

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7315187号
(P7315187)

(45)発行日 令和5年7月26日(2023.7.26)

(24)登録日 令和5年7月18日(2023.7.18)

(51)国際特許分類	F I
B 0 1 J 27/24 (2006.01)	B 0 1 J 27/24 M
B 0 1 J 37/08 (2006.01)	B 0 1 J 37/08
B 0 1 J 37/16 (2006.01)	B 0 1 J 37/16
C 0 1 B 32/198 (2017.01)	C 0 1 B 32/198

請求項の数 16 (全15頁)

(21)出願番号	特願2022-504310(P2022-504310)	(73)特許権者	509329800 ソウル大学校産学協力団 SEOUL NATIONAL UNIV ERSITY R&DB FOUNDAT ION
(86)(22)出願日	令和2年7月21日(2020.7.21)		
(65)公表番号	特表2022-542084(P2022-542084 A)		
(43)公表日	令和4年9月29日(2022.9.29)		
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/009589	(73)特許権者	515312760 インスティテュート フォー ベーシック サイエンス INSTITUTE FOR BASIC SCIENCE 大韓民国 デジョン ユソン-グ エクス ポ-ロ, 5 5
(87)国際公開番号	WO2021/015531		
(87)国際公開日	令和3年1月28日(2021.1.28)		
審査請求日	令和4年1月21日(2022.1.21)	(74)代理人	100099623
(31)優先権主張番号	10-2019-0088615		
(32)優先日	令和1年7月22日(2019.7.22)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 過酸化水素生成用触媒及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C - O - C 結合構造を含む炭素系支持体；及び

前記炭素系支持体に結合され、M₁ - N 結合構造 (M₁ は遷移金属原子) を含む触媒部分を含む過酸化水素生成用触媒として、

前記 C - O - C 結合構造は前記触媒部分付近で配置されて前記 M₁ の電荷状態を変化させ、

前記過酸化水素生成用触媒は、

前記 C - O - C 結合構造を含む前記炭素系支持体を準備するステップ；

前記炭素系支持体に遷移金属原子 (M₁) を提供するステップ；及び

前記炭素系支持体に窒素をドーピングして前記 M₁ - N 結合構造を含む前記触媒部分を形成するステップ

を含む方法により製造されることを特徴とする過酸化水素生成用触媒。

【請求項 2】

前記触媒部分は M₁ - N₄ 結合構造を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の過酸化水素生成用触媒。

【請求項 3】

前記 M₁ は金属単一原子触媒として機能することを特徴とする、請求項 1 に記載の過酸化水素生成用触媒。

【請求項 4】

前記M₁はコバルト(Co)を含み、

前記炭素系支持体は酸化グラフェンを含むことを特徴とする、請求項1に記載の過酸化水素生成用触媒。

【請求項5】

前記M₁-N結合構造は、

前記ドーピングされた窒素が前記炭素系支持体の酸素を置換することにより形成されることを特徴とする、請求項1に記載の過酸化水素生成用触媒。

【請求項6】

前記C-O-C結合構造はH₂O₂生成のためのGOOH*を増加させることを特徴とする、請求項1に記載の過酸化水素生成用触媒。

【請求項7】

前記窒素のドーピングは400~600で前記炭素系支持体をNH₃で処理して還元することによってなることを特徴とする、請求項1に記載の過酸化水素生成用触媒。

【請求項8】

炭素系支持体を準備するステップ；

前記炭素系支持体に遷移金属原子(M₁)を提供するステップ；及び

前記炭素系支持体に窒素をドーピングするステップを含む過酸化水素生成用触媒の製造方法。

【請求項9】

前記窒素をドーピングするステップは、前記炭素系支持体に結合し、M₁-N結合構造を含む触媒部分を形成するステップを含むことを特徴とする、請求項8に記載の過酸化水素生成用触媒の製造方法。

【請求項10】

前記触媒部分は、M₁-N₄結合構造を含むことを特徴とする、請求項9に記載の過酸化水素生成用触媒の製造方法。

【請求項11】

前記窒素をドーピングするステップは、400~600で前記炭素系支持体をNH₃で処理して還元するステップを含むことを特徴とする、請求項8に記載の過酸化水素生成用触媒の製造方法。

【請求項12】

前記遷移金属原子は、コバルト(Co)を含むことを特徴とする、請求項8に記載の過酸化水素生成用触媒の製造方法。

【請求項13】

前記炭素系支持体は、電子豊富種を含むことを特徴とする、請求項8に記載の過酸化水素生成用触媒の製造方法。

【請求項14】

前記電子豊富種は、酸素を含むことを特徴とする、請求項13に記載の過酸化水素生成用触媒の製造方法。

【請求項15】

前記炭素系支持体は、C-O-C結合構造を含むことを特徴とする、請求項8に記載の過酸化水素生成用触媒の製造方法。

【請求項16】

前記炭素系支持体は、酸化グラフェンを含むことを特徴とする、請求項8に記載の過酸化水素生成用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、過酸化水素(H₂O₂)生成用触媒及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

過酸化水素 (H_2O_2) は、化学及び医療分野で重要な役割をする重要な化学物質の 1 つである。 H_2O_2 の工業的生産は、高価なパラジウム触媒を用いた 2 - アルキル - アントラキノンの水素化を含むエネルギー集約的プロセスであるアントラキノンプロセスに大きく依存する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

上記のような問題点を解決するために、本発明は、優れた性能を有する過酸化水素生成用触媒を提供する。

【0004】

本発明は、過酸化水素生成用触媒の製造方法を提供する。

【0005】

本発明の他の目的は以降の詳細な説明及び添付図面から明確になるであろう。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の実施例による過酸化水素生成用触媒は、炭素系支持体及び前記炭素系支持体に結合され、 $M_1 - N$ 結合構造 (M_1 は遷移金属原子) を含む触媒部分 (moiety) を含む。

【0007】

本発明の実施例による過酸化水素生成用触媒の製造方法は、炭素系支持体を準備するステップ、前記炭素系支持体に遷移金属原子 (M_1) を提供するステップ、及び前記炭素系支持体に窒素をドーピングするステップを含む。

【発明の効果】

【0008】

本発明の実施例による過酸化水素生成用触媒は優れた性能を有することができる。例えば、前記過酸化水素生成用触媒は、長時間優れた安定性で高い反応電流密度及び質量活性を有することができる。また、前記過酸化水素生成用触媒は簡単な方法で製造することができ、製造コストが安い。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】酸素還元反応による H_2O 及び H_2O_2 生成のための触媒活性を示す。

【図 2】コバルト原子の近くに吸着された $4H^* / 2H^* / O^* / 2O^*$ を有する $Co - N_4 /$ グラフェン中のコバルト金属中心の相対電荷状態及び OOH^* 吸着エネルギーを示す。

【図 3】コバルト原子の近くに吸着された $4H^* / 2H^* / O^* / 2O^*$ を有する $Co - N_4 /$ グラフェンの電荷密度を示す。

【図 4】 $Co_1 - NG(O)$ の製造方法を概略的に示す。

【図 5】それぞれ異なる NH_3 還元温度で製造された GO 、 $Co_1 - NG(O)$ 及び $Co_1 - NG(R)$ の酸素含有量を示す。

【図 6】 $Co_1 - NG(O)$ 及び $Co_1 - NG(R)$ のデコンボリューションされた (deconvoluted) 酸素 1s スペクトルを示す。

【図 7】 $Co_1 - NG(O)$ の TEM イメージを示す。

【図 8】 $Co_1 - NG(O)$ の原子能 (atomic resolution) ADF - STEM イメージを示す。

【図 9】 $Co_1 - NG(O)$ 、 $Co_1 - NG(R)$ 、 Co 箔 (foil)、 Co_3O_4 、及び CoO に対する R 空間内の $Co K - edge K^3 - weighted FT - EXAFS$ スペクトルを示す。

【図 10】 GO 、 $Co_1 - NG(O)$ 及び $Co_1 - NG(R)$ の FTIR スペクトルを示す。

【図 11】 H_2O_2 または H_2O を生成する酸素還元反応経路を示す。

【図 12】 $0.1 M KOH$ 内で $NG(O)$ 、 $Co_1 - NG(O)$ 及び $Co_1 - NG(R)$

10

20

30

40

50

に対して1600rpmでのORR性能(実線)とリング電極におけるH₂O₂感知電流密度を比較して示す。

【図13】印加電位の関数として計算されたH₂O₂選択度を示す。

【図14】NG(O)、Co₁-NG(O)及びCo₁-NG(R)について0.7VでH₂O₂電流を比較して示す。

【図15】0.1MのPBS(phosphate buffered saline)でNG(O)及びCo₁-NG(O)の酸素還元反応極性曲線を示す。

【図16】0.1MのHClO₄でNG(O)及びCo₁-NG(O)の酸素還元反応極性曲線を示す。

【図17】Co₁-NG(O)の反応電流密度を他の触媒と比較して示す。 10

【図18】Co₁-NG(O)の質量活性を他の触媒と比較して示す。

【図19】Co₁-NG(O)の質量活性を他の触媒と比較して示す。

【図20】Co₁-NG(O)の安定性を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。本発明の目的、特徴、利点は以下の実施例から容易に理解できるであろう。本発明は、ここで説明される実施例に限定されず、他の形態に具体化されうる。ここで説明される実施例は、開示された内容が徹底的で完全なものとなるように、かつ本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者に本発明の思想が十分に伝達されるようにするために提供されるものである。よって、以下の実施例により本発明が限定されてはならない。 20

【0011】

本発明の実施例による過酸化水素生成用触媒は、炭素系支持体及び前記炭素系支持体に結合され、M₁-N結合構造(M₁は遷移金属原子)を含む触媒部分(moiety)を含む。

【0012】

前記触媒部分はM₁-N₄結合構造を含む。前記M₁は金属単一原子触媒として機能する。前記M₁はコバルト(Co)を含む。

【0013】

前記過酸化水素生成用触媒は、前記触媒部分付近で前記炭素系支持体に結合される電子豊富種をさらに含み、前記電子豊富種は前記M₁の電荷状態を変化させる。前記電子豊富種は、H₂O₂生成のためのGOH*を増加させる。前記電子豊富種は酸素を含む。 30

【0014】

前記炭素系支持体は、C-O-C結合構造を含む。前記炭素系支持体は酸化グラフェンを含む。前記炭素系支持体は、窒素がドーピングされたものである。

【0015】

本発明の実施例による過酸化水素生成用触媒の製造方法は、炭素系支持体を準備するステップ、前記炭素系支持体に遷移金属原子(M₁)を提供するステップ、及び前記炭素系支持体に窒素をドーピングするステップを含む。

【0016】 40

前記窒素をドーピングするステップは、前記炭素系支持体に結合し、M₁-N結合構造を含む触媒部分を形成するステップを含む。前記触媒部分はM₁-N₄結合構造を含む。前記窒素をドーピングするステップは、400~600で前記炭素系支持体をNH₃で処理して還元するステップを含む。

【0017】

前記遷移金属原子はコバルト(Co)を含む。

【0018】

前記炭素系支持体は電子豊富種を含む。前記電子豊富種は酸素を含む。前記炭素系支持体は、C-O-C結合構造を含む。前記炭素系支持体は酸化グラフェンを含む。

【0019】 50

図 1 から図 3 は、本発明の一実施例による過酸化水素生成用触媒の構造及び活性を説明するための図面である。

【 0 0 2 0 】

図 1 は、酸素還元反応による H_2O 及び H_2O_2 生成のための触媒活性を示す。図 1 において、A 点は触媒活性グラフを描くために使用する $M-N_4$ / グラフェンを示し、B 点はコバルト原子付近に吸着された電子豊富種 ($O^* / 2O^*$) を有する $Co-N_4$ / グラフェンを示し、C 点はコバルト原子付近に吸着された電子不足種 ($4H^* / 2H^*$) を有する $Co-N_4$ / グラフェンを示す。

【 0 0 2 1 】

図 1 を参照すると、酸素還元反応活性が、 OOH^* 吸着エネルギー (G_{OOH^*}) の関数として表すことができる。Ni、Ag 及び Pt について H_2O_2 生成が H_2O 生成に比べてエネルギー的に好ましいが、Ru、Fe 及び Co についてはその逆である。前者の金属中心は後者のような親酸素性 (oxophilic) ではないので、後者の金属中心は O^* に対する OOH^* 中間体の破壊を好み、 H_2O 形成を導くが、前者の金属中心は H_2O_2 に対する OOH^* プロトン添加を容易に行うことができる。

10

【 0 0 2 2 】

計算結果によれば、 $M-N_4$ / グラフェン触媒のいずれも、 H_2O_2 生成のためのグラフのピーク付近には存在しない ($G_{OOH^*} = 4.2 eV$)。 H_2O_2 生成に好ましい触媒 (Ni、Ag、及び Pt) でさえ、例えば、 H_2O を生成する最大活性である $Co-N_4$ / グラフェンと比較して、 H_2O_2 生成には比較的高い過電圧 ($> 0.5 V$) を必要とする。

20

【 0 0 2 3 】

$Co-N_4$ / グラフェンの触媒活性の大部分を H_2O ではなく H_2O_2 生成に対して維持するように改変することが好ましい。したがって、 $Co-N_4$ 部分の金属中心を変えて高い活性の H_2O_2 を生成するための最適な G_{OOH^*} 値に達するとともに、金属中心と周辺原子配列との間の相互作用を微調整する必要がある。

【 0 0 2 4 】

図 2 は、コバルト原子の近くに吸着された $4H^* / 2H^* / O^* / 2O^*$ を有する $Co-N_4$ / グラフェン中のコバルト金属中心の相対電荷状態及び OOH^* 吸着エネルギーを示し、図 3 はコバルト原子の近くに吸着した $4H^* / 2H^* / O^* / 2O^*$ を有する $Co-N_4$ / グラフェンの電荷密度を示す。

30

【 0 0 2 5 】

図 2 及び図 3 を参照すると、 $Co-N_4$ 部分付近に官能基を付着させることによって G_{OOH^*} を調節することができる。例えば、 O^* などの電子豊富種が $Co-N_4$ 部分 ($Co-N_4(O)$) の近くに吸着すると、 G_{OOH^*} は、 H_2O_2 生成のための最適値に最も近い 3.9 から 4.1 eV に増加する。 G_{OOH^*} は、2 つの O^* が $Co-N_4$ 部分 ($Co-N_4(2O)$) の近くに吸着されるとき、4.5 eV までさらに増加することができる。 $Co-N_4(O)$ は、1 個の O^* が $Co-N_4$ 部分付近に吸着されたことを示し、 $Co-N_4(2O)$ は、2 個の O^* が $Co-N_4$ 部分付近に吸着されたことを示す。

40

【 0 0 2 6 】

他の電子豊富種 OH^* が $Co-N_4$ 部分の近くに吸着しても同様のことが示された。一方、 H^* のような電子不足種が $Co-N_4$ 部分の近くに吸着すると、 G_{OOH^*} は $Co-N_4(2H)$ では 3.9 から 3.8 eV に減少し、 $Co-N_4(4H)$ では 3.1 eV に減少する。別の電子不足元素である炭素が導入されても同様の傾向が観察される。

【 0 0 2 7 】

G_{OOH^*} に対する官能基のこの効果は、コバルト原子の電荷状態の違いとして説明することができる。 $Co-N_4(O)$ と $Co-N_4(2O)$ の場合、コバルト原子の電荷状態は $0.05 e^-$ と $0.10 e^-$ とさらに正となる。一方、 $Co-N_4(2H)$ と $Co-N_4(4H)$ の場合、それぞれ $0.21 e^-$ と $0.35 e^-$ だけ負になる。 H_2O_2 生成の

50

ための単一原子触媒を製造するためには、コバルト原子の電荷状態をわずかに増加させることができるように、 Co-N_4 部分の近くに酸素などの電子豊富種を生成することによって、 Co-N_4 /グラフェンの GOOH^* をわずかに増加させる。したがって、炭素系支持体として酸化グラフェン(GO)を使用することが好ましい。また、酸化グラフェン中のエポキシドは、低温で脱着するヒドロキシル基のような他の官能基より熱安定性があることが示された。

【0028】

図4から図10は、本発明の一実施例による過酸化水素生成用触媒の構造的特徴を説明するための図面である。

【0029】

図4は、 $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ の製造方法を概略的に示す。図4を参照すると、コバルト原子は含浸法によって酸化グラフェンの表面に吸着される。コバルトが吸着された酸化グラフェンは、 NH_3/Ar 雰囲気下、 500°C で穏やかに還元される。このように、前記 $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ は、窒素がドーパされた酸化グラフェンに $\text{Co-N}_4(\text{O})$ 部分が結合したもので、 500°C で熱処理されたことを示す。

【0030】

図5は、それぞれ異なる NH_3 還元温度で製造されたGO、 $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ 及び $\text{Co}_1\text{-NG(R)}$ の酸素含有量を示す。 $\text{Co}_1\text{-NG(R)}$ は、反応温度が 900°C であることを除いて、 $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ と同様の方法で製造される。図5を参照すると、約 500°C の還元温度で高い酸素比(約6.6%)を維持することができる。さらに、低いアニリング温度にもかかわらず、比較的高い割合の窒素を組み込むことができる(5.87%)。

【0031】

図6は、 $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ 及び $\text{Co}_1\text{-NG(R)}$ のデコンボリューションされた(deconvoluted)酸素1sスペクトルを示す。図6を参照すると、 $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ のC-O-C含量は3.22%で、 $\text{Co}_1\text{-NG(R)}$ のC-O-C含量(0.72%)より高く示されている。

【0032】

図7は $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ のTEMイメージを示し、図8は $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ の原子能(atomic resolution)ADF-STEMイメージを示す。

【0033】

熱還元工程で多くの空隙が形成され、窒素原子の固定部位と金属原子の優先結合部位が得られる。 $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ の原子構造は、ADF-STEM(annular dark-field scanning transmission electron microscope)によってイメージングすることができる。

【0034】

図8を参照すると、個々のコバルト原子はグラフェンマトリックス全体に均一に分散される。最適化された $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ 単一原子触媒は、単一金属原子濃度が高い(1.4wt%)。

【0035】

他の $\text{M}_1\text{-NG(O)}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}$)も同じ方法で製造することができ、電気化学的測定によって確認された活性表面積は同様であることが示された。

【0036】

図9は、 $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ 、 $\text{Co}_1\text{-NG(R)}$ 、Co箔(foil)、 Co_3O_4 、及びCoOに対するR空間内のCo K-edge K^3 -weighted FT-EXAFS(Fourier transform extended X-ray absorption fine structure)スペクトルを示し、図10は、GO、 $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ 及び $\text{Co}_1\text{-NG(R)}$ のFTIR(Fourier-transform infrared spectroscopy)スペクトルを示す。 $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ の原子構造は、X線吸収分光法によって分析することができる。

10

20

30

40

50

【0037】

図9を参照すると、Co₁-NG(O)に対するFT-EXAFS曲線は、Co-N配位に起因し得るメインピーク(1.4)のみを示し、Co-Coピーク(2.2)は検出されなかった。EXAFSフィッティングを実行してコバルト原子の構造パラメータを分析することができる。フィッティングされたパラメータの配位数は約4である。同様に、他のM₁-NG(O)単一原子触媒のFT-EXAFS曲線もフィッティングされており、配位数は4であり、これは周囲に4個のN原子で囲まれた金属原子の存在を示す。

【0038】

XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)によると、窒素は500でグラフェンマトリックスに容易に組み込まれ、Co₁-NG(O)ではピリジンNが支配的である。Co₁-NG(R)は、典型的な炭化温度である900でアンモニア処理によって製造され、Co₁-NG(O)の製造温度(500)よりはるかに高い。

10

【0039】

Co₁-NG(O)のCo2pスペクトルはCo₁-NG(R)と比較して高い結合エネルギーへの上向き移動を示し、Co₁-NG(O)のスピン-軌道分裂(15.875 eV)はCo₁-NG(R)のスピン-軌道分裂(15.504 eV)よりも大きく、これはコバルト原子の低い電荷密度状態を示す。したがって、Co₁-NG(O)は高度に酸化されたコバルト原子中心を有するが、Co₁-NG(R)は比較的電子豊富なコバルト単一原子からなる。

20

【0040】

また図面には示されていないが、O K-edge NEXAFS(near edge X-ray absorption fine structure)スペクトルによると、Co₁-NG(R)と比較して、Co₁-NG(O)単一原子触媒は、C-O結合(例えば、C-O-Cエポキシド)から、*状態及び*状態に対するO1sコアレベルの遷移として割り当てることができる535及び540.4 eVでより強く鋭いピークを有する。これは、図10のFTIRスペクトルによって確認することができる。

【0041】

このように、XPS、NEXAFS、及びFTIRの包括的な分析は、近いC-O-C原子構造によってコバルト中心が比較的電子を欠いていることを示す。このようなC-O-C基は、DFT分析によって支持される500の穏やかな還元温度で熱力学的に安定である。したがって、高い活性のH₂O₂を生成するために、Co-N₄部分の近くに酸素種(C-O-Cエポキシド)が存在することが好ましい。900還元では、C-O-C基を含むほとんどの酸素種が脱着する。

30

【0042】

図11から図16は、本発明の一実施例による過酸化水素生成用触媒の電気化学的酸素還元反応性能を説明するための図面である。

【0043】

図11は、H₂O₂またはH₂Oを生成する酸素還元反応経路を示す。図11を参照すると、酸素還元反応速度論は2e-経路または4e-経路を介して進行することができ、選択性は酸素還元反応プロセス中にO-O結合を破壊する傾向によって決定される。

40

【0044】

図12は、0.1MのKOH内でNG(O)、Co₁-NG(O)及びCo₁-NG(R)に対して1600rpmでのORR性能(実線)及びリング電極におけるH₂O₂感知電流密度を比較して示す。図12を参照すると、酸素飽和された0.1MのKOH電解質で、1600rpmで回転するリングディスク電極を用いて形成されたH₂O₂の量を定量化することができる。リング電極を1.2Vに維持してディスク電極に形成されたH₂O₂のみを酸化させ、リング電極における他の酸素還元反応電流を回避した。Co₁-NG(O)触媒は、周囲酸素種(例えば、C-O-Cエポキシド)によって誘導された電子不足コバルト中心を有し、2e-酸素還元反応を触媒することができ、H₂O₂生成に対

50

する優れた活性を示す。

【0045】

図13は、印加電位の関数として計算された H_2O_2 選択度を示す。図13を参照すると、 $Co-N_4$ 部位の電子構造は近くの $C-O-C$ エポキシドによって修飾され、 $O-O$ 結合を切断することが困難であり、 H_2O_2 に対する高い選択性を保証する(約82%)。一方、主に $Co-N_4$ 部位からなる $Co_1-NG(R)$ は水を大部分生成し、これはDFT結果とよく一致する(図1参照)。

【0046】

図14は、 $NG(O)$ 、 $Co_1-NG(O)$ 及び $Co_1-NG(R)$ について0.7Vで H_2O_2 電流を比較して示す。図14を参照すると、 $Co_1-NG(O)$ 触媒は、 $Co_1-NG(R)$ または $NG(O)$ よりもはるかに高い H_2O_2 生成電流を伝達し、これは H_2O_2 生成に対する優れた活性および選択性を示す。

10

【0047】

また、図には示されていないが、窒素原子が結合していない Co 金属中心から構成される $Co_1-G(O)$ は、 Co 量の増加とともに開始電位及び酸素還元反応動力学でのいかなる変化もほとんど示さない。これは、酸素還元反応性能が $Co-N_4$ 部分と関連していることを示す。

【0048】

図15は、0.1MのPBS(phosphate buffered saline)で $NG(O)$ 及び $Co_1-NG(O)$ の酸素還元反応極性曲線を示し、図16は0.1Mの $HClO_4$ で $NG(O)$ 及び $Co_1-NG(O)$ の酸素還元反応極性曲線を示す。図15及び図16を参照すると、 $Co_1-NG(O)$ は、酸性(0.1M $HClO_4$)、中性(0.1M リン酸塩)及び塩基性(0.1M KOH)電解質でかなりの量の H_2O_2 生成を示す。

20

【0049】

Co 原子がなければ、 $NG(O)$ は酸性媒体において悪い活性を示す。しかしながら、電子不足コバルト金属中心はグラファイト炭素マトリックス上の O_2 吸着部位として機能し、 O_2 分子の吸着を促進しながら酸素の $4e^-$ 還元を効果的に防止する。さらに、 $Co_1-NG(O)$ は、 H_2O_2 生成に対する活性が $NG(O)$ 、 $Fe_1-NG(O)$ または $Ni_1-NG(O)$ より著しく高く、約0.8Vの開始電位を有する。これは、 $Co_1-NG(O)$ が広範囲のpHレベルで H_2O_2 生成に対して高い活性を有する一方で、 H_2O への H_2O_2 の電気化学的解離を効果的に防止することを示す。

30

【0050】

図17から図20は、本発明の一実施例による過酸化水素生成用触媒の H_2O_2 生成活性及び安定性を説明するための図面である。

【0051】

図17は、 $Co_1-NG(O)$ の反応電流密度を他の触媒と比較して示す。比較のために、 H_2O_2 生成のための反応電流密度は、 $Koutecky-Levich$ 方程式を用いて物質輸送限界を補正することによって導かれた。図17を参照すると、 H_2O_2 生成に対する $Co_1-NG(O)$ の計算された反応電流密度は、0.65Vで $2.84 mA/cm^2$ で最先端の電気触媒を超える H_2O_2 生成活性を示す。

40

【0052】

図18及び図19は、 $Co_1-NG(O)$ の質量活性を他の触媒と比較して示す。図18は0.65Vで質量活性を示し、図19は0.75Vで質量活性を示す。図18を参照すると、 $Co_1-NG(O)$ は、 $277.3 A/g$ (0.65V、2500 rpm)の高い質量活性で H_2O_2 を生成する。図19を参照すると、若干の層を成して、やや還元された酸化グラフェン(F-mrGO)が最も高い質量活性を示すことが知られているが、 $Co_1-NG(O)$ はF-mrGOより4倍高い H_2O_2 生成活性を示す。

【0053】

さらに、実際の装置で生成された H_2O_2 の量を評価するために、 $1 mg/cm^2$ のロー

50

ディングで $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ 触媒をカーボンペーパーに準備し、カスタマイズされた電気化学H型セルで試験した。また、アルカリ電解質で $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ 触媒の電気化学 H_2O_2 生成を行った。 $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ は、 $418(\pm 19)\text{mmol/g cath}(50\text{mA})$ の非常に高い H_2O_2 生産性を示した。これは、 Au-Pd 触媒によって生成された H_2O_2 の量よりも2倍以上大きい。

【0054】

図20は、 $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ の安定性を示す。図20を参照すると、初期電流密度の98.7%が110時間経過後に維持された。 $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ は、 H_2O_2 の長期生成のために全pHレベルで安定であり、特にアルカリ性条件下で110時間を超えても活性損失はほとんどない。 $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ の高い安定性は、活性の高い $\text{Co-N}_4(\text{O})$ 部分がアルカリ性または酸性環境で非常に安定であることを示す。広いpH範囲での優れた安定性及び向上した H_2O_2 生成活性は、周囲原子配置によって修飾された電子不足コバルト金属中心によって達成することができる。また、広いpH範囲で H_2O_2 を生成するための不均一触媒活性の微調整により、高い反応電流密度 (0.65V で 2.84mA/cm^2) 及び質量活性 (0.65V で 277.3A/g) を達成することができる。

10

【0055】

[$\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ の製造例]

酸化グラフェンを HCl 溶液及びアセトンで洗浄して、酸化グラフェンの形成中に残存する金属不純物 (例えば、マンガン) を除去する。洗浄した酸化グラフェンを40の電気オーブンで一晩乾燥する。乾燥した酸化グラフェン30mgを水30mlに分散させる。 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水に 3mg/ml で分散させ、この溶液 $202\mu\text{l}$ を酸化グラフェン溶液に添加する。混合溶液を1時間超音波処理し、次いで2日間凍結乾燥する。このようにして製造された金属が吸着されたグラフェン酸化物フォームをアルミナるつぼに入れ、チューブ炉の中央に配置する。アンモニア (50sccm) とアルゴン (150sccm) ガスを連続的に供給しながらチューブ炉を $5^\circ/\text{min}$ の昇温速度で 500°C まで加熱し、 500°C で1時間保持した後、アルゴンの連続流 (150sccm) 下で自然冷却する。これにより、暗褐色の $\text{Co}_1\text{-NG(O)}$ 触媒が製造される。

20

【0056】

以上、本発明の具体的な実施例について考察した。本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者は、本発明が本発明の本質的な特性から逸脱しない範囲で変形した形態で具現できることを理解することができるであろう。したがって、開示された実施例は限定的な観点ではなく、説明的な観点で考慮されるべきである。本発明の範囲は前述した説明ではなく、特許請求の範囲に示されており、それと同等の範囲内にあるすべての差異点は本発明に含まれるものと解釈されるべきである。

30

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明の実施例による過酸化水素生成用触媒は優れた性能を有することができる。例えば、過酸化水素生成用触媒は、長時間優れた安定性で高い反応電流密度及び質量活性を有することができる。また、前記過酸化水素生成用触媒は簡単な方法で製造することができ、製造コストが安い。

40

【 図面 】
【 図 1 】

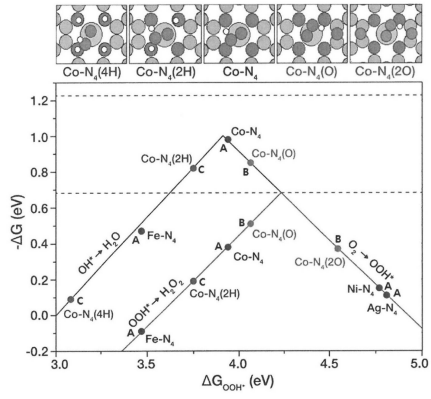


Fig. 1

【 図 2 】

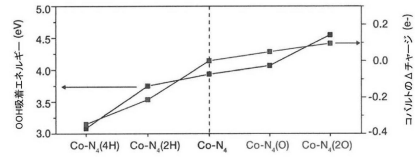


Fig. 2

10

【 図 3 】

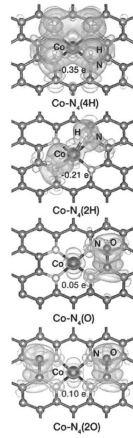


Fig. 3

【 図 4 】

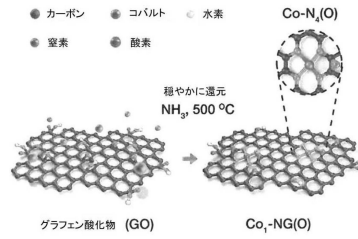


Fig. 4

20

30

40

50

【 図 5 】

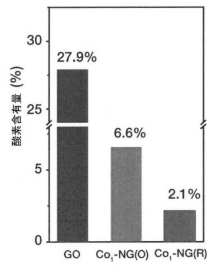


Fig. 5

【 図 6 】

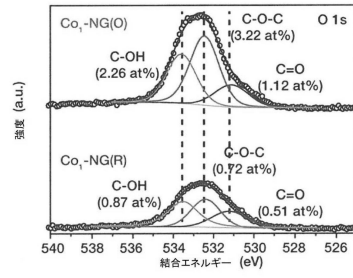


Fig. 6

10

【 図 7 】

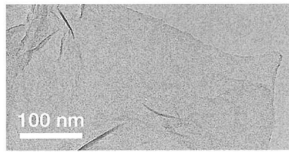


Fig. 7

【 図 8 】

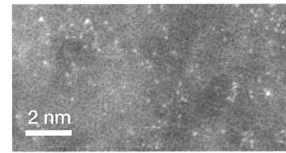


Fig. 8

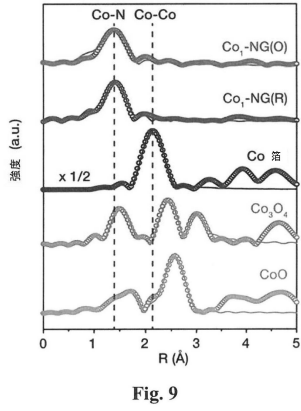
20

30

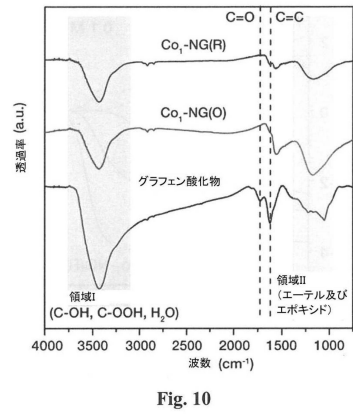
40

50

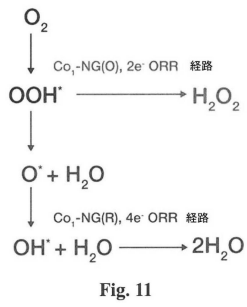
【 図 9 】



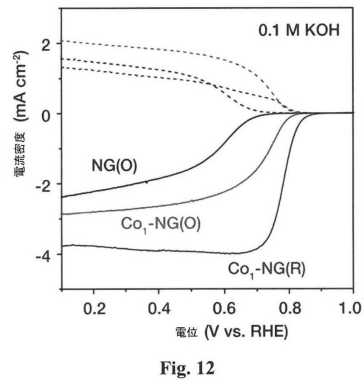
【 図 10 】



【 図 11 】



【 図 12 】



10

20

30

40

50

【 図 1 3 】

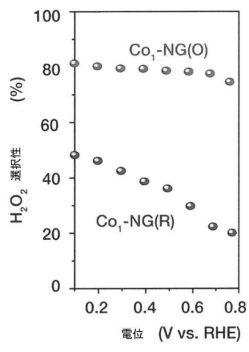


Fig. 13

【 図 1 4 】

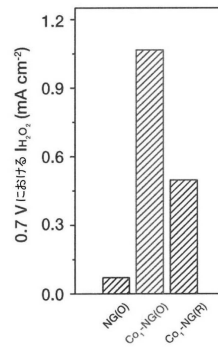


Fig. 14

10

【 図 1 5 】

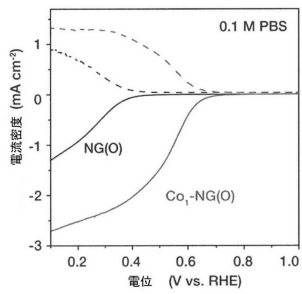


Fig. 15

【 図 1 6 】

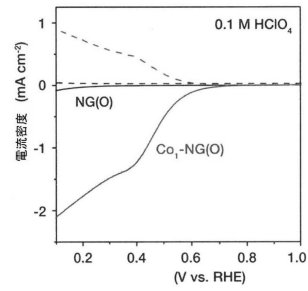


Fig. 16

20

30

40

50

【図 17】

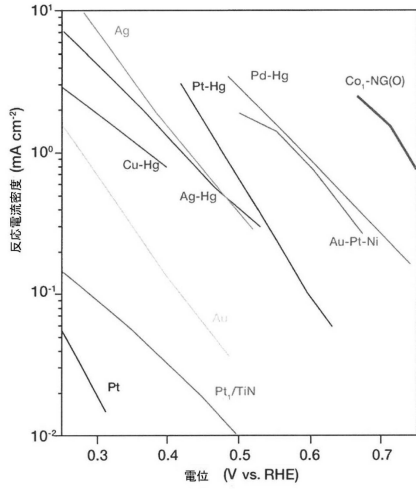


Fig. 17

【図 18】

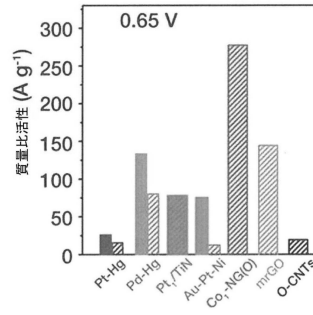


Fig. 18

10

【図 19】

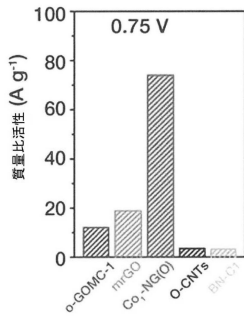


Fig. 19

【図 20】

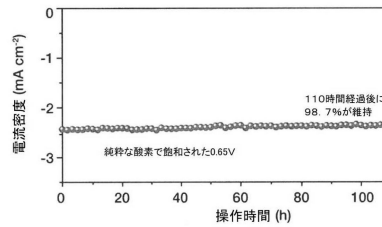


Fig. 20

20

30

40

50

フロントページの続き

- 弁理士 奥山 尚一
 (74)代理人 100125380
 弁理士 中村 綾子
 (74)代理人 100142996
 弁理士 森本 聡二
 (74)代理人 100166268
 弁理士 田中 祐
 (74)代理人 100180231
 弁理士 水島 亜希子
 (74)代理人
- 有原 幸一
 (72)発明者 ヘヨン, テクァン
 大韓民国, ソウル, クァナク - グ, クァナク - 口 1
 (72)発明者 スン, ヨンウン
 大韓民国, ソウル, クァナク - グ, クァナク - 口 1
 (72)発明者 シン, ヒジョン
 大韓民国, ソウル, クァナク - グ, クァナク - 口 1
 (72)発明者 リ, ビョンフン
 大韓民国, ソウル, クァナク - グ, クァナク - 口 1
 (72)発明者 チュン, ウイヨン
 大韓民国, ソウル, クァナク - グ, クァナク - 口 1
- 審査官 森坂 英昭
 (56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 2 1 5 7 4 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 0 9 1 5 7 8 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 2 3 2 4 0 1 (J P , A)
 LI Bo-Quan et. al. , Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide Synergistically Catalyzed by Atomic Co-Nx-C sites and Oxygen Functional Groups in Noble-Metal-Free Electrocatalysts , Advanced Materials , 2019年04月10日 , Volume 31, Issue 35 , 1808173 , <https://doi.org/10.1002/adma.201808173>
- (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 0 1 B 3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1