



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월09일

(11) 등록번호 10-2275605

(24) 등록일자 2021년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 21/18 (2006.01) B01J 23/72 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01) B01J 35/06 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01) C01B 32/40 (2017.01)

C07C 1/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 21/185 (2013.01)

B01J 23/72 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0127933

(22) 출원일자 2019년10월15일

심사청구일자 2019년10월15일

(65) 공개번호 10-2021-0044583

(43) 공개일자 2021년04월23일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160034277 A*

VARELA, ANA SOFIA 등, ACS Catalysis, 2019년, 9권, 8호, 페이지 7270-7284(온라인 공개 2019.06.28)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

(72) 발명자

주영창

서울특별시 관악구 관악로 1, 30동 503호

이재찬

서울특별시 관악구 관악로 1, 30동 503호

(74) 대리인

이인행, 김한, 김남식

전체 청구항 수 : 총 9 항

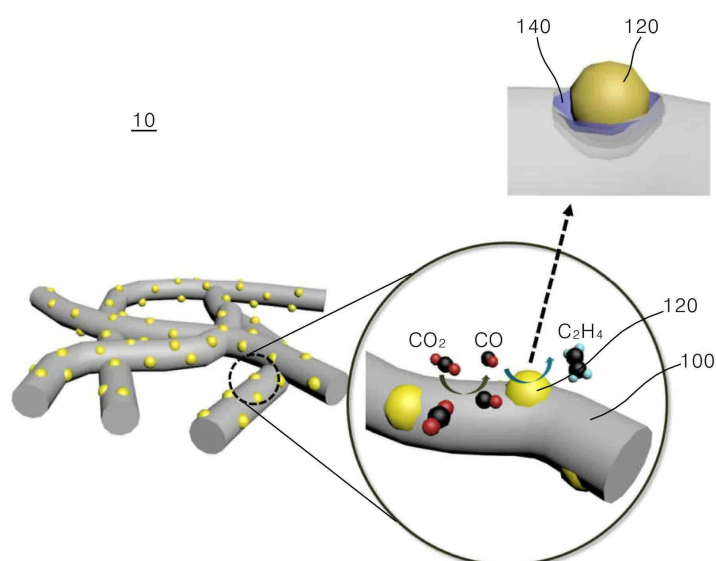
심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 관점에 따르면, 전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체가 제공된다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체는, 질소가 도핑된 탄소나노섬유; 및 상기 탄소나노섬유 상에 분포하는 Cu 입자를 포함한다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 Cu 입자와 계면을 이루는 영역의 탄소나노섬유의 적어도 일부는 피리딘 유사배열 구조를 가질 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/023 (2013.01)

B01J 35/06 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C01B 32/40 (2017.08)

C07C 1/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711093162
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	나노메탈러지 공정 및 계산 플랫폼 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서울대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체로서,
질소가 도핑된 탄소나노섬유; 및
상기 탄소나노섬유 상에 분포하는 Cu 입자를 포함하고,
상기 Cu 입자와 계면을 이루는 영역의 탄소나노섬유의 적어도 일부는 피리딘 유사배열 구조를 가지되,
상기 피리딘 유사배열 구조는 CO₂를 CO로 환원하는 반응의 촉매로서 마련되고,
상기 Cu입자는 상기 CO 간 이합체화를 통해 C₂ 이상의 탄화수소 화합물을 형성하는 반응의 촉매로서 마련되는,
전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 탄소나노섬유 내 피리딘 유사배열 구조의 함량이 피롤 유사배열 혹은 그라파이트 유사배열에의 함량에 비해 더 높은 값을 가지는,
전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 탄소나노섬유의 직경은 100 nm 내지 200 nm 범위를 가지는,
전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 Cu 입자는 10 nm 내지 40 nm 범위의 크기를 가지는,
전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 피리딘 유사 배열의 구조는 질소 도핑 구조 전체에 대해서 50at% 이상의 값을 가지는,
전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체.

청구항 6

전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체를 제조하는 방법으로서,
Cu 전구체 및 질소가 함유된 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액을 전기방사하여 탄소나노섬유 전구체를 제조하는 단계; 및
상기 탄소나노섬유 전구체를 산소를 포함하는 가스 분위기에서 열처리하는 단계를 수행하여 탄소나노섬유 및 상

기 탄소나노섬유 상에 분포된 Cu 입자를 포함하는 탄소나노섬유 복합체를 제조하는 단계;를 포함하되,
상기 열처리하는 단계는,
상기 Cu 입자와 계면을 이루는 탄소나노섬유 영역의 적어도 일부가 국부적으로 피리딘 유사배열 구조로 천이되는 단계가 포함되되,
상기 피리딘 유사배열 구조는 CO₂를 CO로 환원하는 반응의 촉매로서 마련되고,
상기 Cu입자는 상기 CO의 이합체화를 통해 C₂ 이상의 탄화수소 화합물을 형성하는 반응의 촉매로서 마련되는,
전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
상기 열처리하는 단계는,
온도는 800℃ 내지 900℃ 범위를 가지고, 상기 가스 분위기 내 산소 분압은 50mTorr 내지 1Torr 범위를 가지는,
전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,
상기 Cu 전구체는 Copper acetate, Copper nitrate 및 Copper chloride 중 어느 하나를 포함하는,
전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,
상기 질소를 포함하는 탄소나노섬유 전구체는 Polyvinylpyrrolidone (PVP), polyaniline(PANi), polypyrrole (Ppy), cyanamide 및 polybenzimidazole(PBI) 중 어느 하나를 포함하는,
전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체 및 그 제조방법에 대한 것으로서, 보다 상세하게는 탄소나노섬유를 기지(matrix)로 하고 상기 기지에 금속입자가 분포하는 탄소나노섬유 복합체 구조의 CO₂ 환원용 촉매 구조체 및 그 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석연료 기반의 에너지 생산으로 인해 산업혁명 이후 온실가스인 이산화탄소의 배출이 급속히 증가하였다. 이산화탄소 배출로 인한 온난화는 지구의 생태 환경을 급격하게 변화시키고 있으며, 이는 인류생존의 문제로서 온난화에 대한 대응방안이 전 세계적으로 강구되고 있다. 그 일환으로 이산화탄소의 제거 및 자원화 방안이 활발히 연구되고 있다. 저온에서의 전기화학적 CO₂ 환원 기술은 전기화학 촉매에 따라 일산화탄소, 포름산염, 메탄, 에틸렌 및 알콜과 같은 다양한 종류의 고부가가치 화학 물질을 생산할 수 있다. 인듐(In), 카드뮴(Cd)과 같은 금속 촉매는 포름산염으로의 환원을, 금(Au)과 은(Ag)과 같은 몇몇 귀금속은 CO로의 환원을, 구리(Cu)는 탄화수소 화합물로의 전환을 위한 매우 선택적이고 고효율의 촉매로 잘 알려져 있다. 그 중 에틸렌과 같은 C₂ 이상의 탄소화합물로의 전환은 경제적 관점에서 매우 바람직하다. 예를 들면, 에틸렌은 폴리에틸렌, 에틸렌 글리콜 합

성등 여러 화학 공정의 원료로 쓰이는 화합물로, 연간 생산량과 가격으로 유추하여 연간 약 1조 8천억 달러의 시장 규모를 가지고 있어 경제적 기대 효과가 매우 크다. CO₂를 C2 이상의 탄화수소 화합물로 전환하기 위해선 탄소와 탄소의 결합 형성 능력을 높이고 반응선택성을 높일 수 있는 촉매 시스템이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 CO₂를 C2 이상의 탄화수소 화합물로 전환시 전환율을 높을 수 있는 새로운 촉매 구조체의 제공을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

- [0004] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 관점에 따르면, 전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체가 제공된다.
- [0005] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체는, 질소가 도핑된 탄소나노섬유; 및 상기 탄소나노섬유 상에 분포하는 Cu 입자를 포함한다.
- [0006] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 Cu 입자와 계면을 이루는 영역의 탄소나노섬유의 적어도 일부는 피리딘 유사배열 구조를 가질 수 있다.
- [0007] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소나노섬유 내 피리딘 유사배열 구조의 함량이 피롤 유사배열 혹은 그라파이트 유사배열에 비해 더 높은 값을 가질 수 있다.
- [0008] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소나노섬유의 직경은 100 nm 내지 200 nm 범위를 가지는 것일 수 있다.
- [0009] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 Cu 입자는 10nm 내지 40nm 범위의 크기를 가질 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 피리딘 유사 배열의 구조는 질소 도핑 구조 전체에 대해서 50at% 이상의 값을 가질 수 있다.
- [0011] 본 발명의 다른 관점에 의하면, 전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체의 제조 방법이 제공된다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제조 방법은, Cu 전구체 및 질소가 함유된 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액을 전기방사하여 탄소나노섬유 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 탄소나노섬유 전구체를 산소를 포함하는 가스 분위기에서 열처리하는 단계를 수행하여 탄소나노섬유 및 상기 탄소나노섬유 상에 분포된 Cu 입자를 포함하는 탄소나노섬유 복합체를 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 열처리하는 단계는, 상기 Cu 입자와 계면을 이루는 탄소나노섬유 영역의 탄소체의 적어도 일부가 국부적으로 피리딘 유사배열 구조로 천이되는 단계를 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 열처리하는 단계는, 온도는 800℃ 내지 900℃ 범위를 가지고, 상기 가스 분위기 내 산소 분압은 50mTorr 내지 1Torr 범위를 가질 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 Cu 전구체는 Copper acetate, Copper nitrate 및 Copper chloride 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 질소를 포함하는 탄소나노섬유 전구체는 Polyvinylpyrrolidone (PVP), polyaniline(PANi), polypyrrole (Ppy), cyanamide 및 polybenzimidazole(PBI) 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 기술 사상을 따른 CO₂ 환원용 촉매에 의하면, CO₂를 CO로 환원하는 피리딘 유사배열 구조의 탄소체 및 그 주변에 위치하여 CO로부터 이합체화를 통해 C2 이상의 탄화수소 화합물을 형성하는 Cu 입자를 각각 제 1 촉매 및 제 2 촉매로 포함하는 구성을 가짐에 따라 CO₂로부터 CO 분해를 거쳐 C2 이상의 탄화수소 화합물로 전환하는 일련의 반응이 연속적으로 수행되기 때문에 높은 CO₂ 전환 효율을 나타낼 수 있다.

[0018] 그러나 이러한 과정은 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1는 본 발명의 일 실시예를 따르는 탄소나노섬유 복합체의 구조이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예를 따르는 탄소나노섬유 복합체의 제조 방법을 단계별로 도시한 순서도 있다.

도 3은 반응식 1 및 반응식 2의 온도에 따른 표준집스자유에너지를 도시한 엘링감 도표이다.

도 4는 실시예 1(Cu/pyNCNF 40wt%), 비교예 1(pyNCNF) 및 비교예 2(NCNF)의 제조 방법을 개념적으로 제시한 도면이다.

도 5는 실시예 1 (Cu/pyNCNF 40wt%), 비교예 1(pyNCNF) 및 비교예 2(NCNF)의 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다.

도 6은 실시예 1(Cu/pyNCNF 40wt%) 및 비교예 1(pyNCNF)의 XRD 결과이다.

도 7는 전해질로 1M KOH를 사용한 경우, 실시예 1 및 실시예 2의 생성물질에 따른 파라데이 효율 및 전류밀도를 나타낸 것이다.

도 8은 전해질로 5M KOH를 사용한 경우, 실시예 2(Cu/pyNCNF 50wt%)의 인가 전압에 따른 생성물질 별 파라데이 효율을 나타낸 것이다.

도 9은 전해질에 따른 실시예 2(Cu/pyNCNF 50wt%)의 C_2H_4 생성의 선택성을 나타낸 것이다.

도 10는 비교예 2(NCNF), 비교예 1(pyNCNF) 및 실시예 1(Cu/pyNCNF 40wt%)의 CO 생성시 파라데이 효율을 나타낸 것이다.

도 11는 질소 도핑 여부에 따른 CO 및 C_2H_4 의 선택성(selectivity)을 확인하기 위하여 실시예 2((Cu/pyNCNF 50wt%) 및 비교예 3(Cu/CNF 50wt%)의 결과를 같이 도시한 것이다.

도 12는 질소가 탄소 소재에 도핑된 경우, 피리딘 유사배열(pyridinic-N), 피롤 유사배열(pyrrolic-N) 및 그래파이트 유사배열(graphitic-N) 구조에 해당되는 질소 원자의 위치를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예들은 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭하며, 편의를 위하여 과장되어 표현될 수도 있다.

[0021] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[0022] 도 1에는 본 발명의 일 실시예를 따르는 탄소나노섬유 복합체(10)가 나타나 있다.

[0023] 도 1을 참조하면, 탄소나노섬유 복합체(10)는 탄소나노섬유(100)를 기지로 하고, 상기 기지(100)에 Cu 입자가(120) 분포되어 있는 구조로 이루어진다. 이때 탄소나노섬유(100)는 질소가 도핑되어 있으며, 탄소나노섬유(100) 중 Cu 입자(120) 표면과 접하여 계면을 이루는 부분에서는 국부적으로 피리딘 유사배열 구조(140)를 가지는 것을 특징으로 한다.

[0024] 질소가 탄소 소재에 도핑된 경우, 도핑된 탄소의 구조는 피리딘 유사배열(pyridinic-N), 피롤 유사배열(pyrrolic-N) 및 그래파이트 유사배열(graphitic-N) 구조를 가지는 것으로 알려져 있다. 도 12에는 질소가 탄소 소재에 도핑된 경우, 상기 유사 배열에 해당되는 질소 원자의 위치가 도시되어 있다.

- [0025] 이러한 질소 도핑 탄소 구조 중 피리딘 유사배열 구조는 CO₂를 CO로 환원시키는 반응의 활성화 에너지를 낮추는 촉매역할을 수행하게 된다.
- [0026] 한편, Cu 입자는 CO₂가 환원되어 C2 이상의 탄화수소 화합물로 생성되는 반응의 촉매 역할을 수행한다. 상기 Cu 입자의 표면에는 출발물질인 CO₂로부터 생성된 중간 생성물인 CO가 흡착될 수 있으며, 흡착된 CO들간에는 이합체화(dimerization)가 일어나면서 C2 이상의 탄화수소 화합물이 형성될 수 있다.
- [0027] 따라서, 도 1에 도시된 바와 같이, 탄소나노섬유 복합체(10)에 있어서, Cu 입자(120) 주변에 형성된 피리딘 유사배열 구조(140)는 CO₂를 CO로 환원하는 제 1 촉매로서 작용하고, 상기 Cu 입자(120)는 상기 CO를 C2 이상의 탄화수소 화합물, 예를 들어 C₂H₄로 전환하는 제 2 촉매로서 작용할 수 있다.
- [0028] 100℃ 이하의 저온에서 전기화학적으로 CO₂를 탄화수소 화합물로 전환하는 반응에 있어서, 출발물질인 CO₂를 중간물질인 CO로 환원한 다음 이를 다시 C2 이상의 탄화수소 화합물로 전환하는 것이 에너지 측면에서 효율적인 것으로 알려져 있다. 따라서 본 탄소나노섬유 복합체(10)를 CO₂ 환원용 촉매로 이용할 경우, 출발물질인 CO₂는 탄소나노섬유(100)에 형성된 피리딘 유사배열 구조(140)에 의해 CO로 환원되며, 생성된 CO는 주변에 위치한 Cu 입자(120)에 의해 C2 이상의 탄화수소 생성물로 전환되는 연속적인 반응이 일어날 수 있다.
- [0029] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예를 따르는 탄소나노섬유 복합체(10)는 CO₂를 CO로 전환하는 제 1 촉매인 피리딘 유사배열 구조의 탄소체(140)와 CO로부터 C2 이상의 탄화수소 화합물을 생성하는 제 2 촉매인 Cu 입자(120)가 서로 인접하여 배열되는 구조를 가진다. 따라서 제 2 촉매인 Cu 입자(20)의 주변에는 제 1 촉매인 피리딘 유사배열 구조의 탄소체(140)에 의해 생성된 CO의 농도가 증가하게 된다. 이는 제 2 촉매인 Cu 입자(120)로 공급되는 CO의 양이 증가함을 의미한다. 이렇게 Cu 입자(120) 주변에서 생성된 CO는 Cu 입자(120)로 공급된 후 C2 이상의 탄화수소 화합물, 예를 들어 C₂H₂로 전환되게 된다. 이러한 일련의 반응은 연속적으로 일어날 수 있으며(도 1 참조), 이에 따라 Cu 입자(120)에 의한 탄화수소 화합물의 생성률은 크게 증가되는 효과를 얻을 수 있다.
- [0030] 이러한 점에서 본 발명의 일 실시예를 따르는 탄소나노섬유 복합체(10)는 둘 이상의 서로 다른 촉매가 원-팟(one-pot) 반응으로 생성물을 형성하는 탠덤 촉매(tandem catalysis)로 볼 수 있다. 상기 원-팟 반응이란 하나의 촉매 구조체 내에서 서로 다른 화학 반응이 연속적으로 일어나는 반응으로서, 이러한 원-팟 반응을 일으키는 탠덤 촉매는 화학 반응의 효율성을 향상시킬 수 있다.
- [0031] 도 2는 본 발명의 일 실시예를 따르는 탄소나노섬유 복합체의 제조 방법을 단계별로 도시한 순서도 있다.
- [0032] 도 2를 참조하면, 상기 제조방법은, Cu 전구체 및 질소가 함유된 탄소나노섬유 전구체가 포함된 전기방사용 방사용액을 제조하는 단계(S100), 상기 방사용액을 전기방사하여 탄소나노섬유 전구체를 제조하는 단계(S200) 및 상기 탄소나노섬유 전구체를 소정의 온도 및 산소 분압 범위에서 열처리하는 단계(S300)를 포함한다.
- [0033] 방사용액을 제조하는 단계(S100)에서, Cu 전구체는 Cu 원자에 작용기가 결합된 화합물로서, 예를 들어 Copper acetate, Copper nitrate, Copper chloride 등을 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 탄소나노섬유 전구체는 열처리 과정을 통해 탄화되는 물질로서 탄소 화합물을 포함한다. 또한 본 발명의 탄소나노섬유 전구체는 도핑원소인 질소를 포함한다. 예를 들어 질소를 포함하는 탄소나노섬유 전구체 물질은 Polyacrylonitrile(PAN), Polyvinylpyrrolidone (PVP), polyaniline(PANi), polypyrrole (Ppy), cyanamide, polybenzimidazole(PBI) 등을 포함할 수 있다. 이러한 질소는 최종적으로 형성된 탄소나노섬유 내에 도핑된 형태로 존재할 수 있다.
- [0035] Cu 전구체 물질 및 탄소나노섬유 전구체를 용매, 예를 들어 DMF에 용해한 후 교반하여 전기방사용 방사용액을 제조한다.
- [0036] 변형된 예로서, 질소를 포함하는 탄소나노섬유 전구체 대신에, 탄소나노섬유 전구체와 질소 전구체를 별도로 첨가하여 방사용액을 제조하는 것도 가능하다.
- [0037] 다음, 상기 제조된 방사용액을 전기방사하여 탄소나노섬유 전구체를 제조한다(S200). 전기방사는 용액을 기반으로 한 나노섬유의 제작방법으로, 방사용액에 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)을 가해 나노섬유를 제조할 수 있다. 전기 방사 기술 자체는 이미 당업자에게 주지된 기술인 바, 자세한 설명은 생략한다.

- [0038] 다음, 제조한 탄소나노섬유 전구체를 분위기 제어가 가능한 가열로에 투입한 후 열처리(calcination)를 수행한다(S300). 이때 열처리는 가열로 내부의 가스 분위기 내 산소 분압 및 열처리 온도를 적절히 제어하여 열역학적으로 Cu산화물이 Cu로 환원되는 산소 분압 및 온도 조건에서 수행된다. 이러한 조건을 열역학적으로 추론하기 위해 엘링감 도표가 활용될 수 있다. 하기 반응식 1 및 반응식 2에는 Cu의 산화 반응이 나타나 있으며, 도 3에는 하기 반응식 1 및 반응식 2의 온도에 따른 표준깁스자유에너지를 도시한 엘링감 도표가 나타나 있다.
- [0039] **[반응식 1]**
- [0040] $2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 4\text{CuO}(\text{s})$
- [0041] **[반응식 2]**
- [0042] $4\text{Cu}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$
- [0043] 도 3을 참조하면, 온도 및 산소 분압 조건은, 반응식 1의 표준깁스자유에너지 그래프(C1) 및 반응식 2의 표준깁스자유에너지 그래프(C2)를 기준으로 A, B 및 C 3개의 영역으로 구분할 수 있다.
- [0044] 열역학적인 측면에서 영역 A는 반응식 1 및 반응식 2가 모두 일어날 수 있는 영역으로 Cu 혹은 Cu_2O 의 산화 반응이 일어날 수 있는 영역이다. 영역 B는 반응식 1이 일어나거나 반응식 2의 역반응이 일어날 수 있는 영역으로서, Cu의 산화가 일어나거나 혹은 CuO의 환원 반응이 일어날 수 있는 영역이다. 영역 C는 반응식 1 및 반응식 2의 역반응, Cu_2O 및 CuO의 환원 반응이 일어날 수 있는 영역이다. 도 3의 엘링감 도표를 참조하면, 열역학적 측면에서 Cu 산화물의 환원이 가능한 영역은 상기 영역 B 혹은 영역C 이다.
- [0045] 이러한 열역학적 추론을 바탕으로 열처리 수행 조건은 열처리 온도를 800 내지 900℃ 범위에서 유지하고, 산소 분압을 50mTorr 내지 1Torr로 유지하는 조건에서 수행될 수 있다. 본 발명자는 상기 조건에서 제조한 탄소나노섬유 복합체 내에서 Cu 입자가 형성되었음을 확인하였으며, 이에 대해서는 후술하기로 한다.
- [0046] 열처리 온도가 800℃ 보다 더 낮은 온도, 예를 들어 700℃에서 수행할 경우도 Cu 산화물의 환원이 일어나는 것을 확인하였으나, 탄소나노섬유 복합체의 전기전도도 값이 작아 촉매 활성도가 낮은 문제가 발생할 수 있다. 한편 900℃를 초과하는 열처리는 에너지적으로 불필요하다고 판단된다.
- [0047] 이러한 열처리 조건에서 열처리가 수행되는 동안 Cu 전구체는 Cu와 결합되어 있는 작용기가 분리되어 Cu 입자로 환원된다. 본 실시예와 같이 탄소나노섬유에 Cu 입자가 분포하는 복합체 구조에서는, 열처리 과정 중에 Cu 입자와 계면을 이루는 영역의 탄소나노섬유는 국부적으로 산소와 반응하여 연소되면서 피리딘 유사배열 구조로 천이하게 된다. 따라서 열처리가 완료되게 되면, 탄소나노섬유 복합체는 Cu 입자 및 그 주변에 형성된 피리딘 유사배열 구조가 형성된 탠덤 구조의 촉매 구조체를 형성하게 된다.
- [0048] 이하에서는, 본 발명의 이해를 돕기 위한 실시예들을 설명한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 아래의 실시예들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 실시예 1에 해당되는 시편(Cu/pyNCNF 40wt%)을 아래와 같이 제조하였다. 우선, N,N-Dimethylformamide (DMF) 용매에 Polyacrylonitrile (PAN) 및 Copper acetate(CuAc)을 첨가하고 교반하여 전기방사용 용액을 제조하였다. 이때 Copper acetate의 함량은 용액 전체에 대해 40wt%가 되도록 하였다. 교반이 완료된 후 전기방사를 진행하여 탄소나노섬유 전구체를 제조하였다. 전기방사 조건으로, 전압은 18.5 kV, 분사 속도는 0.5 ml/h, 바늘과 콜렉터 사이의 거리는 15 cm로 유지하였다. 알루미늄 호일 위에 용액 약 20 ml 정도를 전기방사 한 후, 호일에서 떼어내어 가열로 내에서 열처리를 진행하였다. 열처리는 가열로 내 산소 분압(pO_2)을 50mTorr로 제어하면서 800℃에서 선택적 산화 열처리를 수행하였다.
- [0050] 실시예 2의 시편(Cu/pyNCNF 50wt%)은 Copper acetate의 함량을 50wt%로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 제조하였다. 한편, 실시예 2의 경우에는 산소 분압에 따른 Cu 산화물의 환원을 확인하기 위하여 동일한 온도(800℃)에서 산소 분압을 500mTorr, 1Torr로 유지하는 실험을 추가로 진행하였다.
- [0051] 한편 상술한 실시예 1의 탄소나노섬유 복합체에서 HNO_3 을 이용하여 Cu 입자만을 선택적으로 식각하여 제거한 시편을 비교예 1(pyNCNF)로서 제조하였다.
- [0052] 또한 Copper acetate를 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 제조한 시편을 비교예 2(NCNF)로서 제조하였다.

- [0053] 한편, 질소가 도핑되지 않은 탄소나노섬유를 제조하기 위하여 Polyacrylonitrile (PAN) 대신에 Polyvinyl alcohol(PVA)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2과 동일한 조건으로 비교예 3을 제조하였다.
- [0054] 도 4에는 실시예 1(Cu/pyNCNF 40wt%), 비교예 1(pyNCNF) 및 비교예 2(NCNF)의 제조 방법을 개념적으로 제시한 도면이 나타나 있다.
- [0055] 이렇게 제조된 탄소나노섬유 복합체의 촉매 특성을 확인하기 위하여 제조된 실시예들 및 비교예들의 시편 40 mg 을 IPA 9 mL에 5wt% 나피온(Nafion) 20 μ L를 혼합한 용액에 분산시켜 잉크를 제조한 후 이를 가스확산전극(gas diffusion electrode)에 스프레이법(air spray)으로 분사시킨 후 건조하여 특성 분석용 전극을 제조하였다.
- [0056] 제조한 가스확산전극이 장착된 전해조에 전해질로서 1M 및 5M KOH 용액을 투입한 후 CO₂ 전환 실험을 수행하여 CO₂ 환원의 생성물인 에틸렌(C₂H₄), CO 및 H₂의 페러데이 효율을 측정하였다. 이때 KOH 용액 및 CO₂가 전해조로 투입되는 속도는 각각 0.85ml/min 및 20sccm이었으며, 전극에 인가되는 전압은 -1.2V 내지 2.8V의 범위로 조절 되었다.
- [0057] 도 5의 (a) 내지 (c)에는 실시예 1 (Cu/pyNCNF 40wt%), 비교예 1(pyNCNF) 및 비교예 2(NCNF)의 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과가 나타나 있다.
- [0058] 도 5의 (a)를 참조하면, 실시예 1의 경우 약 100 nm 내지 200 nm 범위의 직경을 가지는 탄소나노섬유의 표면에 약 10 nm 내지 40 nm 크기를 가지는 구형의 Cu 입자가 형성되었음을 확인할 수 있다. 반면 도 5의 (b)를 참조하면, 비교예 1의 경우에는 탄소나노섬유로부터 Cu 입자가 완전히 제거되었음을 확인할 수 있다. 또한 도 5의 (c)에 나타난 것과 같이, 비교예 2의 경우에는 탄소나노섬유만이 관찰됨을 확인할 수 있다.
- [0059] 도 6의 (a)에는 실시예 1(Cu/pyNCNF 40wt%) 및 비교예 1(pyNCNF)의 XRD 결과가 나타나 있다. 이를 참조하면, 실시예 1에서 관찰되는 Cu의 (111) 및 (200) 피크가 비교예 1에서는 관찰되지 않음을 알 수 있다. 이로부터 비교예 1은 Cu 입자가 완전히 제거되었음을 확인할 수 있다.
- [0060] 또한 도 6의 (b)를 참조하면, 800℃에서 산소분압이 50mTorr 내지 1Torr 범위에서 Cu의 피크가 관찰되었으며, 이를 통해 Cu 산화물이 모두 Cu로 환원되었음을 확인할 수 있다.
- [0061] 표 1에는 실시예들 및 비교예들의 XPS N1s 스펙트럼 분석을 통한 도핑된 질소의 구조의 함량(at%)에 대해 조사한 결과가 나타나 있다. 여기서 함량은 질소가 도핑된 탄소의 구조인 피리딘 유사배열, 피롤 유사배열 및 그라파이트 유사 배열의 함을 100으로 놓았을 때 각 유사 배열의 분율을 원자 백분율(at%)로 나타낸 것이다. 또한 표 2에는 실시예들 및 비교예들 각각의 CO₂ 환원시 생성된 C₂H₄ 및 CO의 최대 선택도(selectivity) 결과가 나타나 있다. 이때 전해액으로는 1M 및 5M KOH 용액을 사용하였다.

표 1

[0062]

	명칭	피리딘 유사배열 (at%)	피롤 유사 배열 (at%)	그라파이트 유사배열 (at%)
실시예 1	Cu/pyNCNF 40wt%	55.26	32.08	12.15
실시예 2	Cu/pyNCNF 50wt%	59.75	34.36	5.89
비교예 2	NCNF	43.38	50.54	6.08
비교예 3	Cu/CNF	-	-	-

표 2

[0063]

	명칭	최대 C ₂ H ₄ selectivity (%)	최대 CO selectivity (%)
실시예 1	Cu/pyNCNF 40wt%	1M KOH: 27% at -0.97V _{RHE}	i)1M KOH: 59% at -0.66V _{RHE}

실시예 2	Cu/pyNCNF 50wt%	i) 1M KOH: 49% at $-0.9V_{RHE}$ ii) 5M KOH: 63% at $-0.57V_{RHE}$	i) 1M KOH: 65% at $-0.6V_{RHE}$ ii) 5M KOH: 45% at $-0.43V_{RHE}$
비교예 2	NCNF	-	1M KOH: 3% at $-0.55V_{RHE}$
비교예 3	Cu/CNF	5M KOH: 37% at $-0.76V_{RHE}$	5M KOH: 22% at $-0.78V_{RHE}$

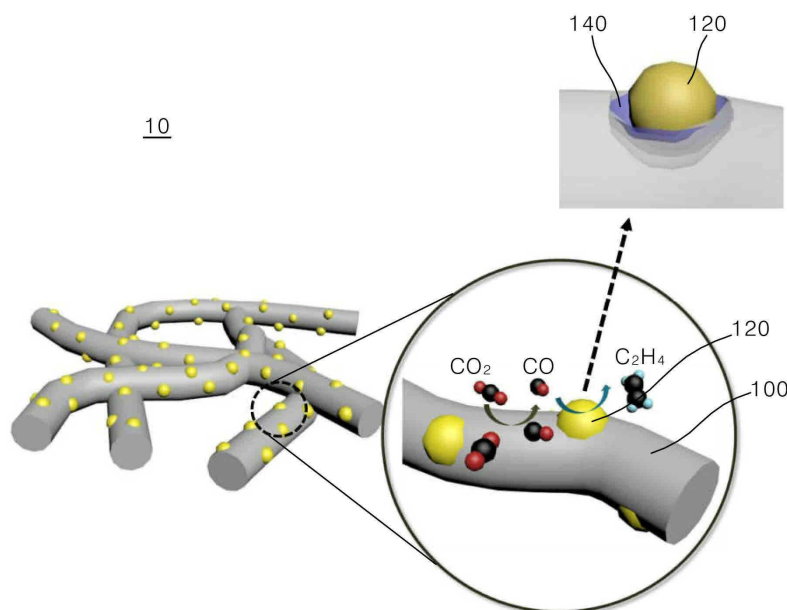
- [0064] 표 1을 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2의 경우에는 피리딘 유사배열 구조의 함량이 모두 50at%를 초과하여 가장 높은 함량을 나타내었으며, 피롤 유사배열 및 그라파이트 유사배열 순서로 작아지는 경향을 나타내었다.
- [0065] 반면 Cu를 포함하지 않는 비교예 2의 경우에는 피롤 유사배열 구조의 함량이 50at%를 초과하여 가장 높은 함량을 나타내었다. 한편, 질소가 도핑되지 않은 비교예 3에서는 예상대로 질소 피크가 검출되지 않았다.
- [0066] 이로부터 실시예 1 및 실시예 2의 경우에는 탄소나노섬유 내에 피리딘 유사배열 구조의 함량이 비교예 2에 비해 더 높은 값을 나타내며, 피리딘 유사배열 구조가 피롤 유사배열 구조에 비해 더 많은 분포하고 있음을 알 수 있다. 이는 상술한 바와 같이 Cu 입자 주변의 탄소체가 Cu의 환원 분위기에서 열처리되는 과정에서 연소되면서 피리딘 유사배열 구조로 전이하기 때문으로 해석된다.
- [0067] 표 2를 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2가 비교예 2 및 비교예 3에 비해 우수한 최대 C_2H_4 및 CO의 선택도(selectivity)를 나타냄을 알 수 있으며, 이는 탄소나노섬유 내 피리딘 유사 배열 구조의 함량 차이에 기인하는 것으로 판단할 수 있다.
- [0068] 도 7에는 전해질로 1M KOH를 사용한 경우, 실시예 1 및 실시예 2의 생성물질에 따른 파라데이 효율 및 전류밀도가 나타나 있다.
- [0069] 도 7의 (a)를 참조하면, C_2H_4 의 경우에는 인가된 전압 범위 내에서 실시예 2(CuAc 50wt%)가 실시예 1(CuAc 40wt%)에 비해 더 높은 파라데이 효율을 나타내었다. 파라데이 효율은 전체 전기화학 전지에 흐른 전류 대비 특정 생성물을 생산하기 위해 소모된 전류의 비율을 의미하며, 따라서 이는 실시예 2(CuAc 50wt%)가 실시예 1(CuAc 40wt%)에 비해 C_2H_4 생성 효율이 더 높다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 투입된 Copper acetate의 함량 차이에 기인한 것으로, 탄소나노섬유 복합체 상에 CO_2 전환의 촉매 활성 영역인 Cu 입자의 함량이 실시예 1(CuAc 40wt%)에 비해 실시예 2(CuAc 50wt%)에서 더 높기 때문으로 해석된다. 이는 전류밀도 값을 나타내는 도 7의 (d)의 결과와 일치한다.
- [0070] 한편, 도 7의 (b)를 참조하면, Cu 입자의 함량이 더 높은 실시예 2(CuAc 50wt%)에서 피리딘 유사배열 구조에 의해 생산된 CO가 C_2H_4 로 전환되기 위해 소모되는 양이 많아지게 됨에 따라 실시예 2(CuAc 50wt%)에서 CO의 농도가 상대적으로 실시예 1(CuAc 40wt%)에 비해 더 적은 파라데이 효율을 나타내었다. 도 7의 (c)를 참조하면, 양 실시예에서 모두 수소 발생이 소정 값 이하의 값을 나타냄을 알 수 있다.
- [0071] 도 8에는 전해질로 5M KOH를 사용한 경우, 실시예 2의 인가 전압에 따른 생성물질 별 파라데이 효율이 나타나 있다.
- [0072] 도 8을 참조하면, 인가되는 전압이 $-0.5V$ 보다 더 큰 음의 전압이 인가되면 C_2H_4 의 생성율이 CO 혹은 H_2 에 비해 더 높아지는 것을 알 수 있다. 즉, 실시예 2의 경우, 인가되는 전압을 $-0.5V$ 보다 더 큰 음의 전압을 인가함으로써 C_2H_4 생성의 선택성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0073] 도 9에는 전해질에 따른 실시예 2의 C_2H_4 생성의 선택성이 도시되어 있다. 도 9의 그래프 내부 우측 하단에는 동

일 조건에서의 전류밀도가 나타나 있다.

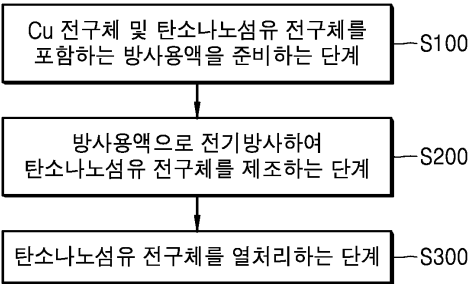
- [0074] 도 9을 참조하면, 동일한 인가전압에서 전해질의 농도가 5M인 경우가 1M인 경우에 비해 더 높은 파라데이 효율을 나타내었다. 이는 pH가 높은 경우, 즉 KOH 농도가 높은 경우에 수소생성반응이 억제되어 CO₂ 환원 반응의 효율이 증가되기 때문으로 해석된다.
- [0075] 도 10에는 비교예 2(NCNF), 비교예 1(pyNCNF) 및 실시예 1(Cu/pyNCNF 40wt%)의 CO 생성시 파라데이 효율이 나타나 있다.
- [0076] 도 10를 참조하면, 상대적으로 피리딘 유사 배열의 함량이 낮은 비교예 2(NCNF)의 경우에는 매우 낮은 파라데이 효율을 나타내었으나, 상대적으로 피리딘 유사 배열의 함량이 높은 실시예 1(Cu/pyNCNF 40wt%)의 경우에는 현저하게 증가된 파라데이 효율을 나타내었다.
- [0077] 또한 비교예 1(pyNCNF)과 같이 실시예 1에서 Cu 입자를 선택적으로 제거하여도 여전히 비교예 2에 비해 높은 CO 생성율을 나타내었다. 이러한 결과로부터, 비록 Cu 입자가 제거되어도 Cu 입자 주변에서 형성되었던 피리딘 유사배열 구조가 잔존함에 따라 CO의 높은 생성율이 유지될 수 있음을 유추할 수 있다.
- [0078] 도 11는 질소 도핑 여부에 따른 CO, C₂H₄의 선택성(selectivity)를 확인하기 위하여 실시예 2((Cu/pyNCNF 50wt%) 및 비교예 3(Cu/CNF 50wt%)의 결과를 같이 도시한 것이다.
- [0079] 실시예 2((Cu/pyNCNF 50wt%)의 경우, -0.4V ~ -0.5V 구간에서 CO 생성량 증가를 확인하였으며 해당 구간 이후 C₂H₄ 선택성이 63%까지 급격히 증가되는 것을 확인하였다. 이에 비해 비교예 3(Cu/CNF 50wt%)의 경우에는 -0.4V ~ -0.5V 구간에서 CO 증가 발생하지 않았으며, C₂H₄ 선택성의 최대치 37%에 불과함을 확인하였다. 더 큰 포텐셜을 인가해야 최대치에 도달하지만 그 최대치도 실시예 2에 비해 낮은 값을 나타내었다.
- [0080] 비교예 3의 경우, 질소가 도핑되지 않은 탄소나노섬유를 포함하며, 따라서 실시예 2에서와 같은 피리딘 유사 배열 구조에 의한 효과가 나타나지 않음을 확인할 수 있다.
- [0081] 본 발명은 상술한 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형과 변경이 가능하다. 그러한 변형예 및 변경예는 본 발명과 첨부된 청구범위의 범위 내에 속하는 것으로 보아야 한다.

도면

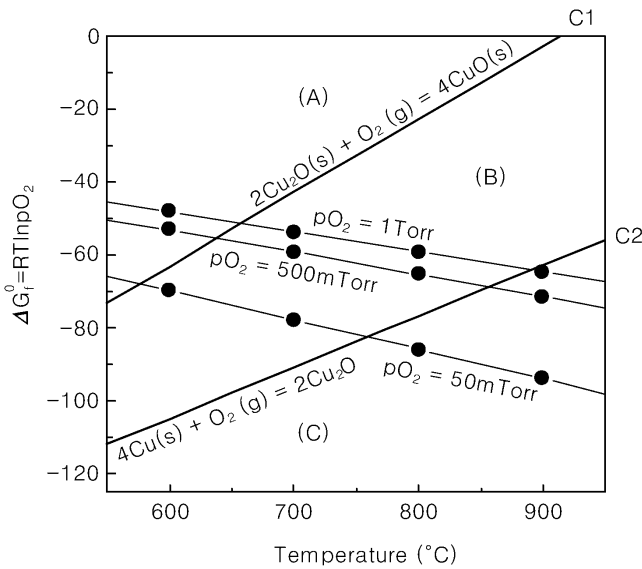
도면1



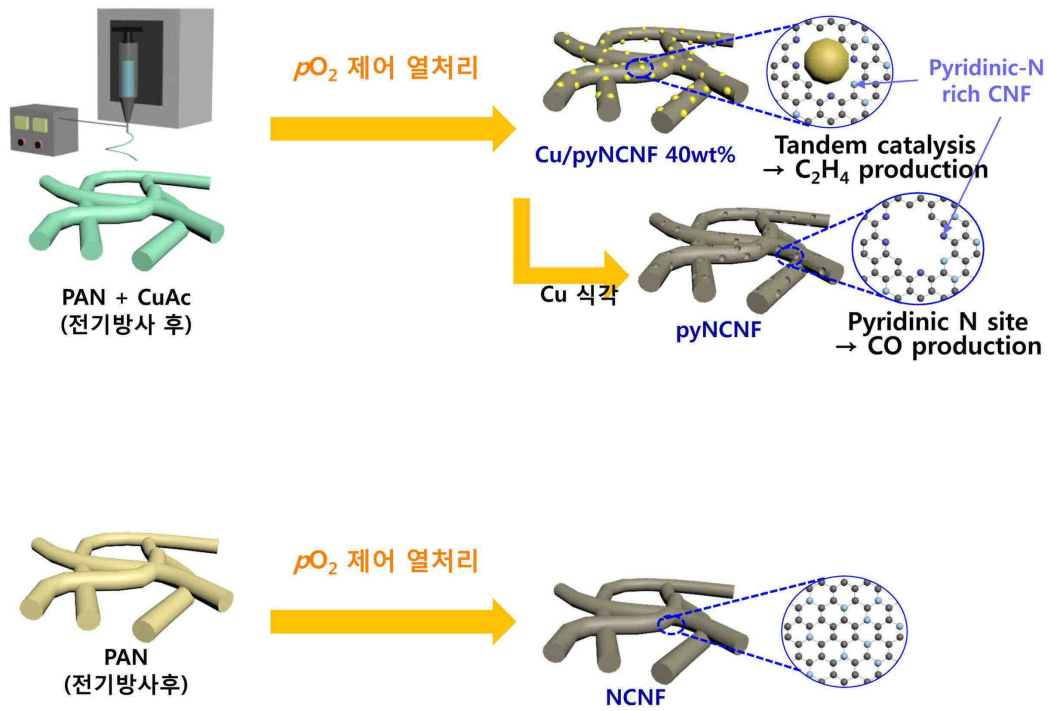
도면2



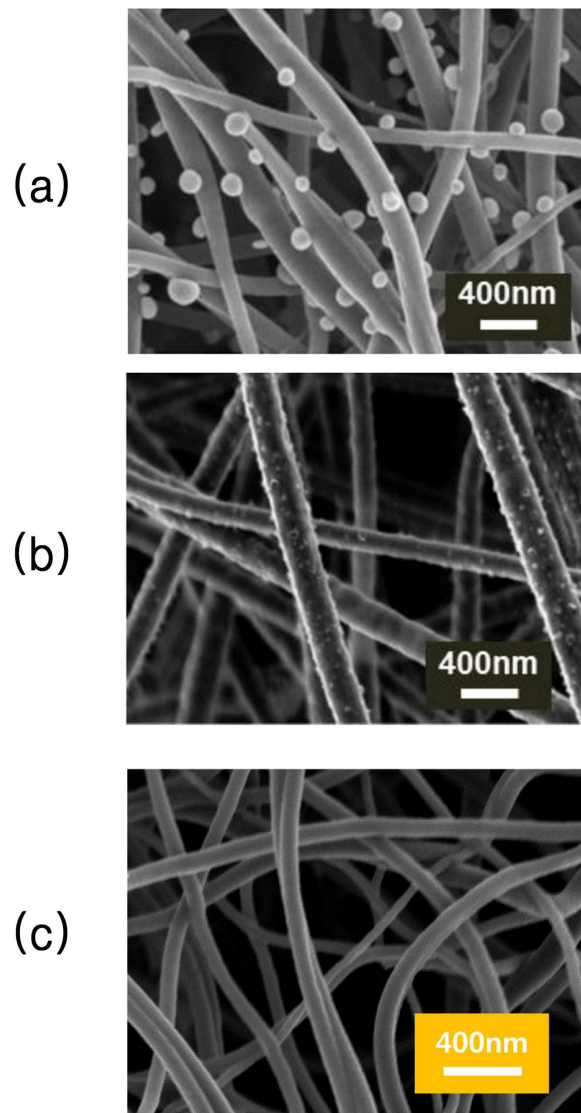
도면3



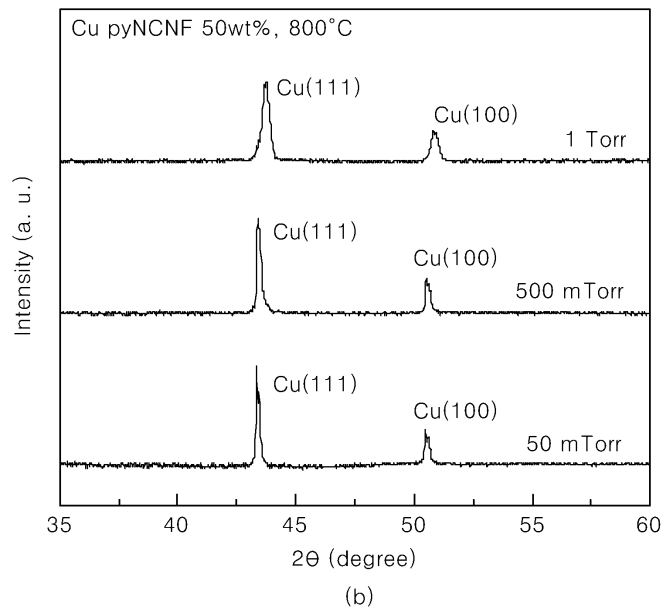
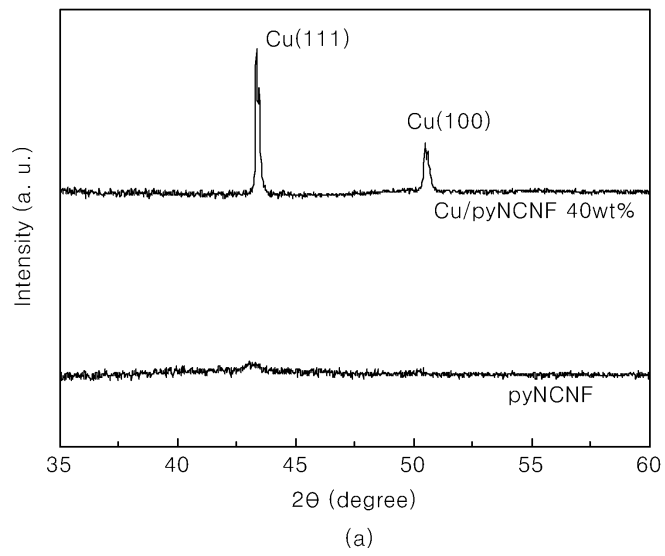
도면4



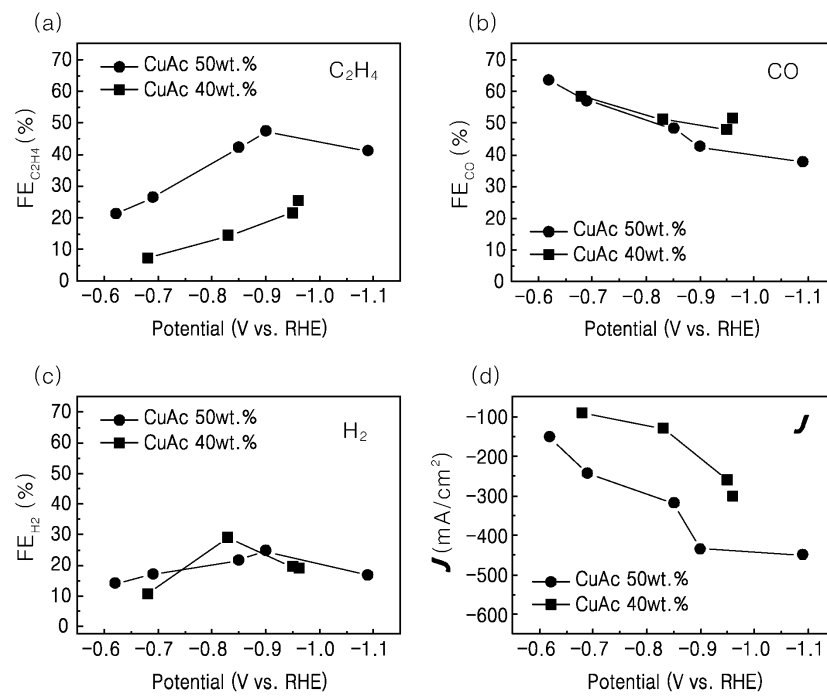
도면5



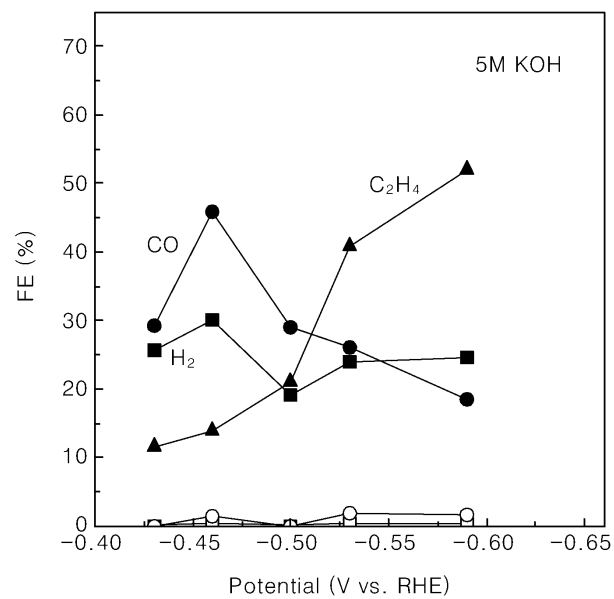
도면6



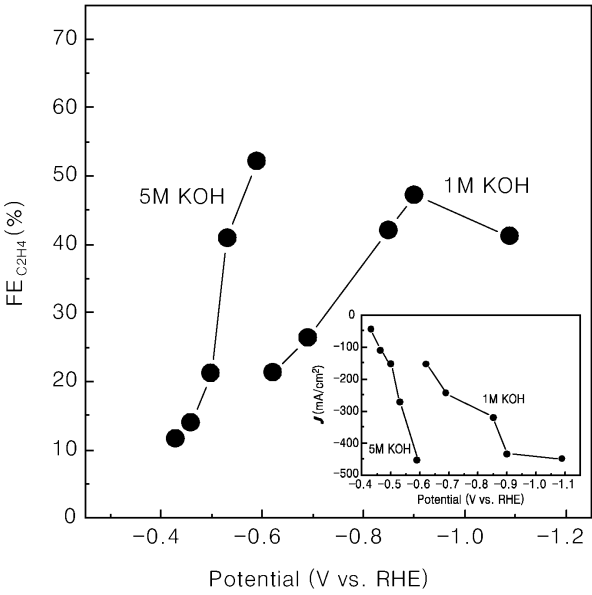
도면7



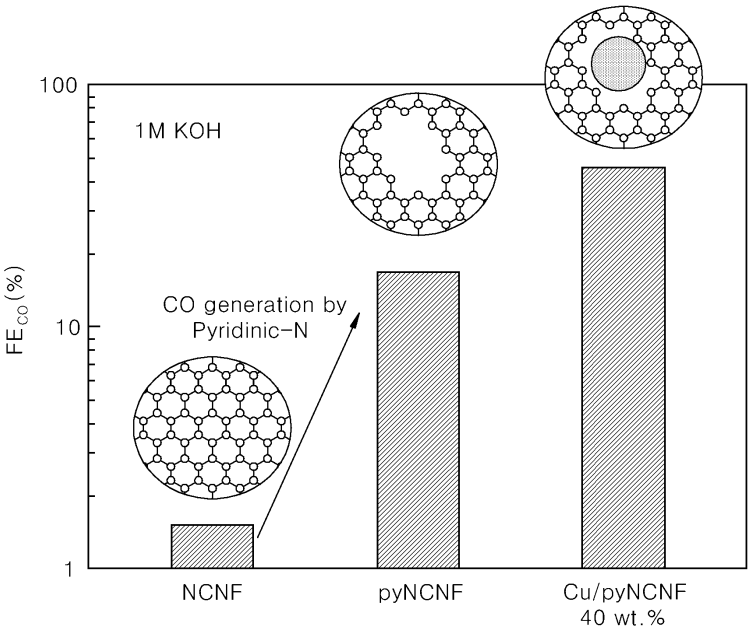
도면8



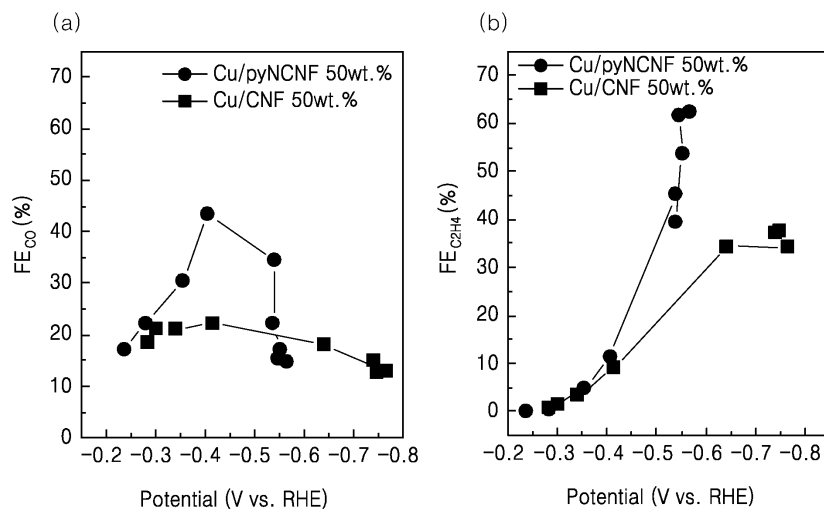
도면9



도면10



도면11



도면12

