidic Water , Ind. Eng. Chem. Res. , 米国 , American Chemical Society , 2016年09月23日 , Vol. 55, No. 40 , pp. 10513-10522 , DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02483

LOUSADA, Claudio M. et al. , Mechanism of H2O2 Decomposition on Transition Metal Oxide Surfaces , J. Phys. Chem. C , Vol. 116, No. 17 , 米国 , American Chemical Society , 2012年04月18日 , pp. 9533-9543 , DOI: 10.1021/jp300255h

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

C 2 5 B 1 1 / 0 0 - 1 1 / 1 8

H 0 1 M 4 / 8 6 - 4 / 9 8

S c o p u s

J S T P l u s (J D r e a m I I I)

J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)

J S T C h i n a (J D r e a m I I I)