(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021 년 10 월 28 일 (28.10.2021)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2021/215684 A1

(51) 국제특허분류:
B01J 21/18 (2006.01) *B01J 37/12* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *C01B 15/027* (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/003842

(22) 국제출원일: 2021 년 3 월 29 일 (29.03.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0048855 2020 년 4 월 22 일 (22.04.2020) KR

(71) 출원인: 울산과학기술원 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) [KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(72) 발명자: 백종범 (BAEK, Jong-Beom); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 노혁준 (NOH, Hyukjun); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 한가오펑 (HAN, Gaofeng); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

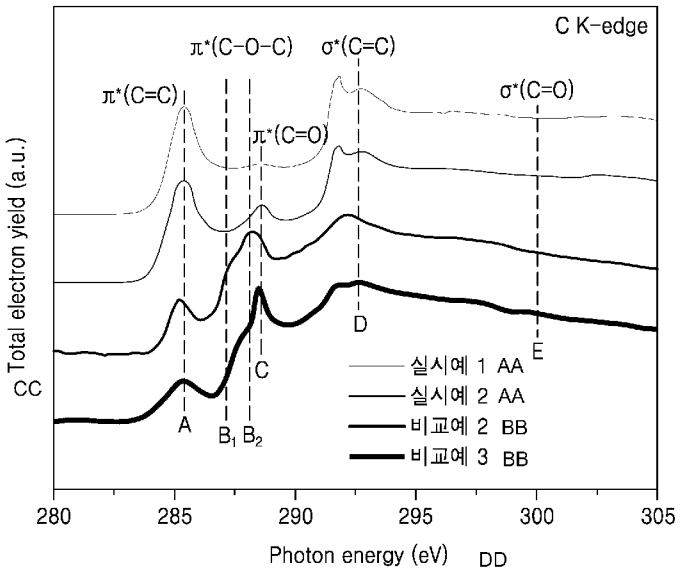
(74) 대리인: 리앤목 특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13, 대림아크로텔 12층, Seoul (KR).

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

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유

(54) **Title:** HYDROGEN PEROXIDE-GENERATING CATALYST AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭:** 과산화수소 발생 촉매 및 이의 제조 방법



AA ... Example
BB ... Comparative example
CC ... Total electron yield
DD ... Photon energy
EE ... C K-edge

(57) **Abstract:** The present invention relates to a hydrogen peroxide-generating catalyst comprising a functionalized carbonaceous nanoplate, and a preparation method therefor, the catalyst including an oxygen-containing group having carbonyl groups provided at the base surface and edge of the carbonaceous nanoplate.

(57) **요약서:** 탄소질 나노플레이트의 기저면 및 엣지에 제공된 카보닐기를 포함하는 산소-함유 그룹을 포함한, 관능화 탄소질 나노플레이트를 포함하는 과산화수소 발생 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

WO 2021/215684 A1

[다음 쪽 계속]

럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 과산화수소 발생 촉매 및 이의 제조 방법

기술분야

[1] 과산화수소 발생 촉매 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[2] 본 발명은 연구과제명 "차원조절 유기구조체 연구단"이라는 제목의 과제고유번호 1711099164로서 과학기술정보통신부의 자금을 지원 받아 이루어졌다.

배경기술

[3] 과산화수소는 소독제, 표백제, 살균제, 화학 합성에서 친환경 산화제로서 사용될 뿐만 아니라 잠재적인 에너지 운반체로서도 광범위하게 사용된다. Global Industry Analysts, Inc.의 보고서에 따르면, H_2O_2의 전세계 소비량은 2024년까지 6,000만 톤에 이를 것으로 예상된다. 한편, 현재 모든 H_2O_2의 약 99 %가 다-단계 안트라퀴논 공정을 사용하여 생산되고 있는 실정이다. 그러나, 이러한 공정은 에너지 집약적이며 통제된 공장에서만 수행될 수 있다.

[4] 안트라퀴논 공정의 고유한 복잡성으로 인해 많은 연구자들은 간단한 장비를 사용하여 소규모로 현장에서 H_2O_2를 지속적으로 생산할 수 있는 단-단계(one-step) 방법에 대한 연구를 진행하였고, 연구된 단-단계 방법 중, 전기화학 합성 접근법은 전술한 요구를 충족시키기 위한 최선의 선택 중 하나였다.

[5] 금속-비함유(metal-free) 산화 탄소 재료는 간단한 합성 절차, 비용 효율성 및 높은 활성 및 선택성을 제공하기 때문에 이러한 응용 분야에서 특히 주목받아왔다. 하지만, 산화 탄소 재료의 산소 환원 촉매 활성은 다-단계 안트라퀴논 공정을 대체하기에는 여전히 부족한 실정이다.

[6] 이에, 과산화수소의 전기 화학적 합성에 사용하기 위한 과산화수소 발생 촉매에 대한 산업계의 요구가 여전히 존재한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명은 높은 산소 환원 활성을 갖는 과산화수소 발생 촉매 및 이의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

기술적 해결방법

[8] 일 측면에 따라, 탄소질 나노플레이트의 기저면 및 엣지에 제공된, 카보닐기를 포함한 산소-함유 그룹을 포함하는, 관능화 탄소질 나노플레이트를 포함하는 과산화수소 발생 촉매가 제공될 수 있다.

[9] 다른 측면에 따르면, 용기를 준비하는 단계; 상기 용기 내에 탄소질 나노플레이트 및 이산화탄소 소스를 제공한 후 기계적으로 혼합하여 관능화 탄소질 나노플레이트를 얻는, 과산화수소 발생 촉매의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[10] 일 측면에 따라 제공되는 과산화수소 발생 촉매는 탄소질 나노플레이트의 기저면 및 엣지에 카보닐기를 포함하는 산소-함유 그룹으로 관능화하는 것에 의하여 높은 산소 환원 활성을 가지며, 이에 의하여 높은 과산화수소 생성 반응 촉매 효율을 보인다.

[11] 또한, 본 발명의 과산화수소 발생 촉매는 무기물 또는 금속을 포함하지 않음으로써, 제조과정에서 환경 오염 물질의 배출이 없고, 친환경적이다.

도면의 간단한 설명

[12] 도 1a는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 대한 소프트 X-선 흡수 니어-엣지 구조(XANES)를 보여주는 C K-엣지 그래프이고, 도 1b는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 대한 O K-엣지 그래프를 나타낸다.

[13] 도 2a는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 대한 푸리에 트랜스폼 인프라레드(FTIR) 스펙트럼이고, 도 2b는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 대한 고-해상도 O 1s의 X-선 광전자 스펙트럼이고, 도 2c는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 대한 순환 전압 그래프를 나타낸다.

[14] 도 3a는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 대한 1600 rpm의 회전속도를 갖는 회전 고리-디스크 전극(rotating ring-disk electrode; RRDE)에 의해 10 mV/s의 스캔속도로 0.1M O_2 포화 KOH 용액에서 측정된 분극 곡선이고, 도 3b는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 대한 H_2O_2의 운동 전류의 타펠 플롯($J_{k,H2O2}$)이고, 도 3c는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 대한 0.65V 및 0.75V에서 비교한 $J_{k,H2O2}$ 막대 그래프이고, 도 3d는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 대한 H_2O_2 수율을 나타낸 곡선이고, 도 3e는 실시예 1의 관능화된 탄소질 나노플레이트의 안정성 시험 그래프를 나타내고, 도 3f는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 대한 전자 이동 수를 보여주는 그래프이고, 도 3g는 비교예 3의 탄소질 나노플레이트에 대한 XPS 그래프이다.

[15] 도 4a는 실시예 2 및 비교예 1의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 대한 FTIR 그래프이고, 도 4b는 실시예 2 및 비교예 1의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 대한 순환 전압 그래프이고, 도 4c는 실시예 2 및 비교예 1의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 대한 분극 커브이고, 도 4d는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 대한 퀴논 함량비에 대한 $J_{k,H2O2}$를 나타낸다.

[16] 도 5a는 실시예 2 및 비교예 1의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 대한 전압에

따른 H_2O_2 수율 비율 그래프이고, 도 5b는 실시예 2 및 비교예 1의 관능화된 탄소질 나노플레이트의 전압에 따른 전자 이동 수를 보여주는 그래프이고, 도 5c는 실시예 2 및 비교예 1의 $J_{K,H2O2}$의 타펠 기울기를 보여주는 그래프이고, 도 5d는 실시예 2 및 비교예 1의 0.75V에서의 $J_{K,H2O2}$ 값을 보여주는 막대 그래프이다.

[17] 도 6는 페난트렌퀴논, 안트라퀴논, 나프탈렌테트라카복실산 무수물, 페릴렌테트라카복실산 무수물, 디벤조디옥신, 디벤조퓨란 및 바탕 유리 탄소(GC)의 ORHP 능력을 평가한 분극 곡선 그래프이다.

[18] 도 7a는 탄소질 나노플레이트 내에 산소 관능기(색칠됨)의 원자 구조를 컴퓨터 분석에 의해 나타낸 그래프이고, 도 7b는 이론적 과산화수소로의 산소 환원(ORHP) 활성에 관한 볼케이노 플롯을 나타낸다.

발명의 실시를 위한 형태

[19] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한 각 도면에서, 구성요소는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장되거나 생략되거나 또는 개략적으로 도시되었으며, 각 구성요소의 크기는 실제크기를 전적으로 반영하는 것은 아니다.

[20] 각 구성요소의 설명에 있어서, 상(on)에 또는 하(under)에 형성되는 것으로 기재되는 경우에 있어, 상(on)과 하(under)는 직접 또는 다른 구성요소를 개재하여 형성되는 것을 모두 포함하며, 상(on) 및 하(under)에 대한 기준은 도면을 기준으로 설명한다. 또한, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[21]

[22] 일 측면에 따른 과산화수소 발생 촉매는 탄소질 나노플레이트의 기저면 및 엣지에 제공된 카보닐기를 포함한 산소-함유 그룹을 포함하는 관능화 탄소질 나노플레이트를 포함할 수 있다.

[23] 여기서, 용어 "기저면"은 탄소질 나노플레이트의 측면 모서리를 제외한 내측에 위치한 탄소 원자들로 형성된 면을 지시하며, "엣지"는 탄소질 나노플레이트의 측면 모서리 부분을 지시한다.

[24] 기존의 보고에 따르면, 탄소 나노플레이트에 에테르기를 도입하는 경우, 탄소-탄소 sp^2 결합이 촉매 사이트로 작용하여 과산화수소 발생 촉매로 사용되어왔다.

[25] 한편, 본 발명의 발명자는 탄소 나노플레이트에 에테르기가 아닌 카보닐기를 포함하는 산소-함유 그룹을 도입하는 경우에 카보닐기의 산소 원자가

반응사이트로 작용하여 산소 원자의 환원을 유도하여 과산화수소 발생 촉매로서의 활성도가 현저히 향상됨을 확인하였다.

[26] 또한, 탄소질 나노플레이트의 기저면과 엣지 모두에 카보닐기를 포함하는 산소-함유 그룹, 예를 들어 안트라퀴논 그룹 및 페난트렌퀴논 그룹을 도입하는 경우 산소 환원 활성도가 현저하게 상승하는 것을 놀랍게도 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

[27] 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질 나노플레이트는 그래핀 나노시트를 포함할 수 있다. 상기 그래핀 나노시트는 탄소 원자들이 동일 평면상에서 sp^2 결합을 통해 형성된 평면 육각형 구조를 복수개 포함하는 탄소 재료이다. 상기 그래핀 나노시트는 그 두께가 수 나노미터인 것을 의미하며, 그래핀 나노시트는 1층의 그래핀 시트 또는 하나 이상의 그래핀 시트가 적층되어 형성된 그래핀 적층체를 포함할 수 있다.

[28] 일 구현예에 있어서, 상기 산소-함유 그룹은 퀴논기, 알데하이드기, 케톤기, 카복실기, 에스테르기, 아미드기, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[29] 일 구현예에 있어서, 상기 산소-함유 그룹은 퀴논기를 전체 산소-함유 그룹의 50% 이상으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 산소-함유 그룹은 퀴논기를 전체 산소-함유 그룹의 50% 내지 99%로 포함할 수 있다. 상기 퀴논기를 전체 산소-함유 그룹 중 50% 이상으로 포함하는 것에 의하여 산소 환원 활성도가 현저히 상승한다.

[30] 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질 나노플레이트는 기저면에 탄소 원자가 결핍된 탄소 결함 사이트를 포함할 수 있다. 상기 탄소 결함 사이트에는 탄소 이외의 이종 원소의 도입이 가능하여 촉매 활성 사이트, 예를 들어 산소와의 반응 사이트로 기능할 수 있다.

[31] 일 구현예에 있어서, 상기 산소-함유 그룹은 기저면의 탄소 결함 사이트에 제공될 수 있다. 상기 기저면의 탄소 결함 사이트에 산소-함유 그룹이 포함됨에 따라, 종래의 표면 산화 탄소계 재료에 비해 산소와의 반응 사이트가 증가되고, 이에 따른 촉매 활성도 증가가 기대된다.

[32] 일 구현예에 있어서, 상기 산소-함유 그룹의 카보닐기 중 탄소(C)는 탄소질 나노플레이트를 구성하는 탄소일 수 있다.

[33] 일 구현예에 있어서, 상기 산소-함유 그룹의 카보닐기 중 산소(O)는 이산화탄소로부터 유래된 것일 수 있다. 후술하겠지만, 산소-풍부 조건에서 탄소질 나노플레이트에 산소-함유 그룹을 도입하는 경우, 열역학적 에너지를 고려할 때 탄소 결함 사이트에 주로 에테르기가 산소-함유 그룹으로 도입된다.

[34] 일 구현예에 있어서, 상기 관능화 탄소질 나노플레이트는 O K-엣지에 대한 소프트 X-선 흡수 니어-엣지 구조(soft X-ray absorption near-edge structure; XANES)에 의한 분석에서 광자 에너지 531 eV에서 피크를 가질 수 있다. 이러한 피크는 퀴논 그룹의 특징적인 피크로서, 퀴논 그룹의 존재를 의미한다.

[35] 일 구현예에 있어서, 상기 관능화 탄소질 나노플레이트가 퀴논 그룹을 포함할

수 있다. 예를 들어, 상기 퀴논 그룹은 기저면 및 엣지면에 분포될 수 있다.

[36] 일 구현예에 있어서, 상기 관능화 탄소질 나노플레이트가 안트라퀴논 모이어티, 페난트렌퀴논 모이어티, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 관능화 탄소질 나노플레이트는 기저면에 안트라퀴논 모이어티를 포함하고, 엣지면에 페난트렌퀴논 모이어티를 포함할 수 있다. 이러한 구성을 통해, 산소 환원 촉매 활성도가 극대화된다.

[37] 일 구현예에 있어서, 상기 관능화 탄소질 나노플레이트는 퀴논 그룹을 3 원자% 이상으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 관능화 탄소질 나노플레이트는 퀴논 그룹을 5 원자% 이상, 10 원자% 이상, 15 원자% 이상으로 포함할 수 있으나, 이는 탄소질 나노플레이트 내에 존재하는 탄소 결함 사이트의 비율에 따라 조절될 수 있다.

[38] 일 구현예에 있어서, 상기 관능화 탄소질 나노플레이트에 포함된 산소-함유 그룹 중 퀴논 그룹이 차지하는 비율은 50% 내지 99%일 수 있다. 예를 들어, 상기 관능화 탄소질 나노플레이트에 포함된 산소-함유 그룹 중 퀴논 그룹이 차지하는 비율은 55% 내지 99%, 60% 내지 99%, 65% 내지 99%, 70% 내지 99%, 75% 내지 99%, 80% 내지 99%, 85% 내지 99%, 또는 90% 내지 99%일 수 있다.

[39] 도 7을 참고하여, 본 발명의 일 구현예에 따른 과산화수소 발생 촉매의 반응 과정을 설명한다. 도 7은 탄소질 나노플레이트의 기저면 및 엣지에서 산소-함유 그룹으로 퀴논기가 도입된 경우에 관한 탄소 밀도 기능 이론(DFT) 계산을 나타낸다.

[40] 과산화수소 발생 반응은 하기 식 (1) 및 (2)를 통해 이루어진다.

[41] $$O_2 + H_2O + e^- + * \rightarrow OOH^* + OH^- \quad (1)$$

[42] $$OOH^* + e^- \rightarrow HO_2^- + * \quad (2)$$

[43] 여기서 O_2 분자는 탄소 표면에서 흡착하고 첫 번째 양성자-전자 전달을 통해 환원되어 OOH *를 형성한다 (식 1). 두 번째 전자 이동은 표면에서 탈착되는 HO_2^-의 형성을 초래한다 (식 2). 핵심 중간체 OOH*는 산소의 과산화수소로의 환원(ORHP)에서 중요한 역할을 한다. 식 1에서의 흡착과 식 2에서의 탈착은 Sabatier 원칙에 따라 활성을 밀접하게 결정한다. 따라서, OOH* (ΔGOOH*)의 흡착 에너지는 다른 산소-함유 그룹에 대한 활성 경향을 포착하는 가장 좋은 설명이다.

[44] 또한, 흡착된 OOH*의 산소 원자로의 양성자 이동 장벽을 0으로 계산했다. 이것은 2-전자 산소 환원 반응을 위한 열역학적 및 동역학적 수식 사이에 밀접한 관련이 있음을 의미한다. 따라서, 본 발명자는 열역학적 분석에만 초점을 두어 활성 부위의 특성에 대한 분석을 진행하였다.

[45] 이전에 보고된 계산된 제한 전위 (UL)를 ORHP에 대한 활동의 지표로 사용하였고, 이는 자유 에너지에서 위의 두 반응 단계가 내리막 길이 되는 최대 전위로 정의된다. 퀴논 관능기에 관한 연구에서의 ORHP 결과는 도 6b의 활성

화산 플롯(activity volcano plot)에서 요약된다. 활성 화산 플롯의 정점은 ORHP에 대한 열역학적 평형 전위 (U0 = 0.70 V)에 해당한다. 이론적으로 이상적인 촉매는 ΔGOOH *가 4.22 (± 0.1) eV이어야하며, 이는 가장 높은 활성을 제공한다. 이러한 분석에 기초하여, 엣지상의 퀴논 작용기 (Q-에지 5)는 ORHP에 대해 보고된 촉매와 비교될 수 있지만, Q-기저 2-2는 가장 높은 활성을 나타냈다. 한편, Q-기저 그룹의 형성이 sp^2 네트워크를 상당히 방해하고 많은 에너지 입력을 필요로 하기 때문에, 가장자리에 퀴논 작용기의 형성은 기저 영역보다 더 실현 가능해 보인다. 그러나, sp^2 C-C 결합 파괴가 더 낮기 때문에 Q-엣지 4 및 5의 엣지 위치 구조가 쉽게 형성된다. 따라서 Q-엣지는 가장 가능성이 높은 사이트이다.

[46] 또한, 안트라퀴논에 의한 산소 환원 반응 과정(즉, 안트라퀴논 메커니즘)에서의 에너지 변화를 계산하였고, 먼저 안트라하이드로퀴논(AHQ)의 형성시에 에너지가 3.64eV 상승하는 것을 확인하였고, 이후에 AHQ의 양성자를 O_2 분자로 옮기고 라디칼 OOH를 형성하는 다음 단계는 4.93 eV 부근에서 훨씬 더 자발적이다. 둘 다 2-전자 산소 환원 반응의 에너지 용량을 훨씬 능가하는 것이다. 따라서, 안트라퀴논 메카니즘은 촉매 시스템의 경쟁 경로가 아님을 알 수 있다.

[47]

[48] 다른 측면에 따르면, 용기를 준비하는 단계; 상기 용기 내에 탄소질 나노플레이트 및 이산화탄소 소스를 제공한 후 기계적으로 혼합하여 관능화 탄소질 나노플레이트를 얻는, 과산화수소 발생 촉매의 제조방법이 제공된다.

[49] 일 구현예에 있어서, 상기 용기는 원료에 대한 반응성이 없으며, 원료를 수용하고 혼합하기에 충분한 크기 및 형상을 갖는 것이면 제한 없이 사용가능하다. 예를 들어, 상기 용기는 볼밀 교반기일 수 있다.

[50] 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 소스로는 이산화탄소(CO_2) 기체를 제공하는 재료라면 제한없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 드라이아이스가 사용될 수 있다.

[51] 일 구현예에 있어서, 상기 기계적 혼합은 비활성 기체 분위기 하에서 볼 밀링에 의해 수행될 수 있다.

[52] 기계적 혼합이란 기계적 힘을 가하여 혼합하고자 하는 물질들을 분쇄 및 혼합하여 균일한 혼합물을 형성하는 것이다. 기계적 혼합은 예를 들어, 화학적으로 불활성인 비드(beads)를 이용하는 볼 밀(ball mill), 유성 밀(planetary mill), 교반 볼 밀(stirred ball mill), 진동 밀(vibrating mill) 등과 같은 혼합장치를 이용하여 수행될 수 있다. 이때, 혼합 효과를 극대화 하기 위하여, 에탄올과 같은 알코올, 스테아르산과 같은 고급 지방산을 선택적으로 소량 첨가할 수 있다.

[53] 상기 기계적 혼합은 비활성 기체 분위기 하에서 수행되는데, 이는 산소에 의한 원료의 산화를 막고, 이산화탄소에 의한 탄소질 나노플레이트의 산화 반응만 진행되도록 하기 위한 것이다.

[54] 일 구현예에 있어서, 상기 볼 밀링은 10시간 내지 20시간 수행될 수 있다. 볼

밀링 시간이 10시간 미만인 경우 탄소질 나노플레이트에 카보닐기, 예를 들어 퀴논 그룹이 충분히 도입되지 않아 충분한 산소 환원 촉매 활성을 얻기 어렵고, 20시간을 초과하는 경우 탄소질 나노플레이트에 도입된 카보닐기가 카복실기로 더 산화되어, 퀴논 그룹의 비율이 줄어듬으로써, 산소 환원 촉매 활성이 낮아진다.

[55] 일 구현예에 있어서, 상기 볼 밀링은 감압 하에서 수행될 수 있다. 이에 의하여, 탄소질 나노플레이트의 엣지 뿐만 아니라 기저면에도 카보닐기를 포함하는 산소-함유 그룹의 도입이 용이하다.

[56] 일 구현예에 있어서, 상기 관능화 탄소질 플레이트를 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이러한 세척 단계를 통해서 볼 밀링에서 사용된 볼에 기인한 금속 불순물이 제거되어, 촉매의 활성도가 상승될 수 있다.

[57]

[58] 본 발명의 일 구현예에 따른 관능화 탄소질 플레이트를 포함하는 과산화수소 발생 촉매는 전술한 방법에 의해 당업자가 용이하게 제조할 수 있으며, 이하의 실시예 및 비교예로 한정되지는 않는다.

[59]

[60] (실시예)

[61] 실시예 1

[62] (탄소질 나노플레이트의 제조)

[63] 기계 화학적 방법을 사용하여 흑연을 절단하였다. 흑연 분쇄 및 나노 크기 입자로의 박리는 동시에 달성되었다. 새로 끊어진 가장자리는 자유롭고 반응성을 갖는다.

[64] (관능화된 탄소질 나노플레이트의 제조)

[65] 흑연 (15g, 알파에 사르, 100 메쉬, 99.9995 %, 제품 번호: 14735), 드라이 아이스 (100g, Hanyu Chemical Inc.) 및 직경 3mm (500g)의 강화 강철 유성 볼 밀링 장치 (Pulverisette 6, Fritsch GmbH) (250mL)에 투입하였다. 기계 화학적 볼-밀링 방법을 사용하여 흑연을 동시에 활성화시키고 포화시켰다. 이어서, 용기 내의 공기를 15 분 동안 5 회 반복 된 아르곤 (Ar) 충전 / 방전 사이클에 의해 완전히 펌핑하고, 15 시간 동안 감압 하에서 분당 500 회전 (rpm)의 회전 속도로 볼 밀링 하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 1M 황산 수용액 24시간 동안 침출시켜서 Fe 불순물을 제거하였고, 이어서 초순수 (18.2 MΩ cm, Direct-Q™ 3UV, Millipore Corporation)로 6 회 이상 세척하고, tert-부틸 알코올에서 동결 건조하였다. 마지막으로, 동결 건조하여 얻어진 분말을 진공 오븐에서 80 ℃에서 10시간 동안 추가로 건조하여, 관능화된 탄소질 나노플레이트를 얻었다.

[66] 실시예 2

[67] 흑연 및 드라이 아이스의 첨가량을 각각 10g 및 100g으로 조절하고, 볼 밀링의 수행 시간을 40 시간으로 늘린 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 관능화된 탄소질 나노플레이트를 얻었다.

[68]

[69] 비교예 1

[70] 흑연 및 드라이아이스 첨가량을 각각 10g 및 100g으로 조절하고, 볼 밀링의 수행 시간을 40 시간으로 늘리고, 황산 수용액 대신에 3.5M H_2O_2 수용액 및 1.0M 아세트산의 혼합물 20 mL 중에서 12 시간 동안 침출시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 관능화된 탄소질 나노플레이트를 얻었다.

[71] 비교예 2

[72] 흑연 (15 g) 및 경화 된 강철 볼 (500 g, Φ = 3 mm)을 볼밀 용기 (250 mL)에 충전시켰다. 그 후, 용기를 진공 펌프의 도움으로 5 회의 퍼지 사이클 후에 아르곤 가스 (UHP, 99.999 %, N50, KOSEM, 한국)로 충전하여 잔류 공기를 제거하여, 5 bar 압력 하에서 500 rpm의 회전 속도로 볼 밀링을 수행하였다.

[73] 실온으로 냉각 한 후, 용기를 250 표준 입방 센티미터 / 분 (sccm)의 유량으로 6 시간 동안 O_2 / Ar 혼합물 (10 부피 %)로 충전 하였다.

[74] O_2/ Ar 혼합물에서 가스 산화는 7 주기로 분할되었다. 각 주기의 볼 밀링 시간은 20분, 20분, 20분, 30분, 30분, 60분 및 120분으로, 총 볼 밀링 시간은 5 시간이었다.

[75] 마지막으로, 불순물 Fe를 제거하기 위해, 볼 밀링을 통해 얻어진 분말을 1M 황산 수용액에 24 시간 동안 침출시켰고, 이어서 6회 이상 초순수로 세척허고 tert- 부틸 알코올에서 동결 건조시켰다. 마지막으로, 동결 건조에 의해 얻은 분말을 진공 오븐에서 80 ℃에서 10 시간 동안 추가로 건조하여, 관능화된 탄소질 나노플레이트를 얻었다.

[76]

[77] 비교예 3

[78] 그래핀 옥사이드를 Hummer's method 방법을 이용해 제조하였다. 50 mL 둥근 플라스크에 흑연 (1 g), 포타슘 나이트레이트 (0.6 g, 알파에 사르)를 황산 (25 mL, 시그마 알드리치, 99.999 %)에 용해시켰다. 얼음 용기에 플라스크를 넣은 후, 포타슘 퍼망가네이트 (3 g, 시그마 알드리치)를 천천히 플라스크 안으로 첨가하면서 교반하였다. 이 때, 상기 교반은 강하게 수행하되, 용액의 온도가 20 ℃를 넘지 않도록 수행한다. 이 후, 플라스크를 얼음 용기에서 꺼낸 후, 상온에서 30분간 유지한다. 마지막으로, 초순수 (50 mL)를 플라스크 안에 천천히 가하고, 15분을 유지하였다. 초순수 (150 mL)를 더 넣어 준 후, 묽은 과산화수소수 (3%, 시그마 알드리치, 30 wt% in H_2O)를 첨가하여 남아있는 퍼망가네이트와 이산화망간을 제거해 준다. 초순수로 씻어 준 후, 용액을 냉장고에 보관한다.

[79] 상기 용액(150 mL, 대략 0.6 wt% in H_2O)을 암모니아 용액 (18 mL, 시그마 알드리치, 28-30 wt% in H_2O), 하이드라진 모노하이드레이트 (2.05 mL, 알파에 사르, 98 wt%)와 함께 혼합하였다. 이 때, 하이드라진 및 그래핀 옥사이드의 중량비는 7:10이었다. 이어서, 20분 간 혼합용액을 음파처리 한 후, 혼합용액이 담긴 플라스크를 물 용기에 담아 95 ℃에서 1시간 중탕 가열하였다. 이 때,

용액의 색이 갈색에서 검은색으로 변하는데 이는 환원이 일어나고 있음을 의미한다. 중탕 가열을 마친 후, 수차례 물로 씻어낸 후, tert-부틸 알코올 중에 동결 건조시켰다. 마지막으로, 동결 건조에 의해 얻은 분말을 진공 오븐에서 80 ℃에서 10 시간 동안 추가로 건조하여, 부분적으로 환원된 그래핀 옥사이드를 얻었다.

[80]

[81] (평가 방법)

[82] 하기 평가 방법을 이용하여, 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1 내지 3에서 얻은 탄소 나노플레이트를 평가하였다.

[83] (1) 미세 구조는 200 kV의 가속 전압에서 JEM-2100 투과 전자 현미경 (TEM) 및 에너지 분산 분광법 (EDS, EDAX, AMETEK)이 장착 된 전계 방출 주사 전자 현미경 (FESEM, Nova NanoSEM, FEI)에 의해 분석하였다.

[84] (2) X-선 회절 (XRD) 패턴은 4° min^{-1}의 스캔 속도로 3°-60°의 2θ 범위에서 Cu-Kα 방사선 (40 kV, 100 mA, λ = 1.5418 Å)을 사용하여 D/max2500V (일본 리가쿠)로 측정하였다.

[85] (3) 푸리에 변환 적외선 스펙트럼 (FTIR)을 대략 1 cm^{-1}의 해상도로 퍼킨-엘머 스펙트럼 100 상에 수집하고, 샘플을 KBr을 지지체로 사용하여 타정하였다. 라만 스펙트럼은 532nm의 레이저 파장을 갖는 WITec Alpha300R에서 측정하였다.

[86] (4) 원소 분석 (EA)은 Flash 2000 CHNS / O 분석기 (Thermo Scientific)를 사용하여 수행되었다. 모든 샘플을 3 회 이상 측정 하였다. 철 성분은 비행 시간 이차 이온 질량 분석법 (TOF-SIMS, TOF.SIMS5, IONTOF GmbH, Germany)에 의해 ppm의 해상도로 검출되었다. 1차 이온 종은 2.0 x 10^9의 용량을 갖는 Bi이고, 래스터 면적은 약 400 x 400 μm^2였다.

[87] (5) X-선 광전자 스펙트럼 (XPS)을 Thermo Fisher XPS 분광계 (K- 알파)에 기록하였고, X-선 소스로서 단색 Al Ka 방사선을 사용하였다.

[88] (6) 소프트 X-선 흡수 니어 엣지 구조 (XANES) 실험은 중국 과학 기술 대학 (USTC)의 중국 동기 과학 연구소 (NSRL)의 BL12B-A 빔라인에서 수행되었다.

[89] (7) 전기화학적 측정, 예를 들어 순환 전압 곡선은 3-전극 셀에서 0.5M H_2SO_4 중에서 50 mVs^{-1}의 스캔 속도로 측정되었다.

[90] 상기 3-전극 셀은 다음과 같이 구성하였다.

[91] 대향전극 및 기준전극으로서 각각 흑연 막대 (Alfa Aesar, 초순도, 99.9995 %) 및 Ag / AgCl 전극을 각각 선택 하였다. 제조된 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 관능화된 탄소질 나노플레이트 및 비교예 3의 부분 환원된 그래핀 옥사이드를 포함하는 잉크를 유리 전극 (GC, 0.247 cm^2) 지지체 상에 드롭-캐스트하여 작업 전극을 제조 하였다.

[92] 각각의 측정 전에, 블랭크 GC의 청결도를 위하여 50 mV s^{-1}의 스캔 속도로 CV를 스캔함으로써 바탕을 확인되었다. 전류 곡선은 10^{-7}A 미만의 크기보다

작은 전류 밀도를 갖는 커패시턴스의 형태만을 나타내야 한다. 그렇지 않은 경우, GC 지지체를 알루미나 (0.05 μm)로 연마 한 후 에탄올 및 초순수로 초음파 세정하였다.

[93] (8) H_2O_2 수율 비율은 회전 고리-디스크 전극(Rotating ring-disk electrode; RRDE) 장치(MSR, Pine Research Instrumentation Inc.)을 사용하여 측정되었다. 디스크 전극은 5.61 mm직경을 갖는 유리 탄소로 만들어졌다. Pt 고리 전극은 7.92 m의 외경을 갖고 6.25 mm의 내경을 가지며, 고리와 디스크 사이의 간격은 320㎛였다.

[94] (9) 편광 곡선은 O_2-포화된 0.1M KOH 수용액 중에서 1600 RPM의 회전 속도를 갖는 RRDE를 이용하여 얻었다. 디스크 전류 밀도(J_D)는 10 mV s^{-1}의 스캔 속도에서 0.05 V 및 1.00 V 사이에서 순환 전압법에 의하여 얻어졌다. 고리 전류 밀도(J_R)은 1.15V 정전위에서 기록되었다. 과산화수소 전류 밀도(J_{H2O2})는 하기 식 (3)에 의하여 계산되었다.

[95] $$J_{H2O2}=\frac{J_R}{N} \quad (3)$$

[96] N은 수집 효율로서 37%이다.

[97] 부산물인 H_2O의 전류 밀도는 하기 식 (4)에 의해 계산되었다.

[98] $$J_{H2O}=J_D-J_{H2O2} \quad (4)$$

[99] H_2O_2 수율 비율은 RRDE로부터 얻은 데이터를 이용하여 식 (5)에 의해 계산되었다.

[100] $$H_2O_2\%=\frac{200\times J_{H2O2}}{(J_D+J_{H2O2})} \quad (5)$$

[101] (10) 안정성 시험은 H-타입 셀에서 진행되었으며, H-타입 셀은 다음과 같이 구성되었다.

[102] 115 나피온 막(sigma Aldrich)에 의해 애노드 및 캐소드 셀이 분리되었다. 상대전극 및 기준 전극은 애노드 셀에 배치되고, 작업 전극은 캐소드 셀에 침지시켰다. 전해질로는 0.1 M KOH 수용액을 사용하였고, $MgSO_4$(400 ppm)을 캐소드 셀에 안정화제로 첨가했다. 작업 전극은 카본 페이퍼(JNT20, JNTG) 상에 실시예 또는 비교예에서 제작한 샘플의 잉크를 드롭-캐스팅하여 제작하였다. 안정성 시험은 시간대전류법 방법을 사용하여 측정하였고, 인가 전위는 0.65V였다. 30분 마다 전해질을 새로운 것으로 교체하였다.

[103]

[104] 평가예 1: 구조 분석

[105] 본 발명자들은 원소 분석 (EA), 에너지 분산 분광법 (EDS) 및 XPS의 세 가지 방법을 사용하여 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 3의 관능화된 탄소질 나노플레이트의 산소 함량을 측정했다. 그 결과을 하기 표 1에 나타냈다.

[106] [표1]

방법	EA				EDS	
원소	C (중량%)	H (중량%)	O (중량%)	O/C (중량%)	C (중량%)	O (중량%)
실시예 1	88.8	0.7	10.5	8.8	91.4	8.6
실시예 2	78.0	1.4	20.6	19.9	83.1	17.0
비교예 1	71.4	1.5	25.1	26.3	76.5	23.5
비교예 2	89.0	0.3	10.0	8.4	91.1	8.9
비교예 3	66.6	2.1	21.3	24.0	77.5	16.6

[107] 산소 함량은 실시예 1의 경우 10.5원자%, 실시예 2의 경우 20.6 원자%, 비교예 2의 경우 10.0 원자%인 것으로 계산되었다. 철분 잔존 가능성은 검출 시간이 ppm으로 낮은 TOF-SIMS (time-of-flight secondary ion mass spectrometry)로 확인했다. 확인 결과 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트에서는 철이 검출되지 않았다.

[108] 또한, 산소 작용기의 성질을 주의 깊게 풀기 위해 소프트 XANES, XPS, FTIR 및 CV를 포함한 여러 장비를 통한 분석을 진행하였다. 그 중에서도 소프트 XANES는 흑연 질 재료를 특성화하는 가장 강력한 도구 중 하나이며, 고해상도로 본딩 구성에 대한 중요한 정보를 제공 할 수 있다.

[109] 도 1a에 도시 된 바와 같이, C K-에지는 비점유 π* (피크 A-C) 및 여기된 σ* (피크 D, E) 상태를 포함한다. 285.4 eV 부근의 피크 A는 sp^2 C=C에서 1s-π*로 할당됩니다. 피크 B는 에테르 링의 O에 의해 유도된 전하 이동의 결과이다. 비교예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트 및 비교예 3의 부분 환원된 그래핀 옥사이드 (pRGO)는 287.2 eV (Peak B1)에서 작은 숄더를 나타내며, 이는 평면 외 에테르링 (C-O-C)에 해당합니다. C-O-C의 면내 C-O 결합은 면외보다 훨씬 강하기 때문에, 288.2eV에서의 피크는 탄소질 나노플레이트의 가장자리에서 면내 C-O-C인 것으로 가정된다. 따라서, 비교예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트는 주로 평면 내 C-O-C로 구성되며, 부분적으로 평면 외 C-O-C로 구성된다. 비교예 3의 부분 환원된 그래핀 옥사이드에는 평면 밖에있는 C-O-C 만 있습니다. 약 288.6 eV 부근의 피크 C는 π * (C = O)에 기인하며, 이는 다른 특성과 함께 결정되어야 할 것이다.

[110] 소프트 O K-edge XANES (그림 2b)는 그룹에 대한 추가 정보를 제공합니다. 여기서, 비교예 3의 부분 환원된 그래핀 옥사이드는 유기 탄산염의 π * (C = O)에 할당된 배타적 A1 피크 (530.1 eV)를 보여준다. 피크 A2 (531.0 eV)는 퀴논 기여에 할당된다. O K- 에지의 결과는 실시예 1의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 퀴논이 풍부하다는 것을 입증한다. 피크 A2 숄더의 존재는 실시예 2의 관능화된

탄소질 나노플레이트를 나타내고 비교예 3의 부분 환원된 그래핀 옥사이드는 또한 더 적은 퀴논기를 함유함을 나타낸다. 피크 A3 (531.8 eV)은 케톤 또는 카복실산으로 구성 될 수 있습니다. 다행히도 피크 A3는 카복실산 (COOH)의 σ * (C-O)에서 시작된 피크 C2 (539.6 eV)로 식별 할 수 있다. 피크 A3 및 C2는 실시예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트 및 비교예 3의 부분 환원된 그래핀 옥사이드에서 지배적이며, 이는 주로 COOH로 구성됨을 나타낸다.

[111] 퀴논이 짧은 반응 시간으로 쉽게 형성되었다(실시예 1)는 결론을 도출 할 수 있다. 그러나, 카복실산은 반응 시간이 연장 된 후 주요 그룹이었다(실시예 2). π * 피크 B의 기여는 복잡하다. 이것은 퀴논의 공명 전이 또는 에테르 고리에서 이웃 O의 영향으로 인한 전하 이동에서 발생한다. 비교예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트는 536.3 eV (피크 C1)에서 σ* 공명을 일으키며, 이는 C-O-C에 기인한다. 여기서, 비교예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트는 피크 A3를 포함하고 C K 가장자리에 π* (C = O)의 작은 어깨가 나타나며, 이는 일부 카보닐 관련 그룹 비교예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 존재한다는 것을 지시하는 것입니다.

[112] FTIR은 관능기를 분석하는 또 다른 강력한 도구로서 사용되었다. 도 2a에 도시된 바와 같이, 모든 스펙트럼은 약 3400 cm^{-1}에서 광대역을 나타내며, 이는 주로 KBr에서 흡착된 수분의 신장 진동 (υ OH)에 할당된다. 1610 cm^{-1}에 위치한 다른 공통 밴드는 sp^2-혼성화된 C-C 결합의 비대칭 신축에 기인합니다 (υ C = C). 그것의 이동과 강도는 산소화 그룹과 밀접한 관련이 있다.

[113] 존재하는 관능기를 확인하기 위해 1750 내지 1000 cm^{-1}의 지문 영역을 면밀히 조사 하였다. 기문서화된 비교예 3의 부분 환원된 그래핀 옥사이드를 먼저 분석하였다. 비교예 3의 부분 환원된 그래핀 옥사이드의 관능기는 케톤 (υ C = O, 어깨는 1654 cm^{-1}), 카복실산 (1715 cm^{-1}에서는 υ C = O, 1402 cm^{-1}에서는 δ OH, 1214 cm^{-1}에서 υ C-OH), 유기 카보네이트 (1715 cm^{-1}에서 υ C = O, 1384 cm^{-1}에서 δ OH), 에테르 (1084 cm^{-1}에서 υ CO) 및 방향족 탄화수소 (740 cm^{-1}에서 δ CH)로 확인되었다.

[114] 실시예 1의 관능화된 탄소질 나노플레이트 및 실시예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트는 카복실산의 전형적인 지문 밴드를 생성 하였다 (COOH 중 υ C = O, 1716 cm^{-1}). COOH는 산에서 가수 분해를 통해 형성된다. 실시예 1의 관능화된 탄소질 나노플레이트 및 실시예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트는 또한 각각 1632 cm^{-1}에서 피크 및 숄더를 나타내었고, 이는 XANES 결과에 기초한 퀴논 인 것으로 생각되었다. 비교예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트는 1380 내지 1050 cm^{-1}의 광대역을 나타냈으며, 이는 에테르 고리의 비대칭 C-O-C 신축 진동 (평면 내 υ C-O-C)에 기인한다. 이것은 비정상적인 흡수 메커니즘으로 인해 발생한다.

[115] 그런 다음 XPS를 수행했습니다. C1은 전형적으로 높은 결합 에너지에서 현저한 비대칭 테일(tail)을 나타내며, 특히 논란이 많은 과제를 고려하여 정확한

디컨볼루션 결과를 얻는 것이 어렵다는 것이 알려져 있다. 여기서는 O1s 분광법에만 중점을 두었습니다.

[116] 고해상도 O1은 도 2b에 도시되어 있다. 동일한 표준 규칙을 사용하여 신중하게 디컨볼루션을 수행 한 후 4 개의 개별 영역이 식별되었다. 쉽게 구분하기 위해 OI (531.35 ± 0.05 eV, C = O 관련 그룹), OII (532.8 eV, COC 또는 COOH), OIII (534.0 eV, CO (H)), 및 OIV (535.6 eV, 물리적 흡착된 H_2O 및 O_2)로 표시했다. 상이한 기들이 겹치기 때문에, O1만으로 기의 함량을 결정하는 것은 어려웠다. 그러나 여전히 유용한 정보를 얻을 수 있다. 모든 그래프에서 매우 작은 OIII 영역을 가졌으며, 이는 페놀성 -OH가 거의 없음을 나타낸다. XANES 및 FTIR 결과에 기초하여, 실시예 1의 관능화된 탄소질 나노플레이트, 실시예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트, 및 비교예 3의 부분 환원된 그래핀 옥사이드의 OII 영역은 주로 COOH로부터 기인하는 것으로 결정되었다. 그러나 비교예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트의 OII 영역은 C-O-C에서 시작된다. 실시예 1의 관능화된 탄소질 나노플레이트은 퀴논 함량이 높기 때문에 실시예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트에 비해 OI의 백분율이 더 높았다. 비교예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트는 가장 작은 OI 영역을 나타냈다. 대조적으로, 비교예 3의 부분 환원된 그래핀 옥사이드는 가장 높은 OI 영역을 나타냈다. 그러나, OI 영역에서 케톤 및 퀴논은 여전히 구별 될 수 없었다.

[117] 다행히 퀴논은 CV (cyclic voltammetry)에 민감하다. 퀴논 레독스 커플은 CV에 의해 검출 될 수 있는 유일한 반응이기 때문에, 샘플에서 퀴논의 함량을 특성화하기 위해 CV를 사용했다. 도 2c에 도시 된 바와 같이, 퀴논 함량은 실시예 1의 관능화된 탄소질 나노플레이트, 실시예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트, 비교예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트 및 비교예 3의 부분 환원된 그래핀 옥사이드에서 각각 4.2%, 7.4%, 0.0% 및 2.3 %였다. 퀴논 산화 환원의 부재는 비교예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트의 OI 영역이 케톤의 존재에 기인한다는 것을 나타낸다. 비교예 3의 부분 환원된 그래핀 옥사이드에서 감소된 퀴논 산화 환원 함량은 대부분의 OI 영역이 COOH로 구성되어 있음을 나타낸다.

[118] 평가예 2: 촉매 활성 평가(ORHP)

[119] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 관능화된 탄소질 나노플레이트 및 비교예 3의 부분 환원된 그래핀 옥사이드의 촉매 활성 평가를 위하여 다음과 같이 3 전극 셀을 구성하였다.

[120] 참고적으로, 활성의 공정한 비교를 위해, 드롭-캐스트 잉크의 부피를 변화시킴으로써 시험 된 모든 샘플을 동일한 정전 용량으로 조정 하였다. 모든 분석에 가역 수소 전극을 기준전극으로 사용했다.

[121] 실시예 1, 실시예 2, 비교예 2 및 비교예 3의 탄소질 나노플레이트를 포함하는 작업 전극을 이용하여, 0.65 V 및 0.75 V에서 H_2O_2의 운동 전류($J_{K, H2O2}$), 개시 전위, 및 0.75V에서 H_2O_2의 수율 비율을 측정하여 하기 표 2에 나타냈다.

[122] [표2]

	$J_{K,H2O2}$ (mA cm^{-2}, 0.65V)	$J_{K,H2O2}$ (mA cm^{-2}, 0.75V)	개시 전위 (V)	H_2O_2 수율 비율(%, 0.75V)
실시예 1	25.1	2.7	0.815	97.8
실시예 2	14.9	3.6	0.826	91.7
비교예 2	11.9	1.6	0.805	83.5
비교예 3	6.9	1.2	0.810	83.4

[123] 도 3a 및 상기 표 2에 도시 된 바와 같이, 카보닐-풍부 샘플, 실시예 1 (0.826V), 실시예 2 (0.815V) 및 비교예 3 (0.810V)은 비교예 2 (0.805V) 보다 높은 개시 전위를 나타냈다. 여기서, 개시 전위는 ORHP에 대하여 0.15 mA cm^{-2} (이론적 제한 전류의 5 %)의 전류 밀도에서 측정된 전위로 정의된다. 결과는 평면 내 에테르 고리를 갖는 샘플이 카보닐-풍부 샘플보다 낮은 활성을 가짐을 나타낸다.모든 개시 전위는 열역학적 평형 전위 ($O_2 + H_2O + 2\,e \rightarrow HO_2^- + OH^-$, 0.75 V 대 RHE) 보다 훨씬 높다는 점에 주목할 만하다. 이러한 반직관 현상은 널리 보고 되었다. 이는 전해질에서 낮은 농도의 H_2O_2 및/또는 가능한 pH 관련 변화로 인한 Nernst 관련 전위 이동으로 인한 것이라고 설명된다. 비록 H_2O_2가 기준 전극의 전위를 상승시킬 수 있지만, 염교를 사용하고 매 측정마다 전해질을 리프 레쉬함으로써 그 영향을 쉽게 배제 할 수 있다. 이 비정상적인 현상은 평면 전극에는 존재하지 않았으며, 이는 전위 이동이 H_2O_2의 수율과 관련이 없음을 추가로 확인한다. 이러한 비정상적인 현상은 단지 대량 수송의 제약으로 인해 메조 포러스 전극의 국소화 된 pH 관련 변화로 인한 것이라고 생각한다.

[124] H_2O_2 ($J_{K,H2O2}$)의 운동 전류는 Koutecky-Levich 방정식: $1/J_{H2O2} = 1/J_{K,H2O2} + 1/J_{L,H2O2}$ ($J_{K,H2O}$는 측정된 H_2O_2 수율의 전류이고, $J_{L,H2O2}$는 ORHP의 이론적 제한 전류임)에 따라 계산되었다. $J_{L,H2O2}$는 Levich 방정식으로부터 얻어지고 2.9 mA cm^{-2}로 측정되었다. 계산된 결과는 도 3b의 Tafel 플롯에 도시되어 있다. 실시예 1 및 실시예 2는 가장 작은 Tafel 기울기 (48mV dec^{-1})를 보였으며, 이는 C-O-C- 풍부 비교예 2 (55mV dec-1)보다 우수했다. 동일한 Tafel 기울기는 유사한 활성 사이트를 나타냅니다. 비교예 3도 카보닐이 풍부하지만, Tafel 기울기는 63 mV dec^{-1}에 불과했다. 이것은 아마도 비교예 3의 제조과정에서 필연적으로 도입되는 상당량의 N 함량 때문일 수 있다. 도핑된 N은 4-전자 생성물 H_2O의 수율을 향상시키는 것으로 알려져 있다.

[125] 활성을 비교하기 위해 0.65 및 0.75 V에서 $J_{K,H2O2}$를 선택하였다 (도 3c). 실시예 1은 0.65 V에서 가장 높은 활성 (25.1 mA cm^{-2})을 가졌다는 것을 주목한다. 그러나, 가장 활동적인 샘플은 0.75 V의 높은 전위에서 실시예 2 (3.6 mA cm^{-2})였다. 이 현상은 낮은 전위 영역에서 주요한 역할을 하는 샘플의 다른 선택성 (H_2

O_2 수율, 그림 3d)으로 인해 발생한다. 도 3f를 참고하면, 실시예 1은 거의 2개의 전자 이동 수로 높은 선택도 (H_2O_2 수율, 0.75 V에서 97.8 %)를 보였다. 도 3g를 참고하면, 비교예 3은 4-전자 ORR에 대한 활성 사이트로 알려진 흑연질 N의 존재로 인해 가장 열악한 $J_{K, H2O2}$ (0.75V에서 1.2mA cm^{-2})와 가장 낮은 H_2O_2 수율 (0.75V에서 83.4 %)을 나타냈다. 도 3f 및 3g는 H-타입 셀에서 측정되었다.

[126] COOH-풍부 실시예 2의 H_2O_2 수율은 퀴논-풍부 실시예 1에 비해 감소 하였다. 가능한 이유는 COOH가 선택성에 부정적인 영향을 미치기 때문이다. 모든 카보닐이 풍부한 시료의 H_2O_2 수율은 전위가 낮아짐에 따라 감소했다. 이것은 낮은 전위에서 퀴논이 하이드로 퀴논으로 환원되어 발생했을 수 있다. 분명히 비교예 2는 퀴논의 부재로 인해 다른 것과 반대되는 경향을 나타냈다.

[127] 도 3e에 도시 된 바와 같이, 전류는 시간이 증가함에 따라 느린 감소를 나타냈다. 가능한 이유는 H_2O_2 농도가 증가하면 전해질 점도가 향상되기 때문입니다. H_2O_2 용액에서 점점 더 느린 O_2 확산은 ORHP 전류를 악화시킨다. 이 추론은 새로운 전해질로 변경 한 후 전류 강하가 없다는 관찰에 의해 추가로 검증되었다. 120 시간 후에도 명백한 감소가 없었으며, 이는 촉매의 안정성이 우수함을 나타낸다.

[128] 생성된 H_2O_2의 농도는 $KMnO_4$ 적정법을 사용하여 결정되었다. 90 mL 전해질에서 0.65 V의 인가 전위에서, 30시간 반응 후 전형적인 H_2O_2의 농도는 약 6.1 mM이고 패러데이 효율은 95 %였다.

[129] 평가예 3: 활성사이트의 확인

[130] 지금까지 카보닐이 풍부한 그룹은 에테르 고리 그룹보다 높은 활성을 가지고 있음을 보여주었다. 그러나, 활성 카보닐 그룹의 성질을 명확히 규명하기 위하여, 실시예 2의 관능화된 탄소질 나노플레이트와 비교예 1의 관능화된 탄소질 나노플레이트를 통해 다음과 같이 활성사이트를 확인하였다.

[131] 실시예 3의 관능화된 탄소질 나노플레이트는 산성화 된 농축 H_2O_2 용액에서 탄소질 나노플레이트를 침출시킴으로써 퀴논 및 카복실산의 함량을 조정 하였다.

[132] 도 4a에 도시 된 바와 같이, FTIR은 침출 후 카복실산 함량이 명백히 증가한 것으로 확인되었다. 그러나, 도 4b에서 보는 바와 같이, 퀴논 함량은 7.4 %에서 4.5 %로 감소했다. 실시예 2 및 비교예 1의 ORHP 성능을 비교하여 활성 사이트를 쉽게 식별 할 수 있다.

[133] 도 4c에 편광 곡선이 도시되었다. 비교예 1은 실시예 2보다 14mV의 낮은 개시 전위 및 $J_{K, H2O2}$ (3.1mA cm^{-2}, 도 5)를 모두 가졌다. $J_{K, H2O2}$ 및 퀴논 함량의 관계를 추가로 확인하였고, 결과를 도 4d에 나타내었다. 퀴논 함량이 증가함에 따라 $J_{K, H2O2}$가 증가 하였다. 다른 그룹의 영향으로 인해 선형 관계를 따르지 않았으나, 이 결과는 활성 부위가 퀴논임을 확인시켜 주었다.

[134] 이들 결과를 추가로 확인하기 위해, 퀴논, 카복실산 및 페난트렌퀴논, 안트라퀴논, 나프탈렌 테트라카복실산 이무수물, 페릴렌 테트라 카복실산

이무수물, 디벤조디옥신 및 디벤조푸란과 같은 퀴논, 카복실산 및 에테르 고리기를 갖는 몇몇 독립형 분자를 조사 하였다. 페난트렌퀴논 및 안트라퀴논을 제외하고, 다른 4 개의 분자는 ORHP에 대한 활성을 나타내지 않았다; 활성은 블랭크 유리 탄소 (GC)보다 열등했다. 페난트렌퀴논은 $J_{K, H2O2}$ (0.65 V에서 0.7 vs 0.5 mA cm^{-2}) 및 타펠 기울기 결과 (45 vs 48 mV dec^{-1}, 도 6)에서 안트라퀴논보다 우수했다. 이들 분자 화학 결과는 퀴논이 활성 부위임을 추가로 확인한다.

[135]

[136] 논의

[137] 산업용 안트라퀴논 공정에서, 퀴논은 H_2O_2 합성을 위한 가장 높은 촉매 활성 산소 작용기라는 것을 알고 있다. 본원 발명의 일 구현예에 따라 제조된 관능화된 탄소질 나노플레이트는 퀴논 관능기가 도입되었고, 전기 화학적 측정 결과, 풍부한 퀴논 관능기를 갖는 실시예 1은 0.75 V에서 97.8 %의 H_2O_2 수율을 갖는 높은 선택성을 나타내며, 이는 이전에 보고된 에테르 고리 및 카복실산 그룹을 갖는 촉매보다 우수한 활성을 가짐을 보여준다.

청구범위

[청구항 1] 탄소질 나노플레이트의 기저면 및 엣지에 제공된, 카보닐기를 포함하는 산소-함유 그룹을 포함한, 관능화 탄소질 나노플레이트를 포함하는, 과산화수소 발생 촉매.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 탄소질 나노플레이트는 그래핀 나노시트를 포함하는, 과산화수소 발생 촉매.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 산소-함유 그룹은 퀴논기, 알데하이드기, 케톤기, 카복실기, 에스테르기, 아미드기, 또는 이들의 조합을 포함하는, 과산화수소 발생 촉매.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 산소-함유 그룹은 기저면의 탄소 결함 사이트에 제공된, 과산화수소 발생 촉매.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 산소-함유 그룹의 카보닐기 중 탄소(C)는 탄소질 나노플레이트를 구성하는 탄소인, 과산화수소 발생 촉매.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 산소-함유 그룹의 카보닐기 중 산소(O)는 이산화탄소로부터 유래된 것인, 과산화수소 발생 촉매.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 관능화 탄소질 나노플레이트는 O K-엣지에 대한 소프트 X-선 흡수 니어-엣지 구조(soft X-ray absorption near-edge structure; XANES)에 의한 분석에서 광자 에너지 531 eV에서 피크를 갖는, 과산화수소 발생 촉매.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 관능화 탄소질 나노플레이트가 퀴논 그룹을 포함하는, 과산화수소 발생 촉매.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 관능화 탄소질 나노플레이트가 안트라퀴논 모이어티, 페난트렌퀴논 모이어티, 또는 이들의 조합을 포함하는, 과산화수소 발생 촉매

[청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 관능화 탄소질 나노플레이트는 퀴논 그룹을 3 원자% 이상으로 포함하는, 과산화수소 발생 촉매.

[청구항 11] 용기를 준비하는 단계;
상기 용기 내에 탄소질 나노플레이트 및 이산화탄소 소스를 제공한 후 기계적으로 혼합하여 관능화 탄소질 나노플레이트를 얻는, 과산화수소 발생 촉매의 제조방법.

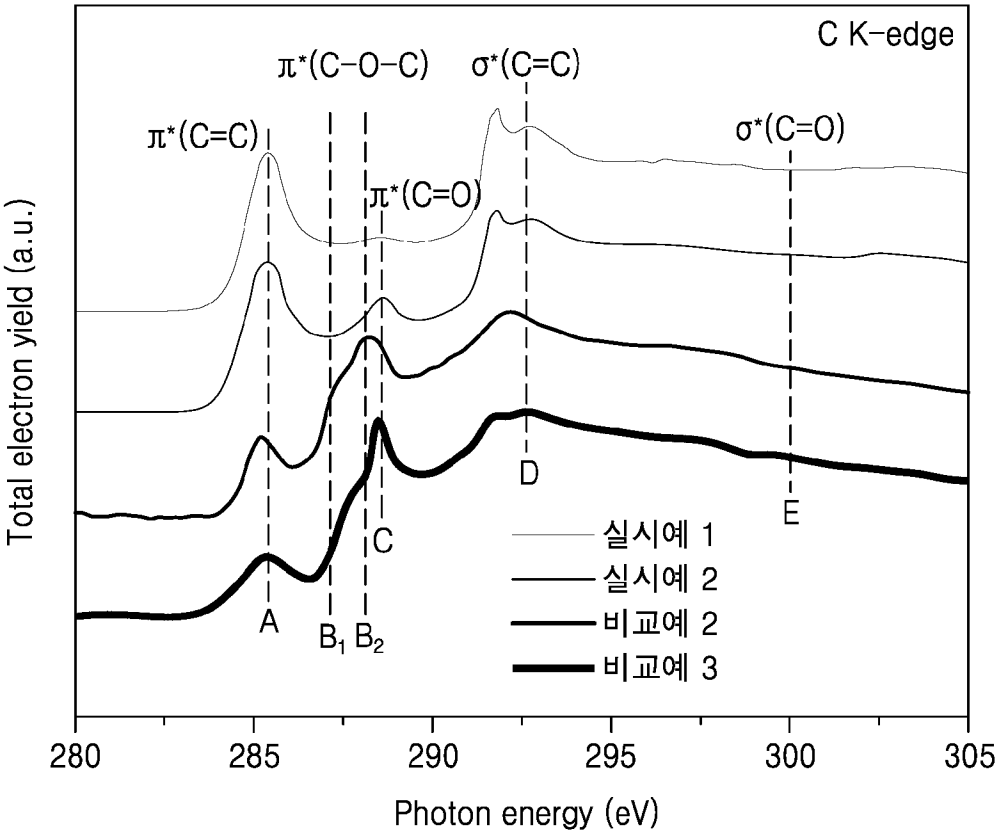
[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 기계적 혼합은 비활성 기체 분위기 하에서 볼 밀링에 의해 수행되는, 과산화수소 발생 촉매의 제조방법.

[청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 볼 밀링은 10시간 내지 20시간 수행되는, 과산화수소 발생 촉매의 제조방법.

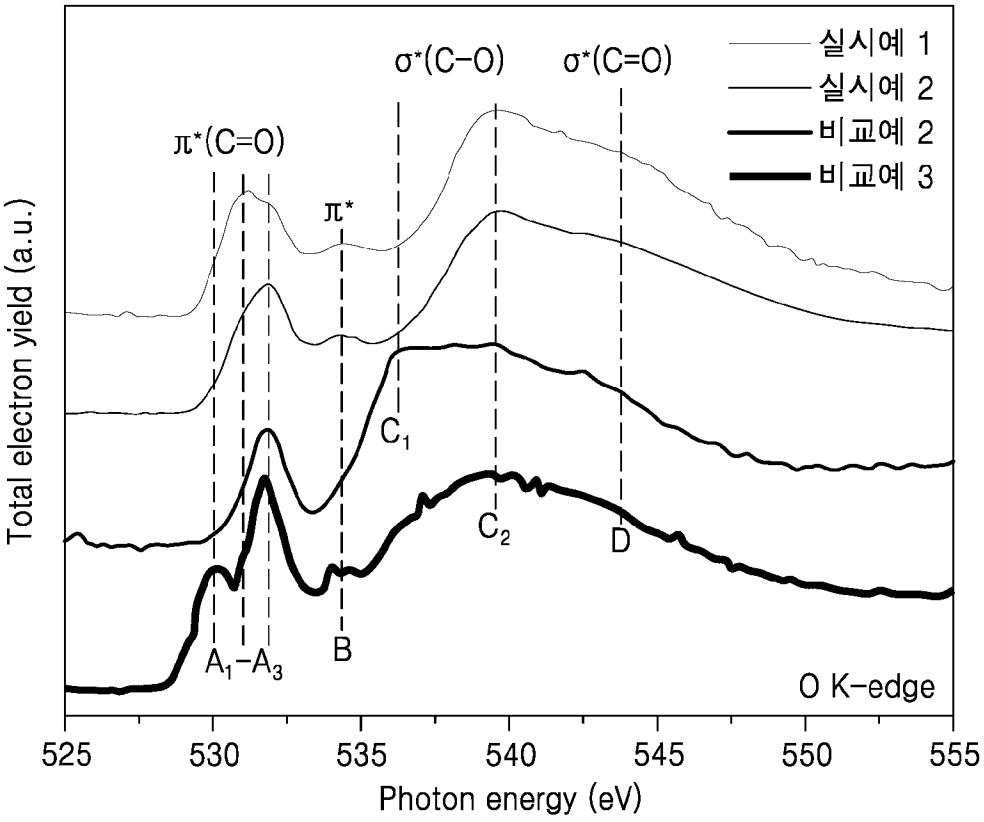
[청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 볼 밀링은 감압 하에서 수행되는, 과산화수소 발생 촉매의 제조방법.

[청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 관능화 탄소질 플레이트를 세척하는 단계를 더 포함하는, 과산화수소 발생 촉매의 제조방법.

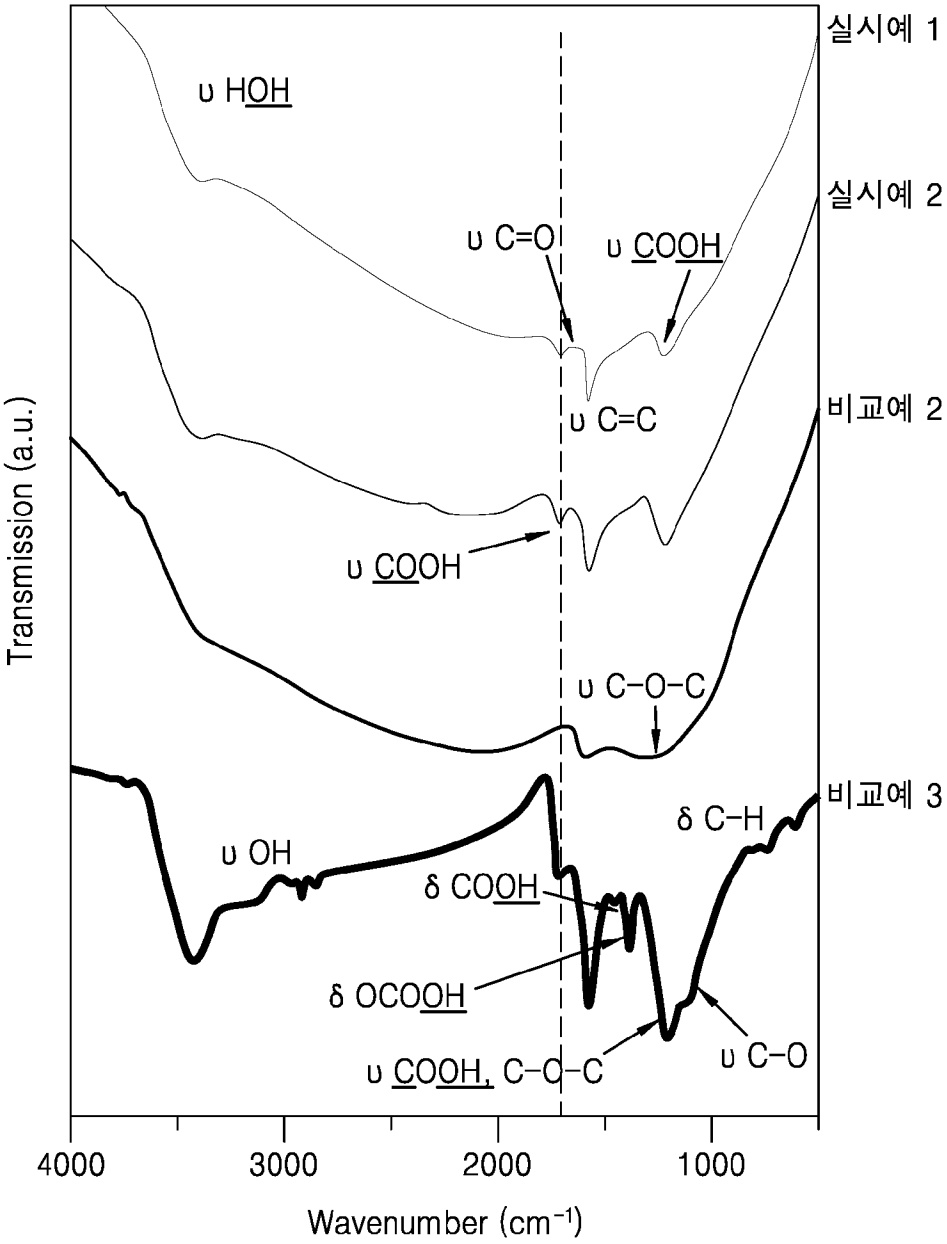
[도1a]


C K-edge
π*(C-O-C)
σ*(C=C)
π*(C=C)
σ*(C=O)
π*(C=O)
A
B1 B2
C
D
E
실시예 1
실시예 2
비교예 2
비교예 3
Total electron yield (a.u.)
280
285
290
295
300
305
Photon energy (eV)

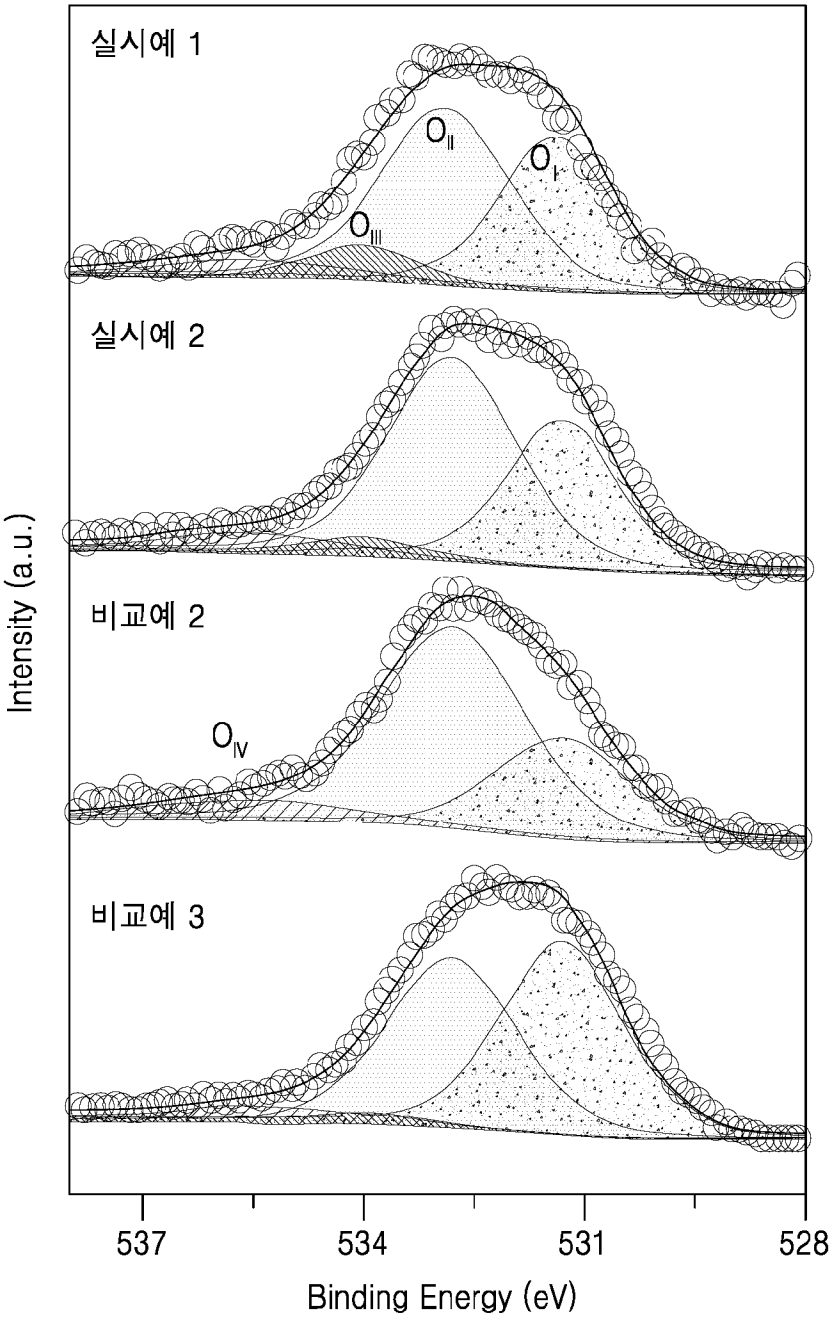
[도1b]


σ*(C-O)
σ*(C=O)
실시예 1
실시예 2
비교예 2
비교예 3
π*(C=O)
π*
C1
C2
D
A1-A3
B
O K-edge
Total electron yield (a.u.)
525
530
535
540
545
550
555
Photon energy (eV)

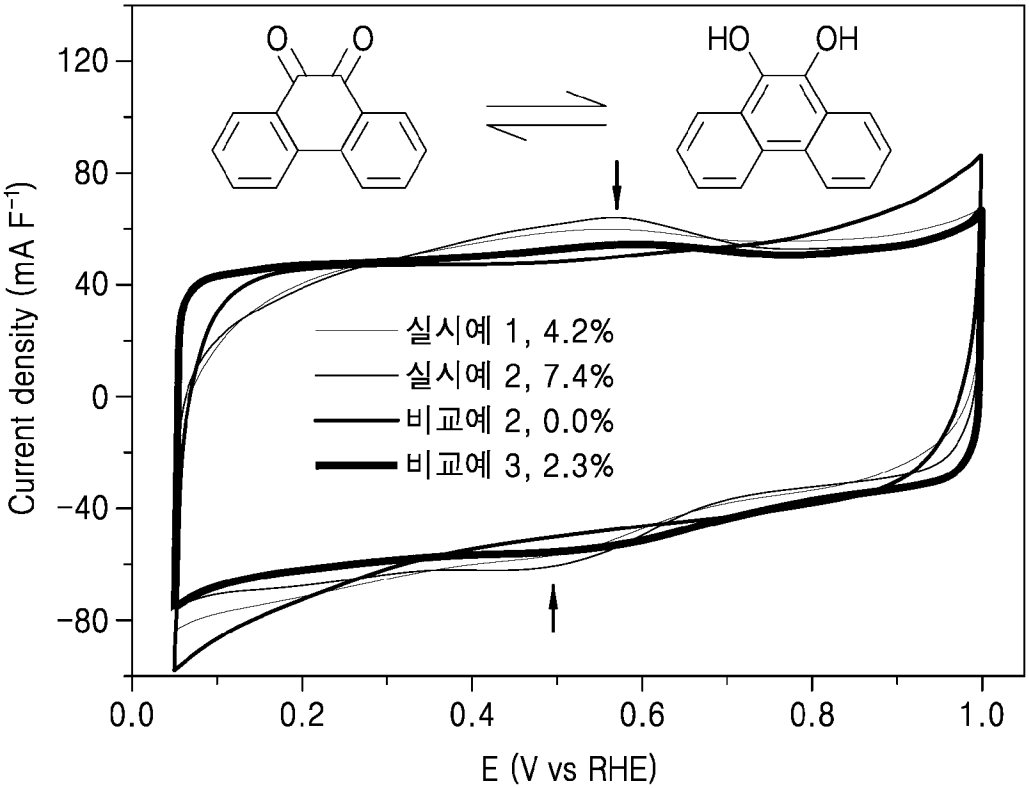
[도2a]


실시예 1
실시예 2
비교예 2
비교예 3
υ HOH
υ C=O
υ COOH
υ C=C
υ COOH
υ C-O-C
υ OH
δ COOH
δ C-H
δ OCOOH
υ COOH, C-C-C
υ C-O
Transmission (a.u.)
4000
3000
2000
1000
Wavenumber (cm-1)

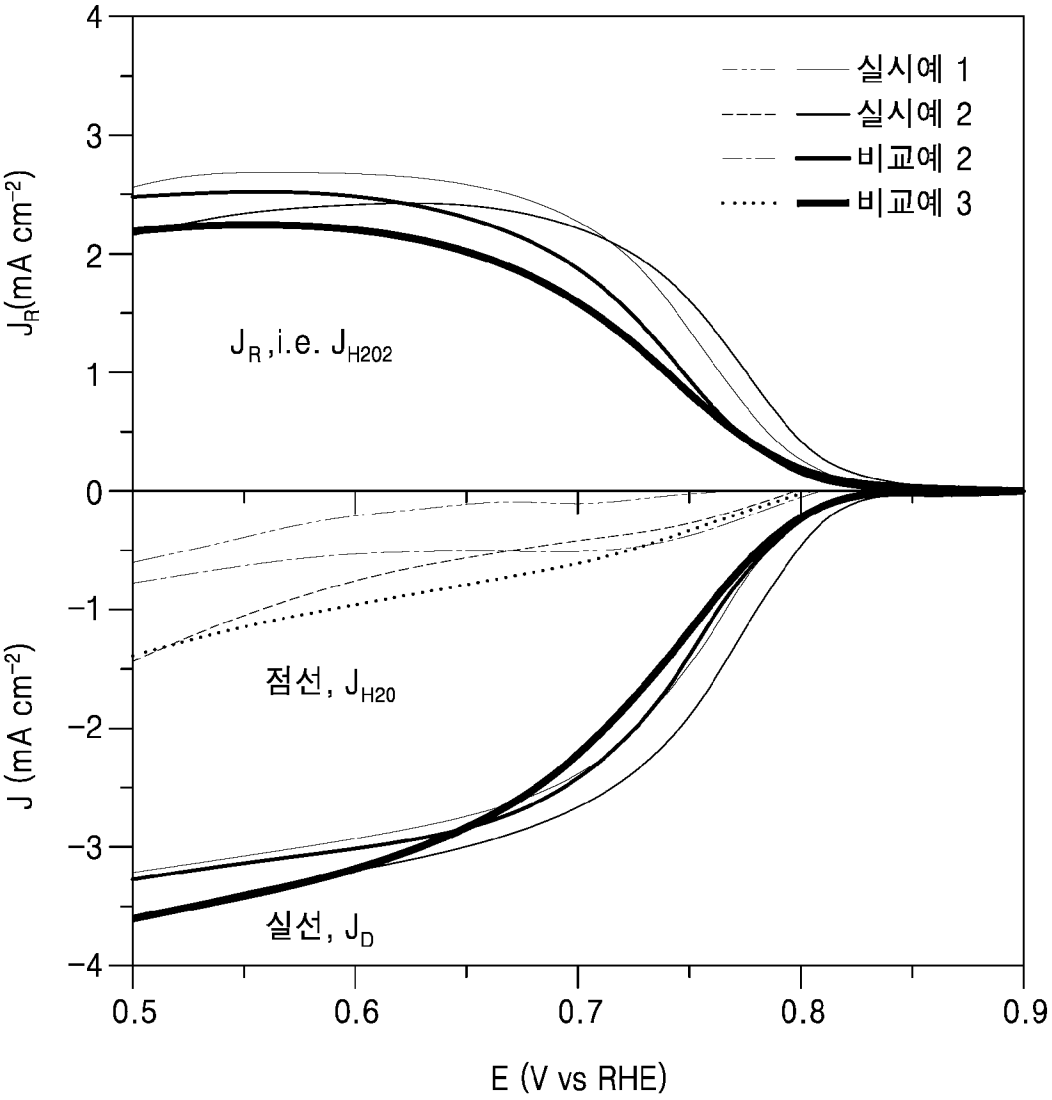
[도2b]


실시예 1
O II
O I
O III
실시예 2
비교예 2
O IV
비교예 3
Intensity (a.u.)
537
534
531
528
Binding Energy (eV)

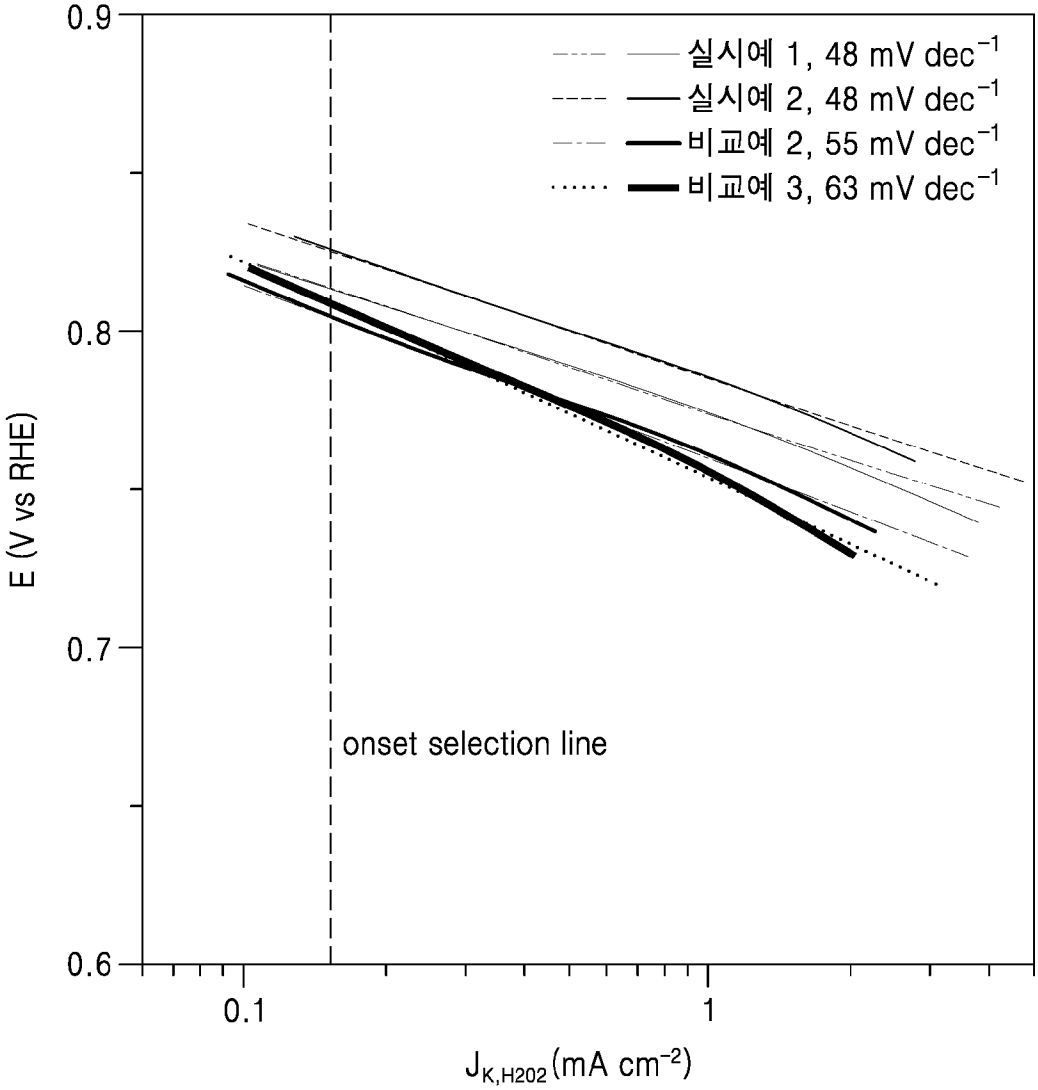
[도2c]


O
O
HO
OH
120
80
40
0
-40
-80
Current density (mA F^{-1})
실시예 1, 4.2%
실시예 2, 7.4%
비교예 2, 0.0%
비교예 3, 2.3%
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
E (V vs RHE)

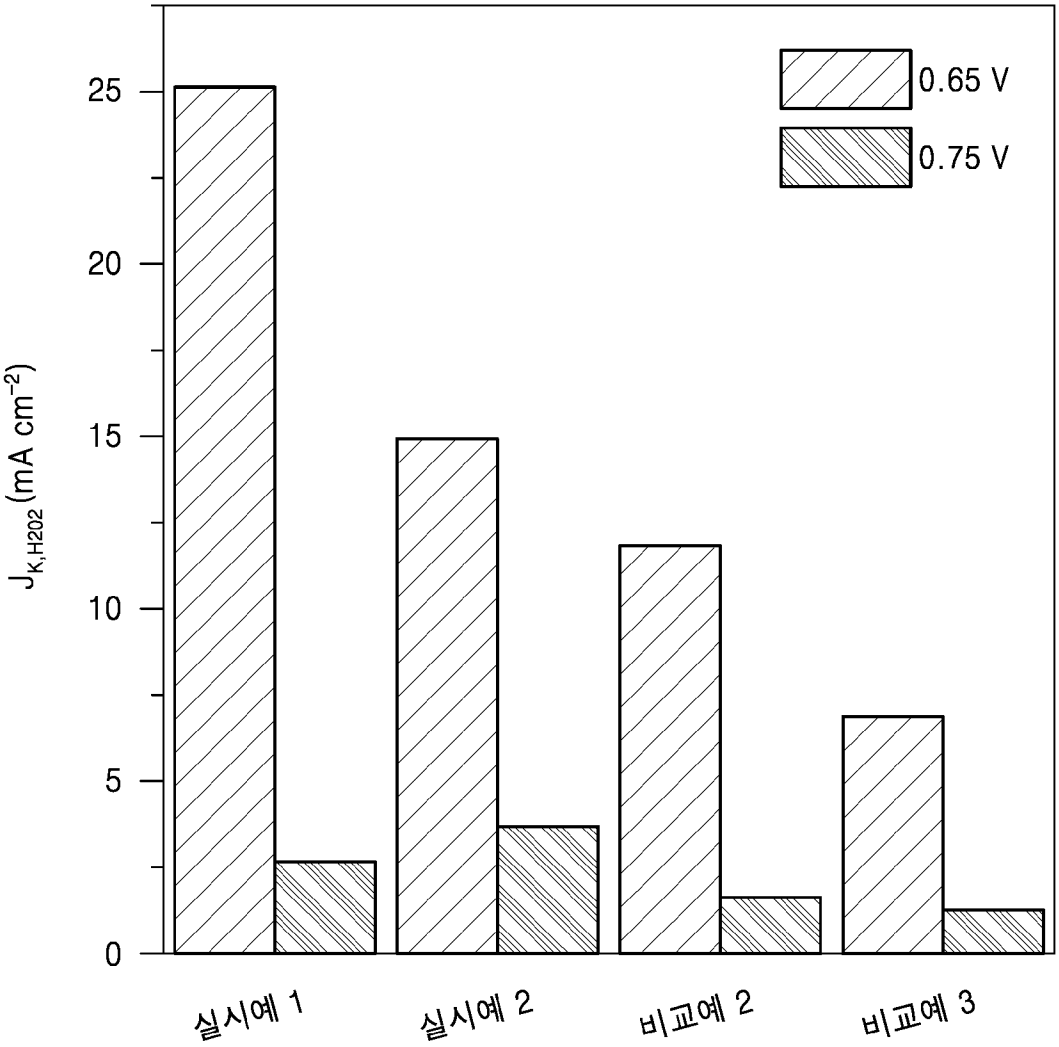
[도3a]


4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
J_R(mA cm^{-2})
J (mA cm^{-2})
실시예 1
실시예 2
비교예 2
비교예 3
J_R ,i.e. J_{H202}
점선, J_{H20}
실선, J_D
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
E (V vs RHE)

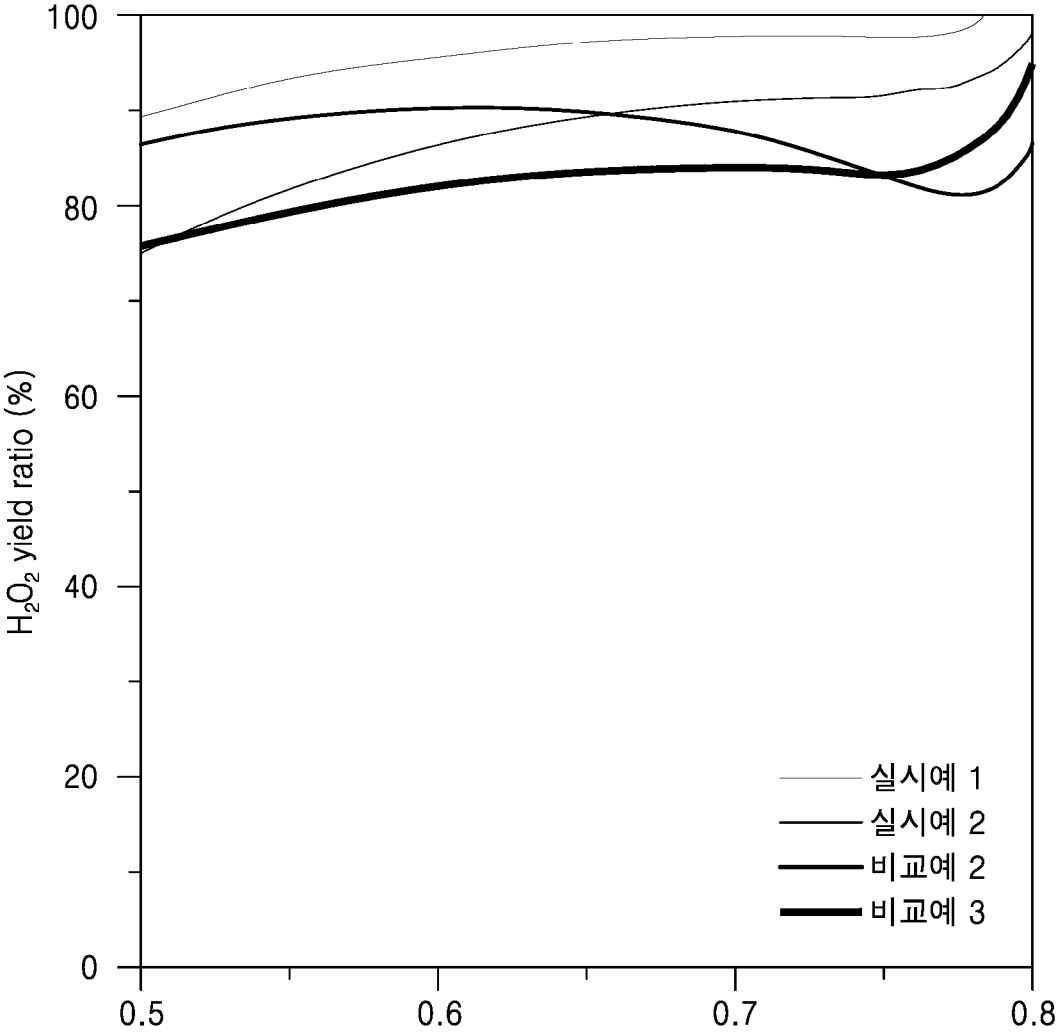
[도3b]


0.9
0.8
0.7
0.6
E (V vs RHE)
0.1
1
$J_{K,H202}$(mA cm^{-2})
onset selection line
실시예 1, 48 mV dec^{-1}
실시예 2, 48 mV dec^{-1}
비교예 2, 55 mV dec^{-1}
비교예 3, 63 mV dec^{-1}

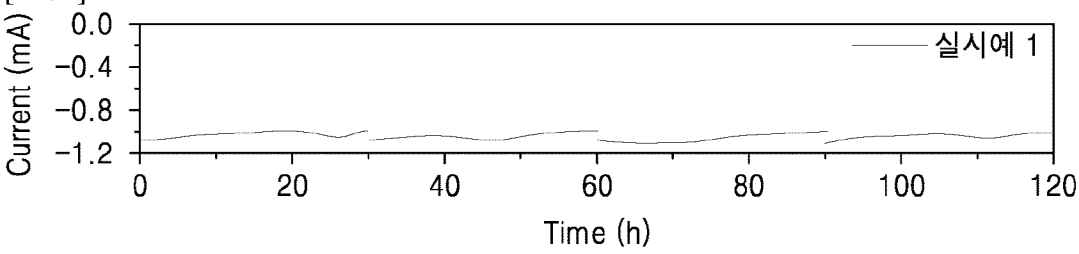
[도3c]



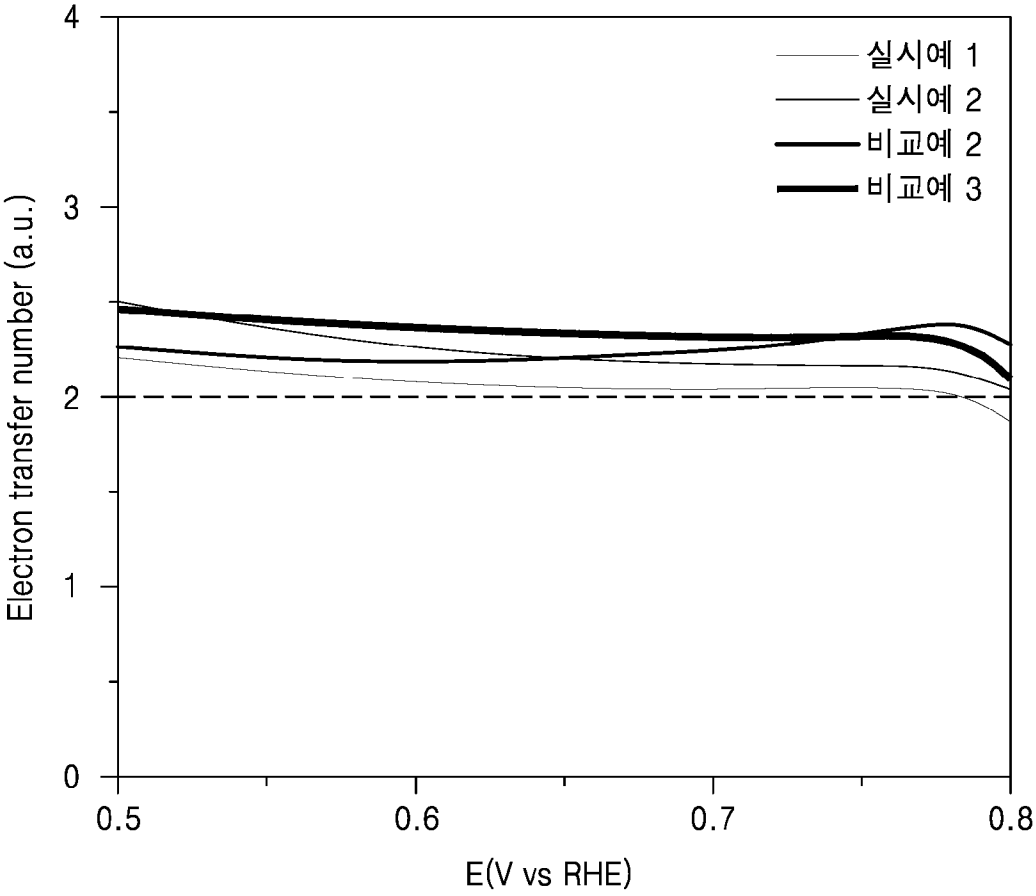
[도3d]


100
80
60
40
20
0
H_2O_2 yield ratio (%)
0.5
0.6
0.7
0.8
실시예 1
실시예 2
비교예 2
비교예 3

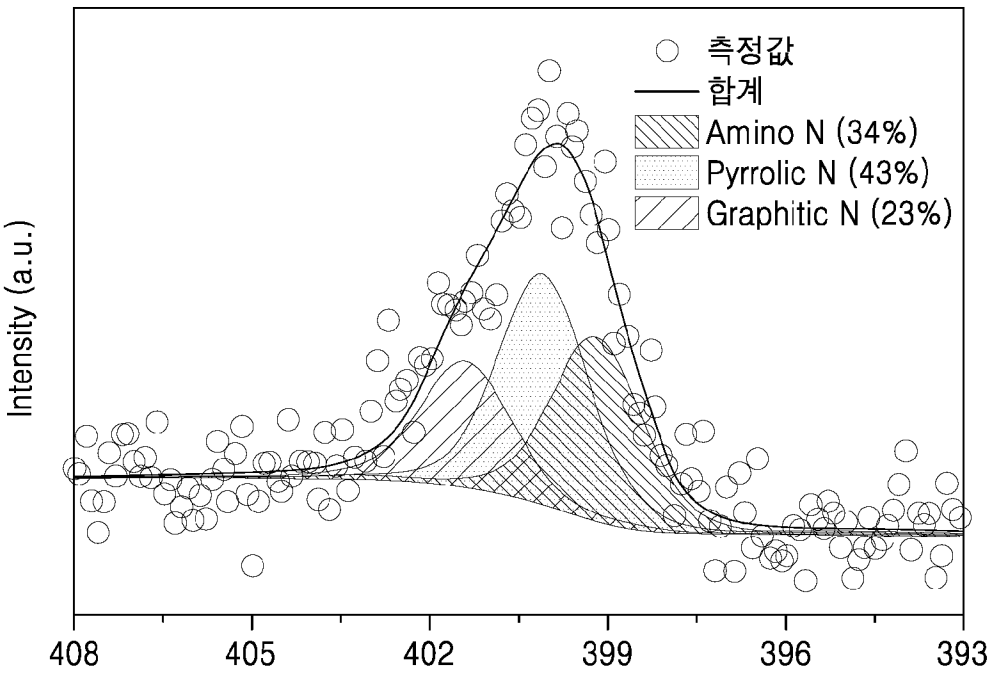
[도3e]


0.0
−0.4
−0.8
−1.2
Current (mA)
0
20
40
60
80
100
120
Time (h)
실시예 1

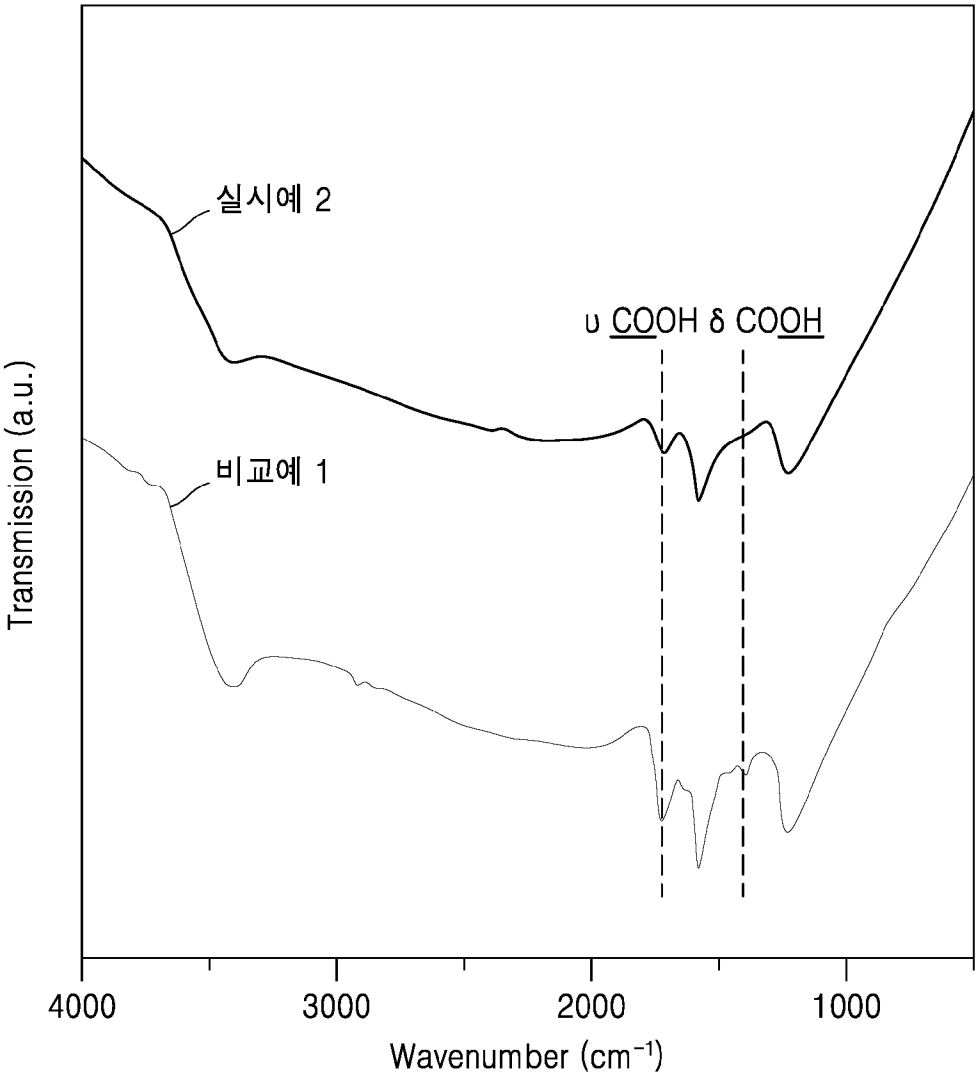
[도3f]


실시예 1
실시예 2
비교예 2
비교예 3
Electron transfer number (a.u.)
E(V vs RHE)
0
1
2
3
4
0.5
0.6
0.7
0.8

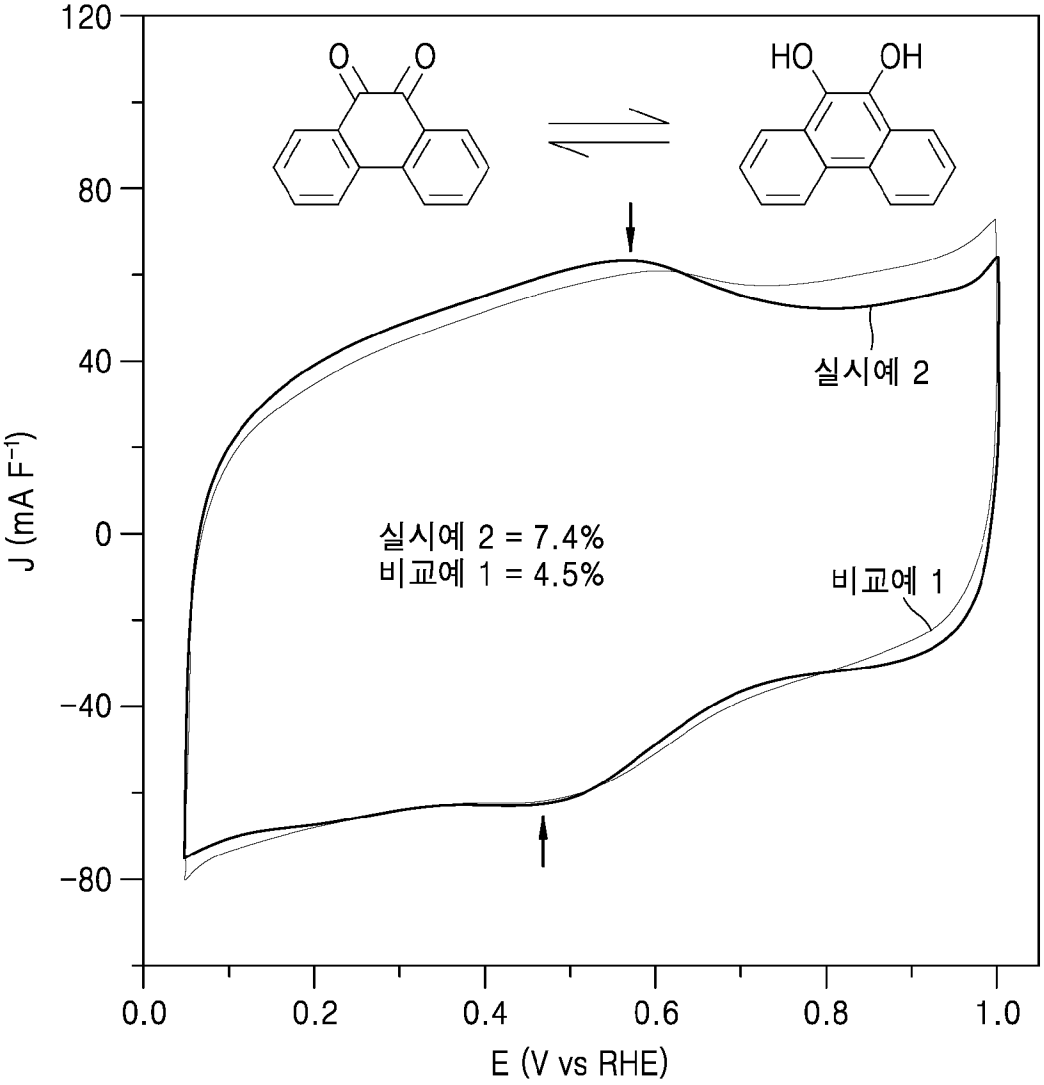
[도3g]


측정값
합계
Amino N (34%)
Pyrrolic N (43%)
Graphitic N (23%)
Intensity (a.u.)
408
405
402
399
396
393

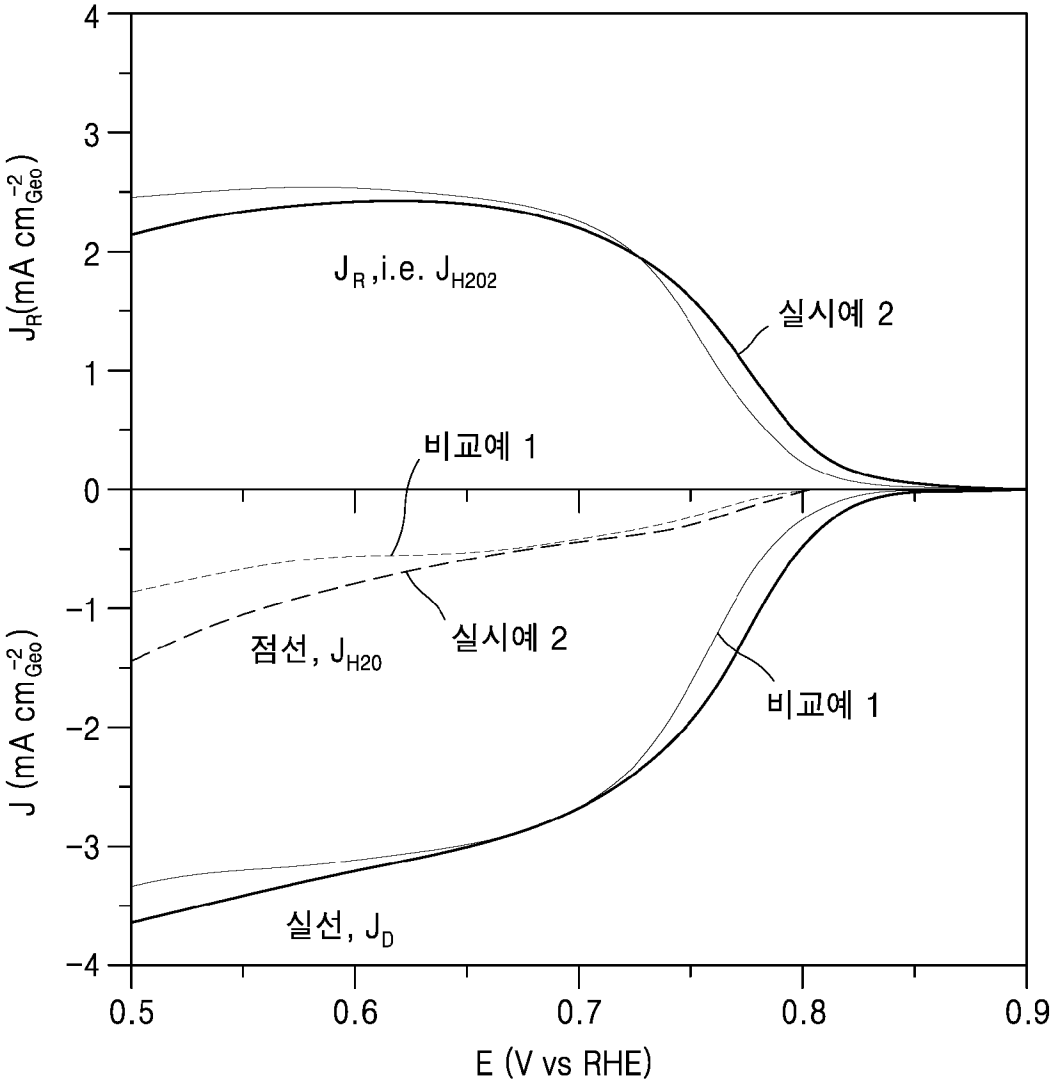
[도4a]


실시예 2
비교예 1
υ COOH δ COOH
Transmission (a.u.)
4000
3000
2000
1000
Wavenumber (cm⁻¹)

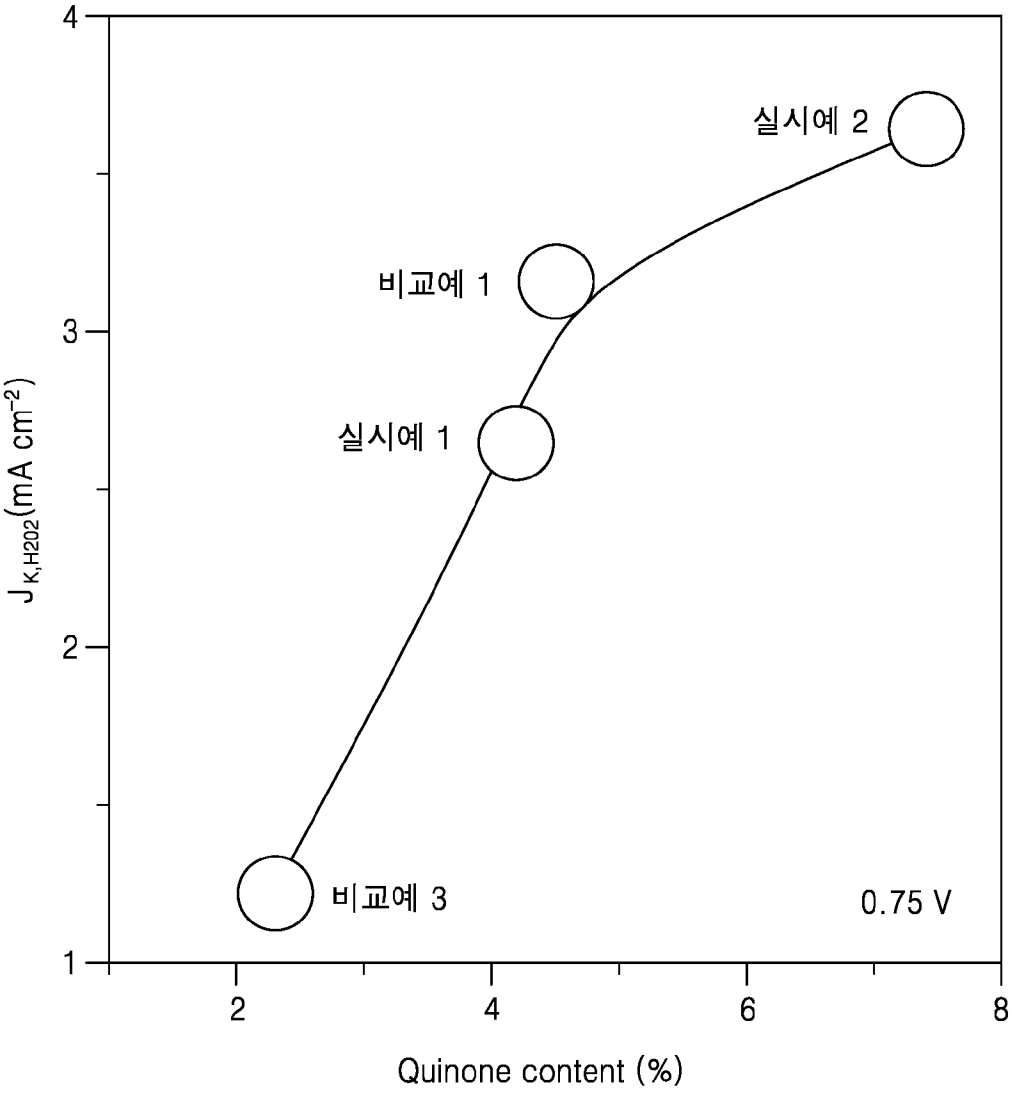
[도4b]


120
80
40
0
-40
-80
J (mA F-1)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
E (V vs RHE)
O
O
HO
OH
실시예 2
실시예 2 = 7.4%
비교예 1 = 4.5%
비교예 1

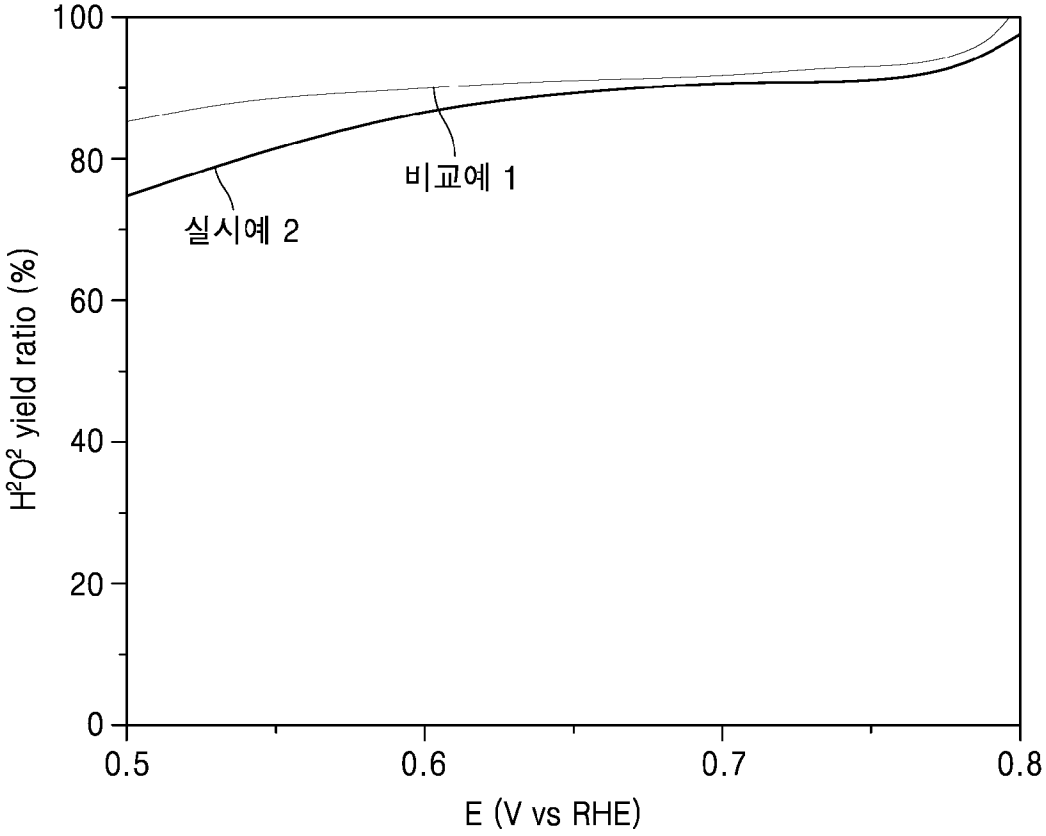
[도4c]


4
3
2
1
0
−1
−2
−3
−4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
J_R(mA cm^{-2}_{Geo})
J (mA cm^{-2}_{Geo})
E (V vs RHE)
J_R,i.e. J_{H202}
실시예 2
비교예 1
점선, J_{H20}
실시예 2
비교예 1
실선, J_D

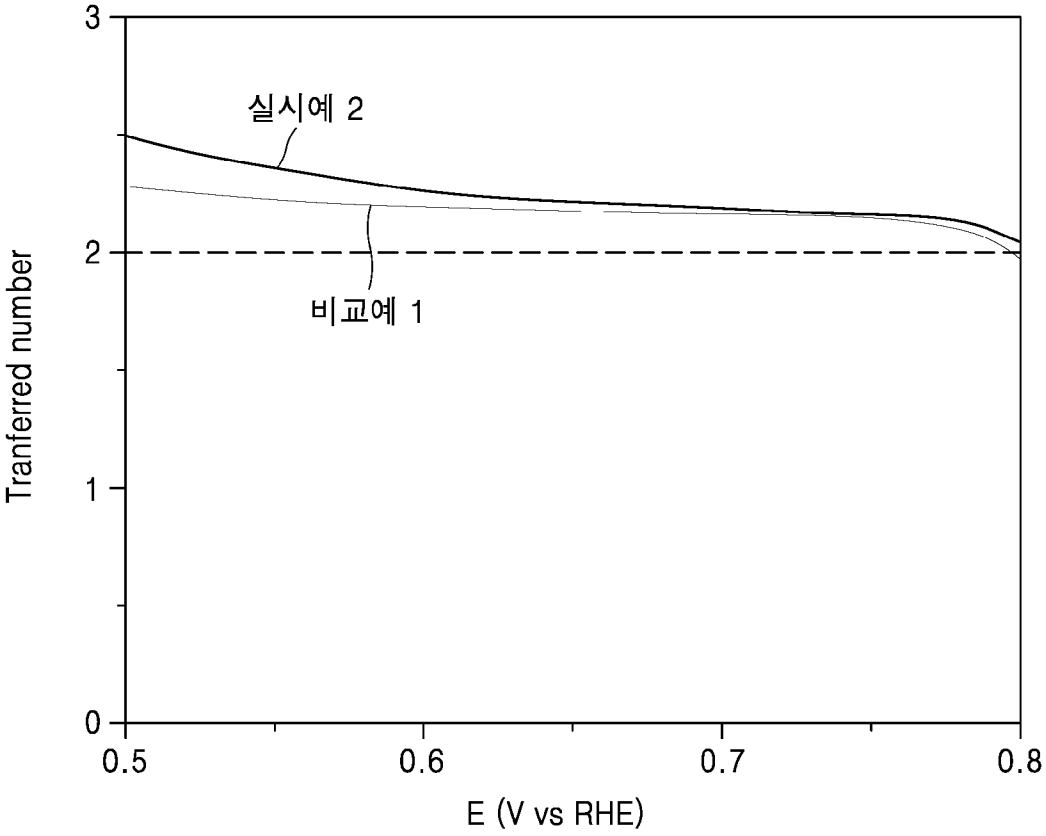
[도4d]


4
3
2
1
2
4
6
8
$J_{K,H2O2}$(mA cm^{-2})
Quinone content (%)
실시예 2
비교예 1
실시예 1
비교예 3
0.75 V

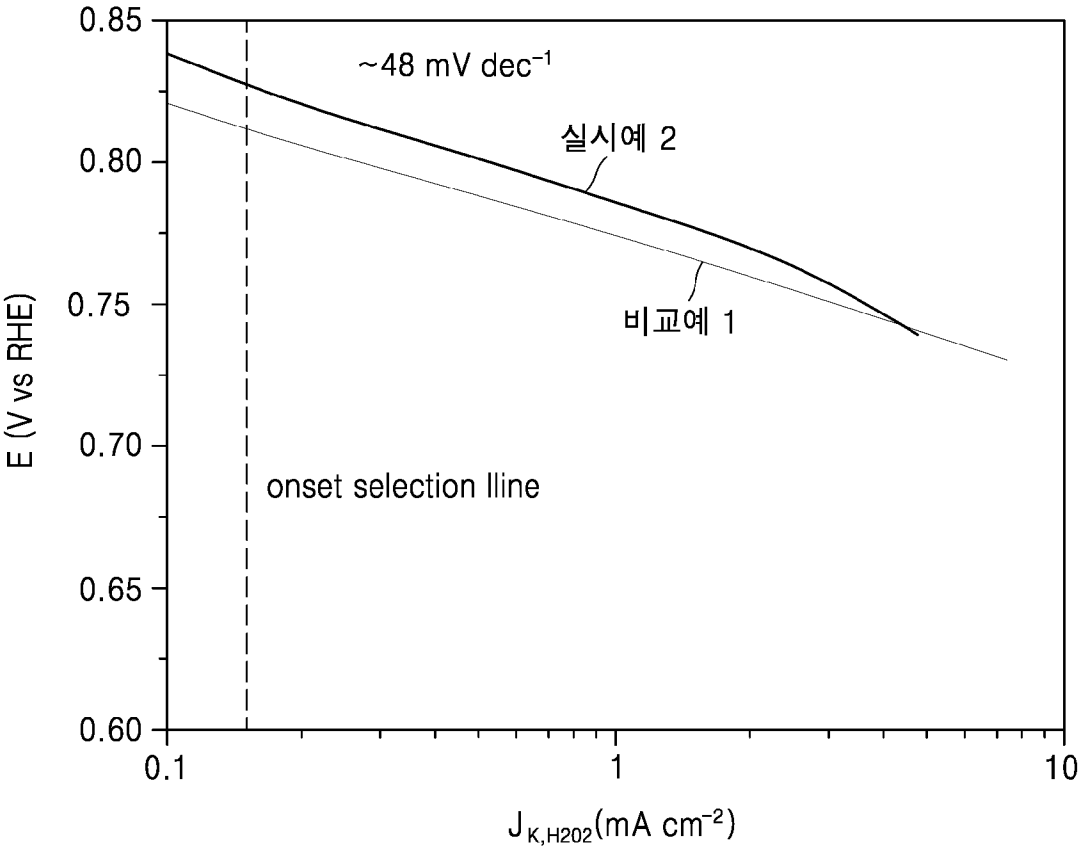
[도5a]


100
80
60
40
20
0
0.5
0.6
0.7
0.8
H^2O^2 yield ratio (%)
E (V vs RHE)
비교예 1
실시예 2

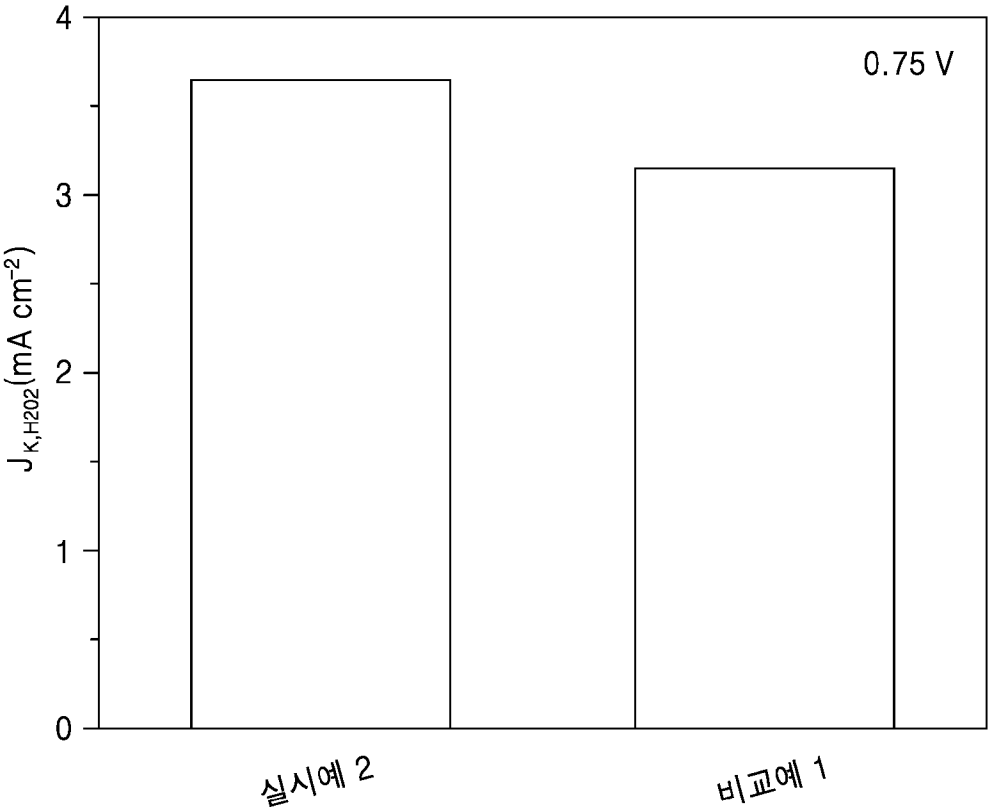
[도5b]


3
2
1
0
0.5
0.6
0.7
0.8
Tranferred number
E (V vs RHE)
실시예 2
비교예 1

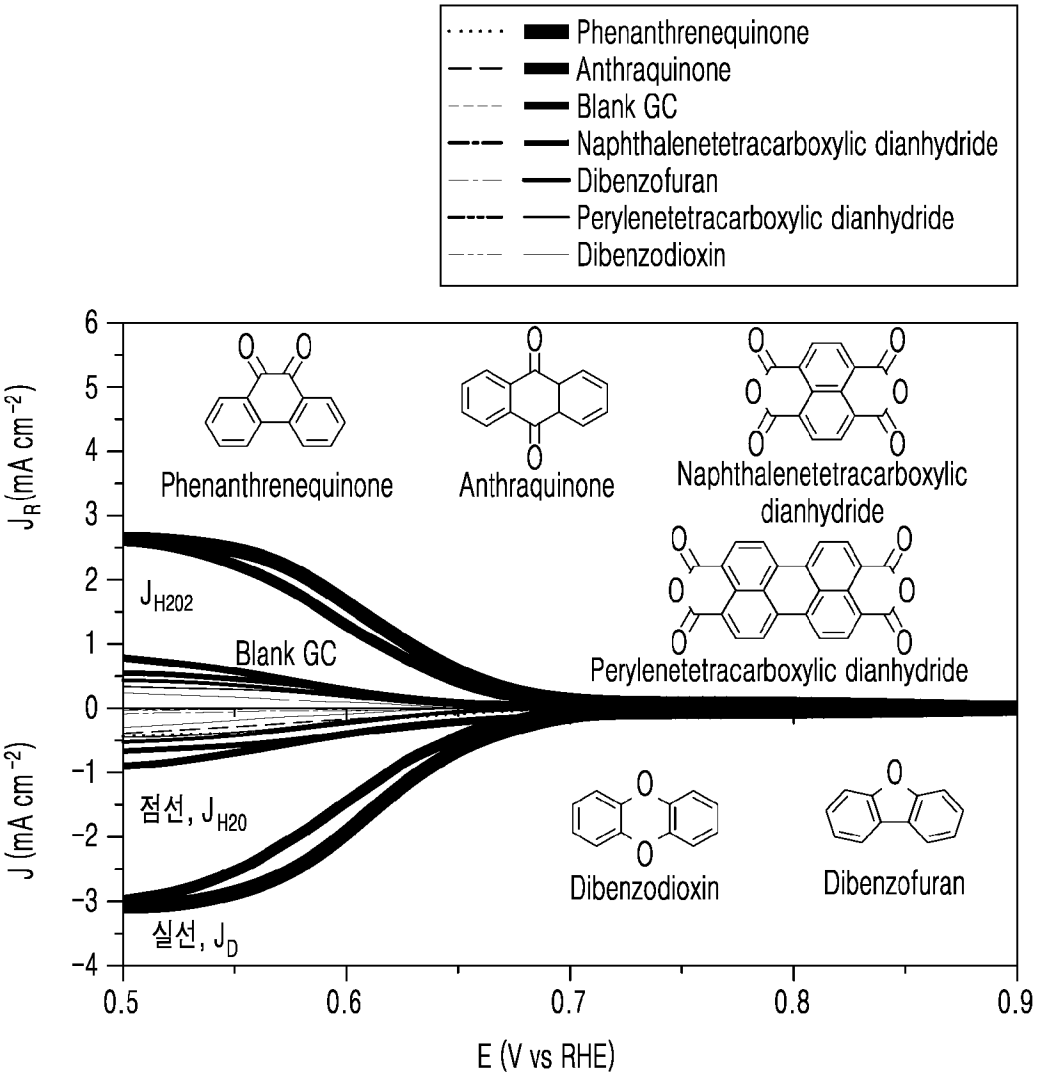
[도5c]


0.85
0.80
0.75
0.70
0.65
0.60
E (V vs RHE)
~48 mV dec⁻¹
실시예 2
비교예 1
onset selection lline
0.1
1
10
J K,H202(mA cm⁻²)

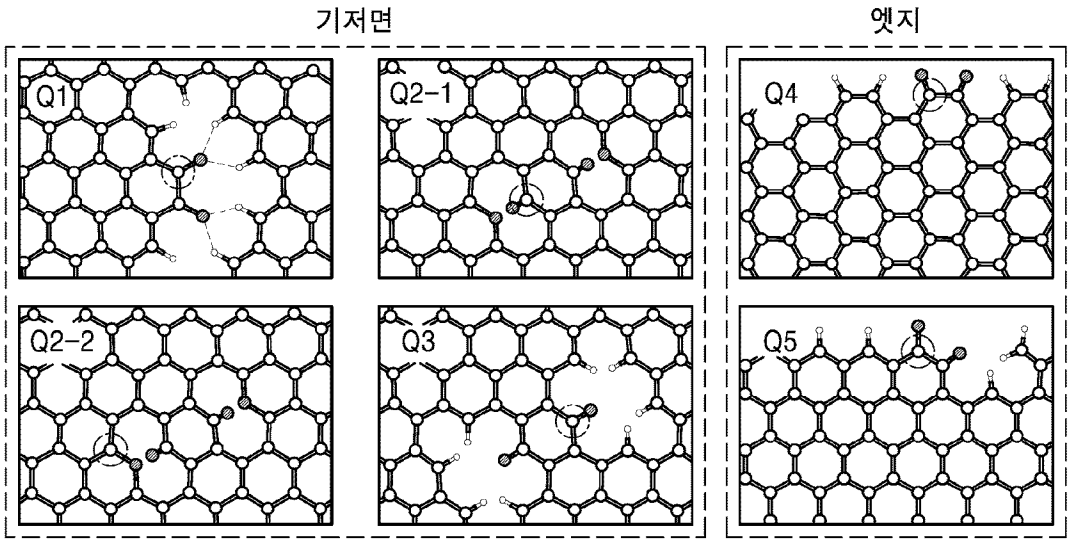
[도5d]


4
3
2
1
0
J K,H202(mA cm⁻²)
0.75 V
실시예 2
비교예 1

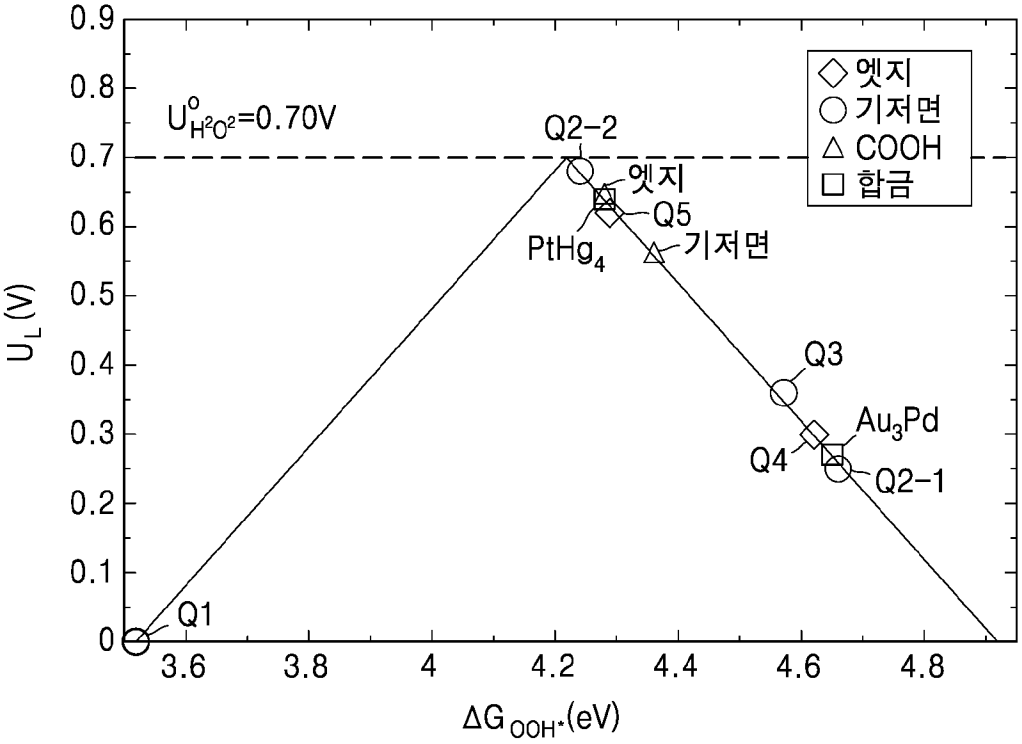
[도6]


Phenanthrenequinone
Anthraquinone
Blank GC
Naphthalenetetracarboxylic dianhydride
Dibenzofuran
Perylenetetracarboxylic dianhydride
Dibenzodioxin
J_R(mA cm^{-2})
J (mA cm^{-2})
J_{H2O2}
Blank GC
점선, J_{H2O}
실선, J_D
Phenanthrenequinone
Anthraquinone
Naphthalenetetracarboxylic dianhydride
Perylenetetracarboxylic dianhydride
Dibenzodioxin
Dibenzofuran
E (V vs RHE)

[도7a]


기저면
엣지
Q1
Q2-1
Q4
Q2-2
Q3
Q5

[도7b]


0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
U_L (V)
$U^o_{H^2O^2}$=0.70V
Q2-2
엣지
Q5
$PtHg_4$
기저면
Q3
Au_3Pd
Q4
Q2-1
Q1
엣지
기저면
COOH
합금
3.6
3.8
4
4.2
4.4
4.6
4.8
ΔG_{OOH^*}(eV)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/003842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 21/18(2006.01)i; **B01J 35/02**(2006.01)i; **B01J 35/00**(2006.01)i; **B01J 31/02**(2006.01)i; **B01J 37/12**(2006.01)i; **B01J 37/04**(2006.01)i; **C01B 15/027**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 21/18(2006.01); B01J 23/38(2006.01); B82Y 40/00(2011.01); C01B 31/02(2006.01); C01B 31/04(2006.01); C25B 1/30(2006.01); C25B 11/04(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 과산화수소(hydrogen peroxide), 촉매(catalyst), 탄소질 나노플레이트(carbonaceous nanoplate), 카보닐기(carbonyl group), 그래핀나노시트(graphene nanosheet), 퀴논(quinone)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2019-0186024 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY) 20 June 2019 (2019-06-20) See claims 1-3; and paragraphs [0005]-[0007], [0026] and [0030]-[0035].	1-5,7
Y		6,11-15
A		8-10
Y	JEON, I.-Y. et al. Edge-carboxylated graphene nanosheets via ball milling. Proceedings of the National Academy of Sciences. 2012, vol. 109, no. 15, pp. 5588-5593. See abstract; and pages 5588 and 5590-5592.	6,11-15
A	KR 10-2013-0045736 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 06 May 2013 (2013-05-06) See entire document.	1-15

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 July 2021	**06 July 2021**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2020-0011312 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 03 February 2020 (2020-02-03) See entire document.	1-15
A	KR 10-2000-0017077 A (ENICHEM S.P.A.) 25 March 2000 (2000-03-25) See entire document.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2021/003842

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2019-0186024 A1	20 June 2019	CN 111465718 A	28 July 2020
		EP 3724373 A1	21 October 2020
		JP 2021-507092 A	22 February 2021
		KR 10-2020-0096969 A	14 August 2020
		WO 2019-118898 A1	20 June 2019
KR 10-2013-0045736 A	06 May 2013	KR 10-1377724 B1	25 March 2014
		US 2013-0108540 A1	02 May 2013
		US 9017638 B2	28 April 2015
KR 10-2020-0011312 A	03 February 2020	KR 10-2079361 B1	08 April 2020
KR 10-2000-0017077 A	25 March 2000	AT 235963 T	15 April 2003
		DE 69906430 T2	29 January 2004
		EP 0978316 A1	09 February 2000
		EP 0978316 B1	02 April 2003
		IT 1301999 B1	20 July 2000
		IT MI981843 A1	07 February 2000
		JP 2000-202291 A	25 July 2000
		JP 4401485 B2	20 January 2010
		TW 467866 B	11 December 2001
		US 6284213 B1	04 September 2001

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/003842

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 21/18(2006.01)i; **B01J 35/02**(2006.01)i; **B01J 35/00**(2006.01)i; **B01J 31/02**(2006.01)i; **B01J 37/12**(2006.01)i; **B01J 37/04**(2006.01)i; **C01B 15/027**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 21/18(2006.01); B01J 23/38(2006.01); B82Y 40/00(2011.01); C01B 31/02(2006.01); C01B 31/04(2006.01); C25B 1/30(2006.01); C25B 11/04(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 과산화수소(hydrogen peroxide), 촉매(catalyst),탄소질 나노플레이트(carbonaceous nanoplate), 카보닐기(carbonyl group), 그래핀나노시트(graphene nanosheet), 퀴논(quinone)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2019-0186024 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY) 2019.06.20 청구항 1-3; 단락 [0005]-[0007], [0026], [0030]-[0035]	1-5,7
Y		6,11-15
A		8-10
Y	JEON, I.-Y., et al. 'Edge-carboxylated graphene nanosheets via ball milling.`, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 제109권, 제15호, 페이지 5588-5593 요약; 페이지 5588, 5590-5592	6,11-15
A	KR 10-2013-0045736 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단) 2013.05.06 전문	1-15
A	KR 10-2020-0011312 A (서울대학교산학협력단) 2020.02.03 전문	1-15

☑ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2021년07월06일(06.07.2021)	**2021년07월06일(06.07.2021)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	정다원
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/003842

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2000-0017077 A (에니켐 에스.피.에이.) 2000.03.25 전문	1-15

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2021/003842

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2019-0186024 A1	2019/06/20	CN 111465718 A	2020/07/28
		EP 3724373 A1	2020/10/21
		JP 2021-507092 A	2021/02/22
		KR 10-2020-0096969 A	2020/08/14
		WO 2019-118898 A1	2019/06/20
KR 10-2013-0045736 A	2013/05/06	KR 10-1377724 B1	2014/03/25
		US 2013-0108540 A1	2013/05/02
		US 9017638 B2	2015/04/28
KR 10-2020-0011312 A	2020/02/03	KR 10-2079361 B1	2020/04/08
KR 10-2000-0017077 A	2000/03/25	AT 235963 T	2003/04/15
		DE 69906430 T2	2004/01/29
		EP 0978316 A1	2000/02/09
		EP 0978316 B1	2003/04/02
		IT 1301999 B1	2000/07/20
		IT MI981843 A1	2000/02/07
		JP 2000-202291 A	2000/07/25
		JP 4401485 B2	2010/01/20
		TW 467866 B	2001/12/11
		US 6284213 B1	2001/09/04