



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월17일
(11) 등록번호 10-2290142
(24) 등록일자 2021년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/89 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01)
B01J 35/06 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) B01J 37/34 (2006.01)
C07C 1/02 (2006.01) C07C 11/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 23/8926 (2013.01)
B01J 21/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0140839

(22) 출원일자 2019년11월06일

심사청구일자 2019년11월06일

(65) 공개번호 10-2021-0054775

(43) 공개일자 2021년05월14일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160034277 A*

S.Ma et al., J.am.Chem.Soc., 2017, 139,
47-50(2016.12.13.)*

Q.Cheng et al., ACS Energy Lett., 2018, 3,
1205-1211(2018.04.30.)*

*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 13 항

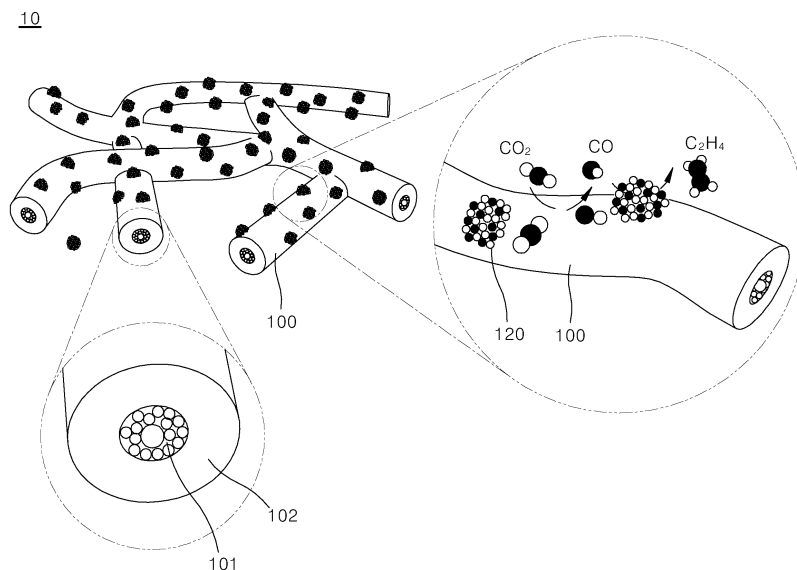
심사관 : 서대중

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

(57) 요약

본 발명의 일 관점에 따르면, 전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체의 제조 방법이 제공된다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제조 방법은, 전이금속 전구체 및 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액, 혹은 전이금속 전구체, 탄소나노섬유 전구체 및 질소 전구체를 포함하는 방사용액 중 어느 하나를 전기방사하여 코어-셸 탄소나노섬유 구조체를 제조하는 단계, 상기 탄소나노섬유 구조체에 구리(Cu) 전구체 및 팔라듐(Pd) 전구체를 혼합하는 단계, 및 상기 전구체 혼합물에 전기 충격으로 열처리하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/06 (2013.01)

B01J 37/04 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

B01J 37/342 (2013.01)

C07C 1/02 (2013.01)

C07C 11/04 (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 이중금속 촉매 구조체를 제조하는 방법으로서,

a) 전이금속 전구체 및 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액, 혹은 전이금속 전구체, 탄소나노섬유 전구체 및 질소 전구체를 포함하는 방사용액 중 어느 하나를 전기방사한 후, 0.1 내지 0.2 torr 산소 분압에서 750 내지 850 °C 의 온도로 열처리하여 코어-셸 탄소나노섬유 구조체를 제조하는 단계;

b) 상기 탄소나노섬유 구조체에 구리(Cu) 전구체 및 팔라듐(Pd) 전구체를 혼합하는 단계; 및

c) b)단계의 혼합물에 전기 충격을 통해 열처리 하는 단계;를 포함하고,

상기 열처리로 코어-셸 탄소나노섬유 구조체 표면에만 Cu-Pd 이중금속 입자가 형성되는,

전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 a) 단계에서,

질소가 도핑된 코어-셸 탄소나노섬유 구조체가 형성되는,

전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 탄소나노섬유 전구체는,

폴리아크릴로니트릴(PAN, polyacrylonitrile), 폴리이미드(PI, polyimide), 폴리아닐린(PANI, polyaniline) 및 폴리피롤(PPy, polypyrrole)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는,

전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 구리(Cu) 전구체는,

구리(II) 아세테이트, 구리(II) 아세틸아세토네이트 및 구리(II) 나이트레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는,

전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 팔라듐(Pd) 전구체는,

팔라듐(II) 아세테이트, 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트, 팔라듐(II) 나이트레이트 및 팔라딤 클로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는,

전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 구리 전구체와 팔라듐 전구체의 함량비는 5:5 내지 7:3의 몰비를 가지는,

전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 c) 단계에서,

10 W 이상의 전력으로 100 ms 내지 500 ms 시간 동안 전기 충격을 가하는,

전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 c) 단계에서,

상기 열처리하는,

급냉(quenching) 후 에이징(aging) 단계를 추가로 포함하고,

상기 에이징(aging)을 통해 Cu-Pd 이중금속 입자의 배열이 정렬(ordered)되는,

전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 10

전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체로서,

질소가 도핑된 코어-셸 탄소나노섬유; 및

상기 코어-셸 탄소나노섬유의 표면에만 분포하는 Cu-Pd 이중금속 입자를 포함하는,

전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 구리(Cu) 입자와 팔라듐(Pd) 입자는 각각 얻어지는 촉매의 총 중량을 기준으로, 20 내지 50 %의 범위인,

전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 이중금속 촉매 구조체는 알칼리 조건에서 -1.3V vs. RHE의 전위에서 이산화탄소를 전기화학적으로 환원시키는 것인,

전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체.

청구항 13

제 10 항에 있어서,
상기 탄소나노섬유의 직경은 100 nm 내지 200 nm 범위를 가지는,
전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체.

청구항 14

제 10 항에 있어서,
상기 Cu-Pd 이중금속 입자의 평균입경이 10 내지 70 nm 인,
전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체 및 그 제조방법에 대한 것으로서, 보다 상세하게는 탄소나노섬유를 지지(matrix)로 하고 상기 기지에 이중금속 입자가 분포하는 탄소나노섬유 복합체 구조의 CO₂ 환원용 이중금속 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 대응방안을 전 세계적으로 강구하고 있고, 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 합성 등 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 위해 산소와 탄소 결합 형성 능력을 높이고 반응선택성을 높일 수 있는 촉매 시스템이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 CO₂를 C₂ 이상의 탄화수소 화합물로의 전환시 전환율을 높일 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 이중금속 촉매 구조체의 제조방법이 제공된다.

[0005] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제조 방법은, a) 전이금속 전구체 및 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액, 혹은 전이금속 전구체, 탄소나노섬유 전구체 및 질소 전구체를 포함하는 방사용액 중 어느 하나를 전기 방사하여 코어-셸 탄소나노섬유 구조체를 제조하는 단계, b) 상기 탄소나노섬유 구조체에 구리(Cu) 전구체 및 팔라듐(Pd) 전구체를 혼합하는 단계 및 c) 상기 혼합물에 전기 충격을 가해 열처리하는 단계를 포함하고, 상기 열처리로 코어-셸 탄소나노섬유 구조체 표면에 Cu-Pd 이중금속 입자가 형성된다.

[0006] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 a) 단계에서, 상기 전기방사된 탄소나노섬유를 0.1 내지 0.2 torr 산소 분

압에서 750 내지 850 °C 의 온도로 열처리하는 공정을 추가로 포함할 수 있다.

- [0007] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 a) 단계에서, 질소가 도핑된 코어-셸 탄소나노섬유 구조체가 형성될 수 있다.
- [0008] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소나노섬유 전구체는, 폴리아크릴로나이트릴(PAN, polyacrylonitrile), 폴리아미드(PI, polyimide), 폴리아닐린(PANI, polyaniline) 및 폴리피롤(PPy, polypyrrole)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0009] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리(Cu) 전구체는, 구리(II) 아세테이트, 구리(II) 아세틸아세토네이트 및 구리(II) 나이트레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 팔라듐(Pd) 전구체는, 팔라듐(II) 아세테이트, 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트, 팔라듐(II) 나이트레이트 및 팔라딕 클로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리 전구체와 팔라듐 전구체의 함량비는 5:5 내지 7:3의 물비를 가질 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 c) 단계에서, 10 W 이상의 전력으로 100 ms 내지 500 ms 시간 동안 전기충격을 가할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 c) 단계에서, 상기 열처리는, 급냉(quenching) 후 에이징(aging) 단계를 추가로 포함하고, 상기 에이징(aging)을 통해 Cu-Pd 이중금속 입자의 배열이 정렬될 수 있다.
- [0014] 본 발명의 다른 관점에 의하면, 전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체가 제공된다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체는, 질소가 도핑된 코어-셸 탄소나노섬유; 및 상기 코어-셸 탄소나노섬유 상에 분포하는 Cu-Pd 이중금속 입자를 포함한다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리(Cu) 입자와 팔라듐(Pd) 입자는 각각 얻어지는 촉매의 총 중량을 기준으로 20 내지 50 %의 범위로 존재할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 이중금속 촉매 구조체는 알칼리 조건에서 -1.3V vs. RHE의 전위에서 이산화탄소를 전기화학적으로 환원시킬 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소나노섬유의 직경은 약 100 nm 내지 200 nm 범위를 가질 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 Cu-Pd 이중금속 입자의 평균입경이 10 내지 70 nm 일 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 기술 사상을 따른 CO₂ 환원용 이중금속 촉매에 의하면, 높은 전기전도도에 따라 CO₂로부터 CO 분해를 거쳐 C₂ 이상의 탄화수소 화합물로 전환하는 일련의 반응이 연속적으로 수행되기 때문에 높은 CO₂ 전환 효율을 나타낼 수 있다.
- [0021] 그러나 이러한 관제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1는 본 발명의 일 실시예를 따르는 이중금속 촉매 구조체의 구조이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예를 따르는 이중금속 촉매 구조체의 제조 방법을 단계별로 도시한 순서도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예를 따르는 촉매 구조체가 생성되는 온도에 따른 표준깁스자유에너지를 도시한 엘링감 도표이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예를 따르는 촉매 구조체의 제조 방법을 개념적으로 제시한 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예를 있어서 전기충격을 통한 열처리를 실시하는 동안 시간에 따른 전압 및 온도 변화를 도시한 것이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1(CuAc/PAN) 및 비교예 1(PAN)에 따른 탄소나노섬유 형성 공정을 비교하여 나타낸 것

이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예를 따르는 탄소나노섬유 전구체의 종류에 따른 전기전도도를 비교한 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예를 따르는 탄소나노섬유 구조체 제조시 산소 분압과 온도에 따른 전기전도도를 비교한 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예를 따르는 코어-셸 구조의 탄소나노섬유 구조체가 형성된 모습을 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예를 따라 전기 충격을 가해 이중금속 입자 형성시 전력에 따라 입자가 형성되는 모습을 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예를 따라 전기 충격을 가해 이중금속 입자 형성시 시간에 따라 입자가 형성되는 모습을 나타낸 것이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예를 따르는 촉매 구조체의 72 시간 후 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다.

도 13 및 도 14는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 촉매 구조체의 인가 전압에 따른 생성물질 별 패러데이 효율을 나타낸 것이다.

도 15는 본 발명의 실시예에 따라 탄소나노섬유 구조체 표면에 입자 형성시 Cu 전구체를 사용한 경우와 Cu 전구체와 Pd 전구체를 혼합한 경우를 비교한 것이다.

도 16은 본 발명의 실시예에 따라 탄소나노섬유 구조체 표면에 Cu-Pd 이중금속 입자가 형성된 모습을 나타낸 것이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따라 질소 전구체를 사용하여 제조된 질소가 도핑된 탄소나노섬유의 전기전도도를 나타낸 것이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따라 급냉 후 에이징을 거쳐 Cu-Pd 이중금속 입자의 배열이 정렬되는 모습을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 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.
- [0024] 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.
- [0025] 도 1에는 본 발명의 일 실시예를 따르는 이중금속 촉매 구조체(10)가 나타나 있다.
- [0026] 도 1을 참조하면, 이중금속 촉매 구조체(10)는 탄소나노섬유(100)를 기지로 하고, 상기 기지에 Cu-Pd 이중금속 입자가(120) 분포되어 있는 구조로 이루어진다. 이때 탄소나노섬유(100)는 질소가 도핑되어 있으며, 전이금속을 포함하는 코어 부분(101) 및 상기 코어를 둘러싸는 탄소나노섬유 셸(102)로 구성된 것을 특징으로 한다.
- [0027] 이러한 질소 도핑 탄소 구조는 CO₂를 CO로 환원시키는 반응의 활성화 에너지를 낮추는 촉매역할을 수행하게 된다.
- [0028] 한편, Cu-Pd 입자는 CO₂가 환원되어 C2 이상의 탄화수소 화합물을 생성하는 반응의 촉매 역할을 수행한다. 상기 Cu-Pd 입자의 표면에는 출발물질인 CO₂로부터 생성된 중간 생성물인 CO가 흡착될 수 있으며, 흡착된 CO들간에는 이합체화(dimerization)가 일어나면서 C2 이상의 탄화수소 화합물이 형성될 수 있다. 이중금속 입자를 형성함으

로써 단일 금속의 기존 특성에 비해 촉매 효율이 높아질 수 있다. 탄소나노섬유 기지(100)는 이중금속 입자(120)가 고체화되는 동안 결정 성장, 유착 등을 막아 안정적인 합금이 되도록 한다.

[0029] 도 1에 도시된 바와 같이, 코어-셸 탄소나노섬유 상에 분포하는 Cu-Pd 이중금속 입자는 CO₂를 CO로 환원하는 촉매로서 작용하고, 상기 CO를 C₂ 이상의 탄화수소 화합물, 예를 들어 C₂H₄로 전환하는 촉매로서 작용할 수 있다. 이러한 일련의 반응은 연속적으로 일어날 수 있으며, 이에 따라 Cu 입자(120)에 의한 탄화수소 화합물의 생성률은 크게 증가되는 효과를 얻을 수 있다.

[0030] 100℃ 이하의 저온에서 전기화학적으로 CO₂를 탄화수소 화합물로 전환하는 반응에 있어서, 출발물질인 CO₂를 중간물질인 CO로 환원한 다음 이를 다시 C₂ 이상의 탄화수소로 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 이중금속 입자(120)에 의해 CO로 환원되며, 생성된 CO는 C₂ 이상의 탄화수소 생성물로 전환되는 연속적인 반응이 일어날 수 있다.

[0031] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예를 따르는 탄소나노섬유 복합체(10)는 표면에 Cu-Pd 입자(120)가 무작위로 배열되는 구조를 가지며 이중금속 입자가 구 형상으로 뭉쳐서 존재할 수 있다.

[0032] 도 2는 본 발명의 일 실시예를 따르는 이중금속 촉매 구조체의 제조 방법을 단계별로 도시한 순서도이다.

[0033] 도 2를 참조하면, 상기 제조방법은, 전이금속 전구체 및 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액을 준비하는 단계(S100), 상기 방사용액을 전기방사하여 코어-셸 구조를 가지는 탄소나노섬유 전구체를 제조하는 단계(S200), 상기 탄소나노섬유 전구체에 구리 전구체 및 팔라듐 전구체를 혼합하는 단계(S300) 및 전구체 혼합물에 전기 충격으로 열처리하는 단계(S400)를 포함한다.

[0034] 방사용액을 제조하는 단계(S100)에서, 전이금속 전구체는 구리 원자를 함유하는 화합물일 수 있다. 예를 들어, 구리 아세테이트, 구리 아세틸아세토네이트, 구리 나이트레이트를 포함할 수 있다. 이하, 본 발명의 명세서에서는 구리 아세테이트를 전이금속 전구체의 예로 들어 설명하기로 한다.

[0035] 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 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리이미드(PI), 폴리아닐린(PANI) 및 폴리피롤(PPy)을 포함할 수 있다. 이러한 질소는 최종적으로 형성된 탄소나노섬유 내에 도핑된 형태로 존재할 수 있다.

[0036] 전이금속 전구체 물질 및 탄소나노섬유 전구체를 용매, 예를 들어 DMF에 용해한 후 교반하여 전기방사용 방사용액을 제조한다. 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 기술인바, 자세한 설명은 생략한다.

[0038] 다음, 전기방사된 탄소나노섬유를 분위기 제어가 가능한 가열로에 투입한 후 열처리(calcination)를 수행할 수 있다. 이때 열처리는 가열로 내부의 산소 분압 및 온도를 적절히 제어하여 열역학적으로 Cu의 산화물이 Cu로 환원되는 산소 분압 및 온도 조건에서 수행된다. 바람직하게는, 0.1 내지 0.2 torr 산소 분압에서 750 내지 850 ℃의 온도 조건에서 수행될 수 있다.

[0039] 하기 반응식 1 및 반응식 2에는 Cu 및 C의 산화 반응이 나타나 있으며, 도 3에는 하기 반응식 1 및 반응식 2의 온도에 따른 표준깁스자유에너지를 도시한 엘링감 도표(Ellingham Diagram)가 나타나 있다.

[0040] [반응식 1]

[0041] $4\text{Cu(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{O(s)}$

[0042] [반응식 2]

[0043] $\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \leftrightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$

[0044] 도 3을 참조하면, 온도 및 산소 분압 조건은, 반응식 1의 표준깁스자유에너지 그래프(C1) 및 반응식 2의 표준깁

스자유에너지 그래프(C2)를 기준으로 3개의 영역으로 구분할 수 있다. 열역학적인 측면에서 음영처리된 부분에서 선택적 산화 열처리, 즉 Cu 산화물의 환원 반응이 일어날 수 있는 영역이다.

[0045] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 전기방사 후 열처리(calcination)는 Cu 산화물의 환원이 일어날 수 있는 온도 및 산소 분압 조건에서 수행된다. 예를 들어, 도 3에 표시한 것과 같이, 가열로 내의 산소 분압을 1.0×10^{-2} 내지 6.0×10^{-2} Torr로 조절하면서 열처리 온도를 700℃로 유지하는 조건에서 코어-셸 구조를 가지는 탄소나노섬유 구조체를 형성할 수 있다. 이러한 열처리 조건에서 열처리가 수행되는 동안 Cu 전구체는 Cu와 결합되어 있는 작용기가 분리되어 Cu 입자로 환원된다.

[0046] 한편, 탄소나노섬유 전구체는 열처리 단계를 거치면서 질소가 도핑된 탄소나노섬유로 천이될 수 있다. 이와 같이 형성된 탄소나노섬유 복합체와 구리 전구체 및 팔라듐 전구체를 포함하는 용액이 혼합한다(S300).

[0047] 상기 구리(Cu) 전구체는, 구리(II) 아세테이트, 구리(II) 아세틸아세토네이트 및 구리(II) 나이트레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0048] 상기 팔라듐(Pd) 전구체는, 팔라듐(II) 아세테이트, 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트, 팔라듐(II) 나이트레이트 및 팔라듐 클로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0049] 상기 구리 전구체와 팔라듐 전구체의 함량비는 몰비로서 5:5 내지 7:3일 수 있다. 바람직하게는, 구리 전구체와 팔라듐 전구체의 함량비는 몰비로서 6:4 일 수 있다.

[0050] 다음, 탄소나노섬유 복합체에 전기 충격을 통해 열처리한다(S400). 열처리는 10 W 이상의 전력으로 100 ms 내지 500 ms 시간 동안 전기 충격을 가하여 이루어질 수 있다. 이를 통해 금속 입자의 모폴로지 및 크기를 조절할 수 있다.

[0051] 상기 열처리는, 급냉(quenching) 후 에이징(aging) 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 에이징(aging)을 통해 Cu-Pd 이중금속 입자의 배열이 정렬(ordered)된다. 도 5는 급냉(quenching) 후 에이징(aging) 단계를 실시하는 동안 시간에 따른 전압 및 온도 변화를 나타낸 것이다. 전기 충격 이후 에이징(aging) 단계에서 온도가 감소한다.

[0052] 도 4는 상기와 같은 방법으로 탄소나노섬유 표면에 Cu-Pd 이중금속 입자가 형성된 촉매가 제조되는 모습을 도식화한 것이다. 이와 같이 제조된 구리(Cu) 입자와 팔라듐(Pd) 입자는 각각 얻어지는 촉매의 총 중량을 기준으로, 20 내지 50 %의 범위일 수 있다. 상기 탄소나노섬유의 직경은 약 100 nm 내지 200 nm 범위를 가질 수 있다. 상기 Cu-Pd 이중금속 입자의 평균입경이 10 내지 70 nm 일 수 있다.

[0053] 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.

[0054] <실시예 1>

[0055] 실시예 1에 해당되는 시편을 아래와 같이 제조하였다. 우선, N,N-Dimethylformamide (DMF) 용매에 Polyacrylonitrile (PAN) 7wt% 및 Copper acetate(CuAc) 5wt% 를 첨가하고 교반하여 전기방사용 용액을 제조하였다. 교반이 완료된 후 전기방사를 진행하여 탄소나노섬유 전구체를 제조하였다. 전기방사 조건으로, 전압은 15 kV, 분사 속도는 0.6 ml/h, 바늘과 콜렉터 사이의 거리는 15 cm로 유지하였다. 알루미늄 호일 위에 용액 약 20 ml 정도를 전기방사 한 후, 호일에서 떼어내어 가열로 내에서 3℃/min의 승온 속도로 열처리를 진행하였다. 열처리는 가열로 내 산소 분압(pO₂)을 50mTorr 내지 500mTorr로 제어하면서 700℃, 800℃에서 선택적 산화 열처리를 수행하였다.

[0056] <실시예 2>

[0057] 상기 실시예 1에서 탄소섬유 전구체를 PAN 대신 PVA를 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다. 도 7(a)는 700℃에서 PAN 및 PVA를 사용한 결과를 라만 분광법을 통해 비교한 것이다. PAN을 사용할 경우 700℃에서는 탄소 구조가 분해가 충분히 되지 않음을 알 수 있다. 도 7(b)는 PAN을 사용한 경우 탄소나노섬유 구조체의 전도도를 나타낸 것이다. PAN을 전구체로 사용한 경우 800℃ 에서 130mTorr 산소 분압을 가할 경우 PVA를 사용한 경우보다 낮은 저항을 가져 전도도가 높아진다. 전도도를 높이기 위해서는 탄소나노섬유 셸이 결정화되어야 하는데, PAN을 전구체로 사용할 경우 온도 및 산소 분압 조절로 탄소 결정화가 가능하여 탄소나노섬유 구조체의 전도도가 향상된다.

- [0058] <비교예 1>
- [0059] 상술한 실시예 1에서 CuAc 을 투입하지 않고 방사 속도를 1ml/h 로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 제조하였다.
- [0060] <실험예 1>
- [0061] 도 6에 상기 실시예 1과 비교예 1의 제조방법을 비교하여 나타내었다. 비교예 1의 경우 탄소 결정화 필요한 온도인 1000℃보다 낮은 800℃에서 탄소나노섬유가 형성되기 때문에 비정질(amorphous)의 탄소가 형성되어 낮은 전도도를 가진다. 실시예 1의 경우 산소 분압을 조절하는 방식으로 열처리할 수 있어 낮은 온도 조건에서도 높은 전도도를 가지는 탄소나노섬유가 형성될 수 있다.
- [0062] <실험예 2>
- [0063] 도 8은 상기 실시예 1에 따라 탄소나노섬유 구조체 제조시 산소 분압과 온도에 따른 전기전도도를 비교한 것이다. 열처리(calcination) 온도가 800℃에서 산소 분압이 0.15 Torr인 경우 높은 전도도를 가지는 코어-셸 탄소나노섬유 구조체가 형성될 수 있다.
- [0064] 도 9는 전기방사된 탄소나노섬유에 (a) 0.05 torr (b) 0.15 torr (c) 0.50 torr 산소 분압에서 800℃ 열처리할 경우 생성되는 구조체를 나타낸 것이다. 0.15 torr 산소 분압일 경우 Cu 가 환원되어 코어-셸 구조가 잘 형성됨을 알 수 있다.
- [0065] <실험예 3> 도 10, 도 11 CuNP on core/shell CNF
- [0066] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 형성된 코어-셸 탄소나노섬유 구조체 표면에 입자가 형성되는 조건을 관찰하기 위해 Pd 전구체 없이 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 구리 전구체를 0.05M 농도로 에탄올에 용해하였다. 구리 전구체 용액을 상기 실시예 1 및 비교예 1에 의해 제조된 탄소나노튜브에 $120 \mu\text{l}/\text{cm}^2$ 로 웨팅(wetting)하고, 대기 중에서 5시간 건조하였다. 시편을 고정시키고 전극을 연결하여 펄스 생성기를 사용하여 펄스를 가하였다.
- [0067] 도 10은 (a) 실시예 1 및 (b) 비교예 1의 탄소나노섬유 구조체에 각각 전기 충격을 가한 결과를 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 이때 펄스 시간을 50ms 로 고정하고 5V 내지 30V 전압으로 전기 충격을 주었다. 그 결과, 실시예 1에 따른 탄소나노섬유 표면에는 9W 이상, 비교예 1에 따른 탄소나노섬유의 경우 17 W 이상 전기 충격을 가할 때 금속 입자가 잘 형성되었다.
- [0068] 도 11은 (a) 실시예 1 및 (b) 비교예 1의 탄소나노섬유 구조체에 각각 전기 충격을 가한 결과를 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 이때, 전압을 일정하게 고정하고 시간을 100 ms, 200 ms, 500 ms, 1 s로 조절하였다. 그 결과, 100 ms 내지 500 ms 조건에서 금속 입자가 잘 형성됨을 확인할 수 있었다.
- [0069] <실험예 4>
- [0070] 상기 실시예 3을 통해 제조된 촉매 구조체의 전기촉매 성능을 확인하기 위해 3 전극 셀을 제조하였다. 상기 촉매 구조체를 프리스탠딩(freestanding) 전극에 사용하고, Pt 전극을 상대전극으로, 기준전극을 SCE로 사용하였고, 전해질은 0.5 M H_2SO_4 로 하였다.
- [0071] 도 12는 상기 촉매 구조체의 안정성 시험 결과를 나타낸다. SEM 관찰 결과 촉매의 구조가 변함없이 유지되어 전기화학적 안정성을 나타낸다.
- [0072] <실험예 5>
- [0073] 상기 실험예 3에 의해 제조된 촉매의 환원 성능을 확인하기 위해 시편 40 mg을 IPA 9 mL에 5wt% 나피온(Nafion) 20 μL 를 혼합한 용액에 분산시켜 잉크를 제조한 후 이를 가스확산전극(gas diffusion electrode)에 스프레이법(air spray)으로 분사시킨 후 건조하여 특성 분석용 전극을 제조하였다.
- [0074] 제조한 가스확산전극이 장착된 전해조에 전해질로서 1M KOH 용액을 투입한 후 CO_2 전환 실험을 수행하여 CO_2 환원의 생성물인 에틸렌(C_2H_4), CO 및 H_2 의 페러데이 효율을 측정하였다. 이때 KOH 용액 및 CO_2 가 전해조로 투입되는 속도는 각각 0.85ml/min 및 20sccm이었으며, 전극에 인가되는 전압은 -1.1V 내지 -1.3V의 범위로 조절되었다.
- [0075] 도 13은 -1.1V 에서 C_2H_4 생성 효율을 나타내고, 도 14는 -1.3V에서 C_2H_4 생성 효율을 나타낸다. 페러데이 효율

은 전체 전기화학 전지에 흐른 전류 대비 특정 생성물을 생산하기 위해 소모된 전류의 비율을 의미하며, 따라서 이는 -1.3V에서 -1.1V 에 비해 C_2H_4 생성 효율이 더 높다는 것을 의미한다. 도 14에서, C_2H_4 24%, H_2 42% 가 60 분 이후에 형성된 것을 알 수 있다.

[0076] <실험예 6>

[0077] 상기 실시예 1에서 형성된 탄소나노섬유에 $Cu(NO_3)_2$, $Pd(CH_3COO)$ 를 포함하는 전구체 용액 0.05M을 웨팅(wetting)하고, 5시간 동안 공기중에서 건조시켰다. 그 후 500 ms 동안 펄스 충격을 가하여 탄소나노섬유 표면에 이중금속 입자를 형성하였다.

[0078] 도 15는 상기 실험예 3에서와 같이 (a) Pd 전구체를 포함하지 않은 경우 및 (b) Cu 60%, Pd 40% 를 몰비로 포함하는 경우 각각의 전구체 용액을 비교한 것이다. 도 16은 Cu 전구체 및 Pd 전구체를 60:40 몰비로 포함하는 전구체를 사용한 경우 탄소나노섬유 표면에 이중금속 입자가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0079] <실험예 7>

[0080] 상기 실시예 1에서 CuAc 대신에 Cu nitrate를 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다. 도 17(a)는 Cu nitrate를 사용한 경우 질소 농도가 12.7% 증가한 것을 나타내고, 도 17(b)는 Cu nitrate를 사용한 경우 CuAc의 경우보다 전기전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0081] <실험예 8>

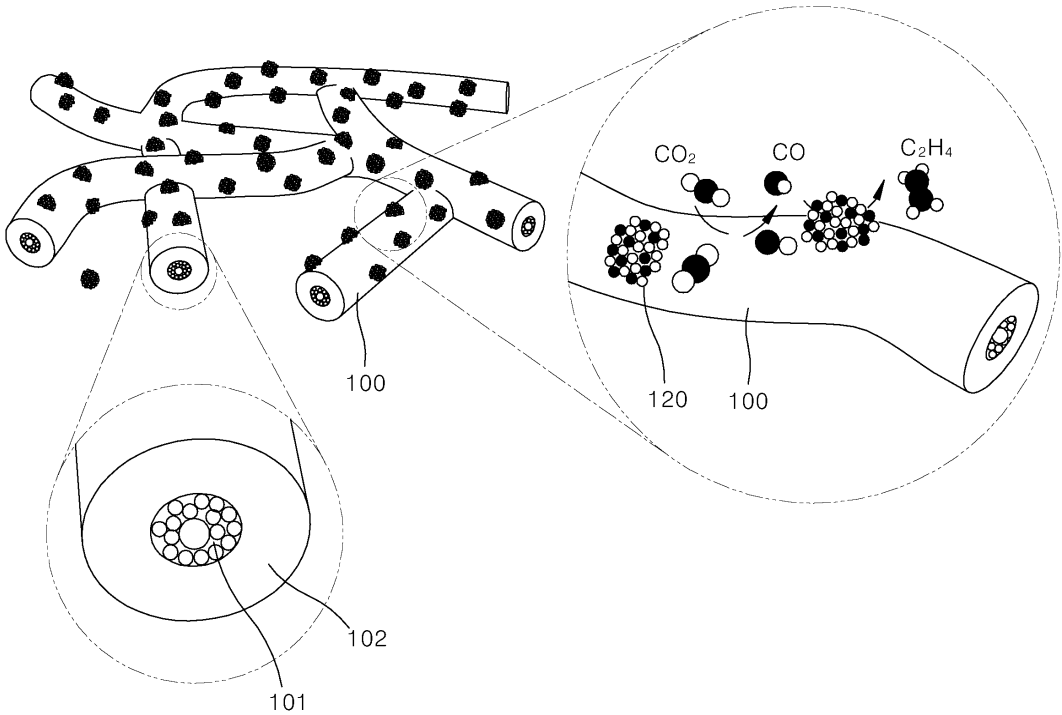
[0082] 상기 실험예 6에서 형성된 촉매 구조체에 급냉(quenching) 후 에이징(aging)하여 이중금속 촉매입자 배열을 관찰하였다. 도 18은 급냉(quenching) 후 에이징(aging)에 의해 Cu-Pd 입자 배열이 각각의 상으로 정렬(ordered)됨을 나타낸다. 이는 전기 충격 열처리를 통해 탄소나노섬유 구조체 표면에 형성되는 입자 조성 및 배열을 제어할 수 있음을 보여준다.

[0083] 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.

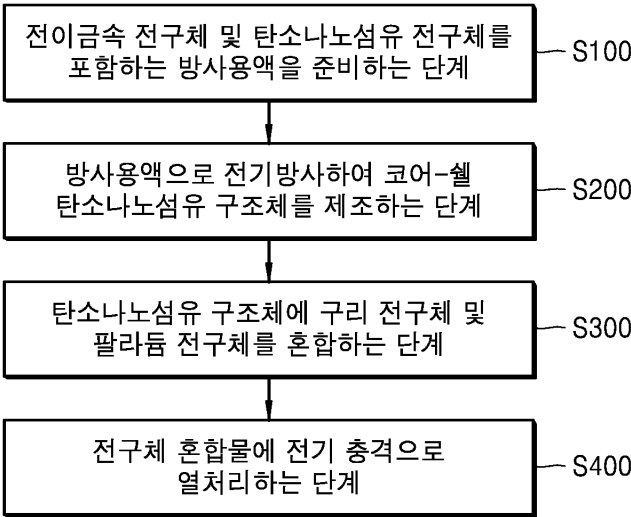
도면

도면1

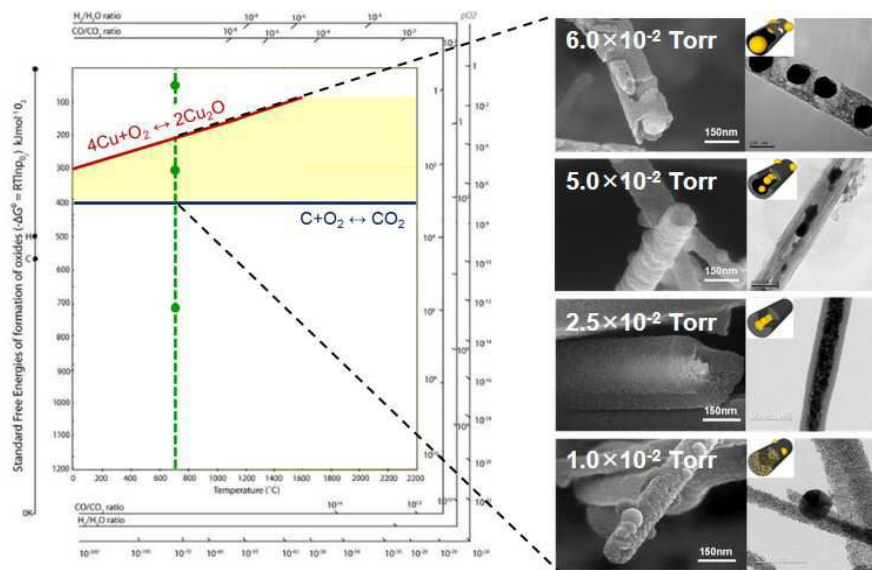
10



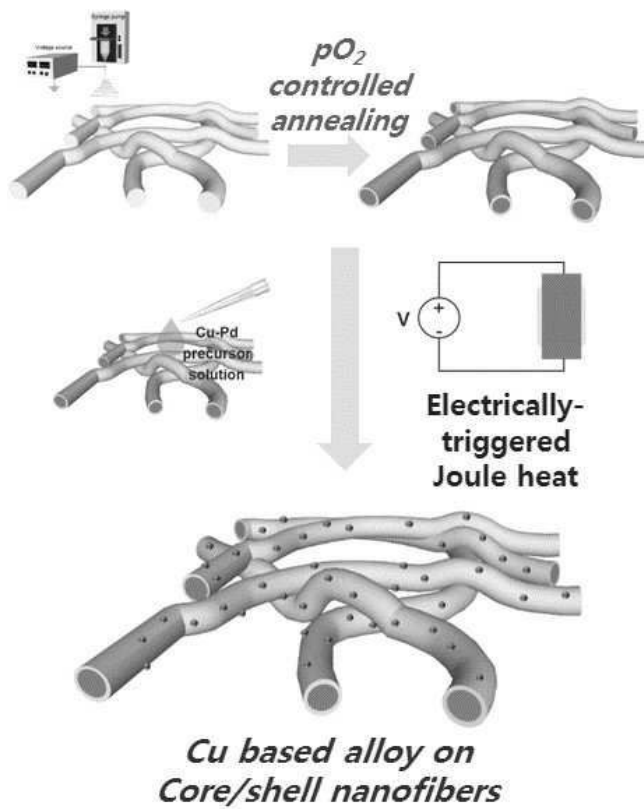
도면2



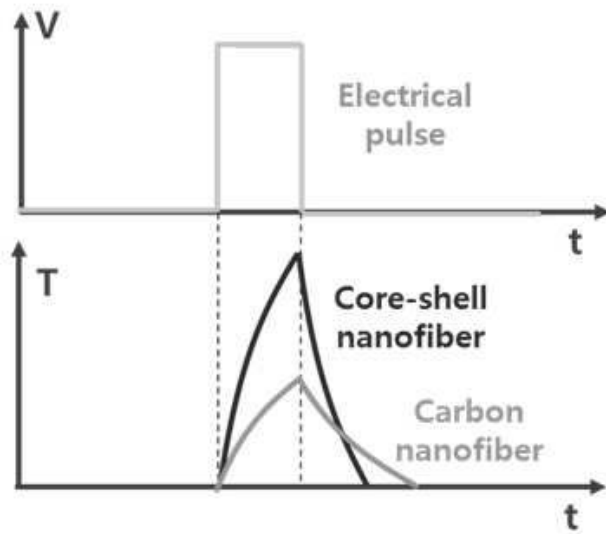
도면3



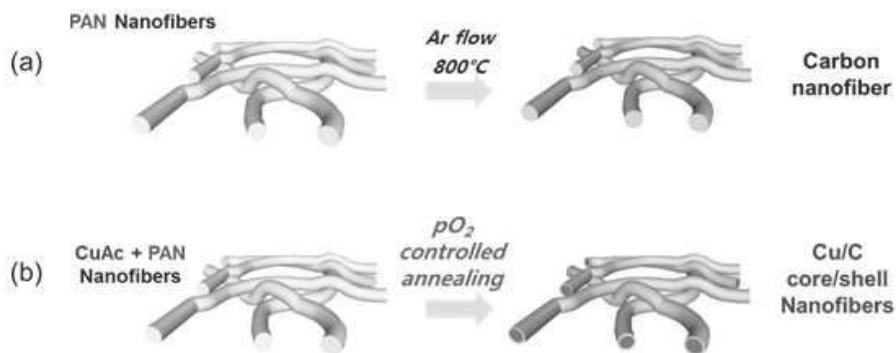
도면4



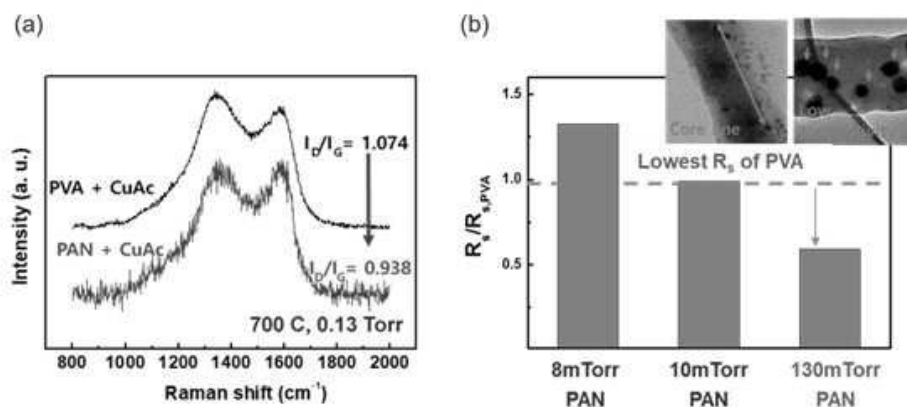
도면5



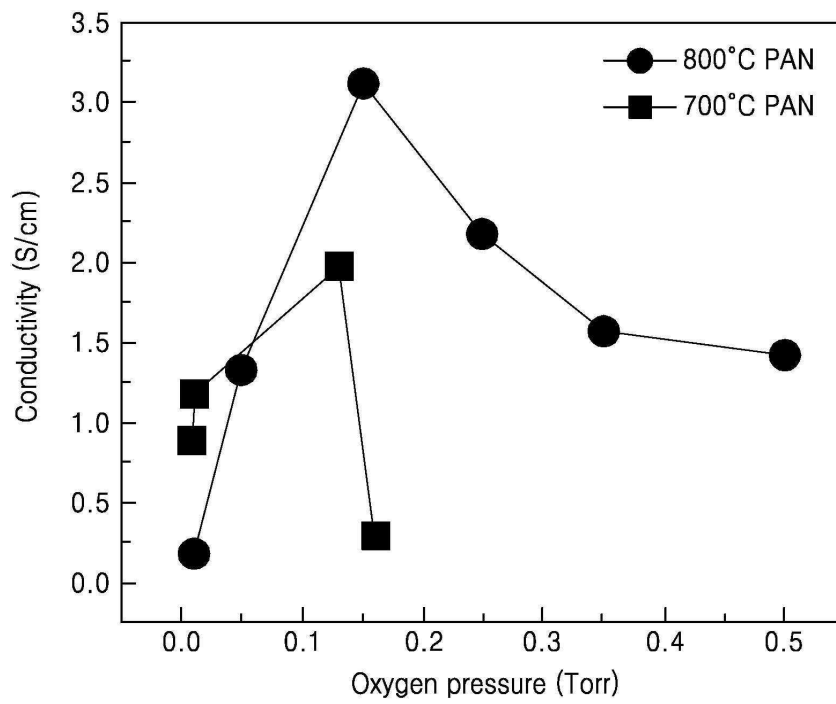
도면6



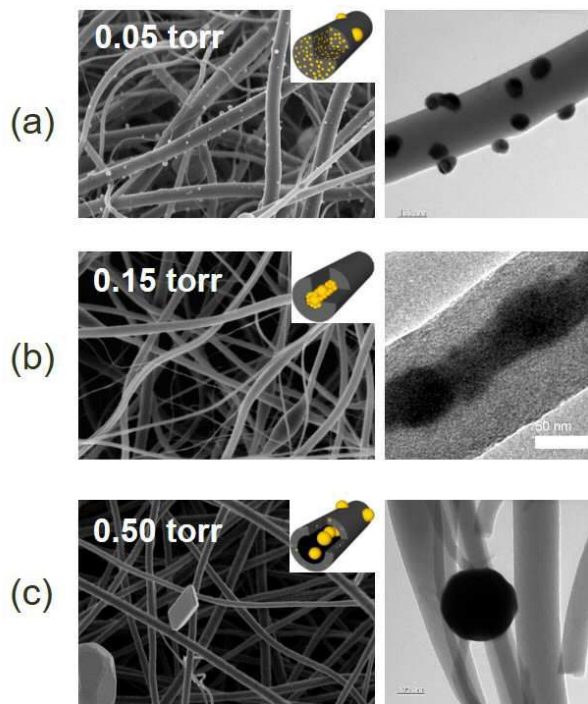
도면7



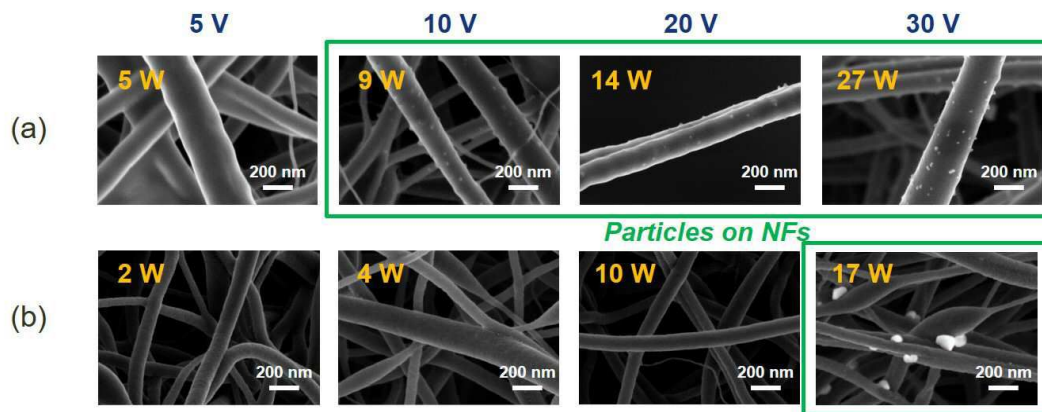
도면8



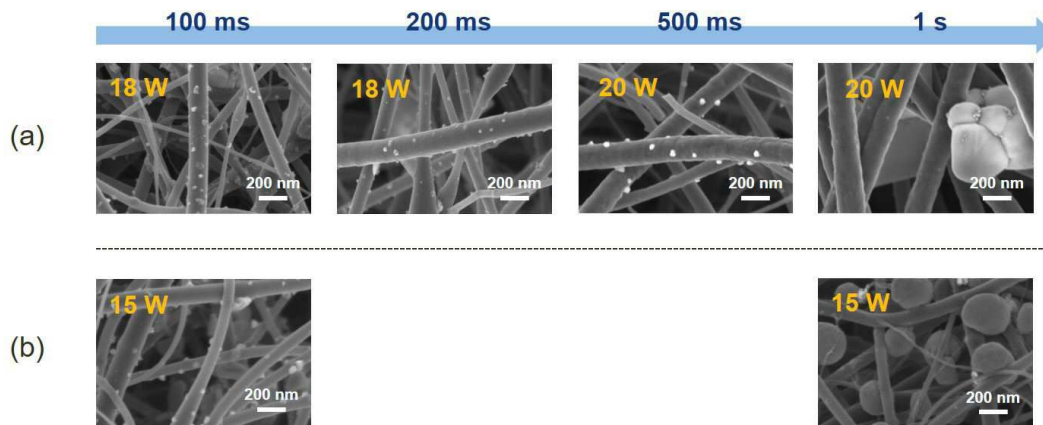
도면9



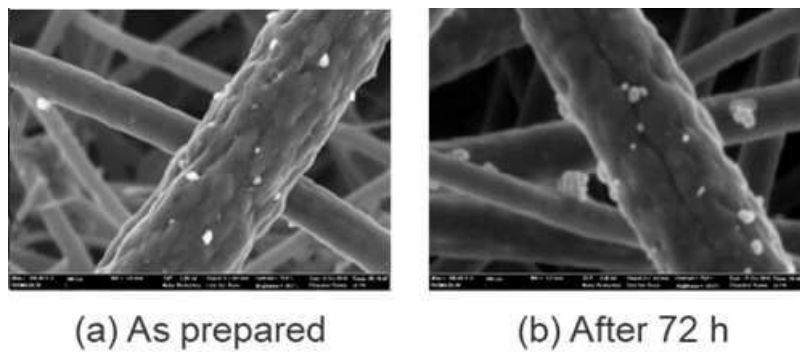
도면10



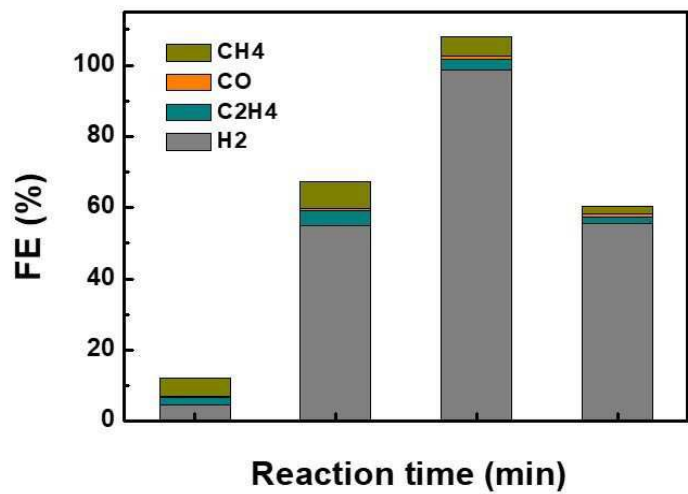
도면11



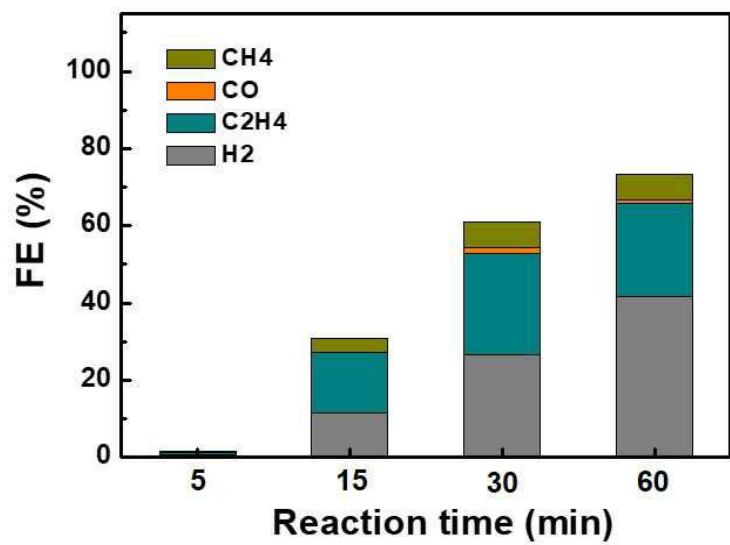
도면12



도면13



도면14



도면15

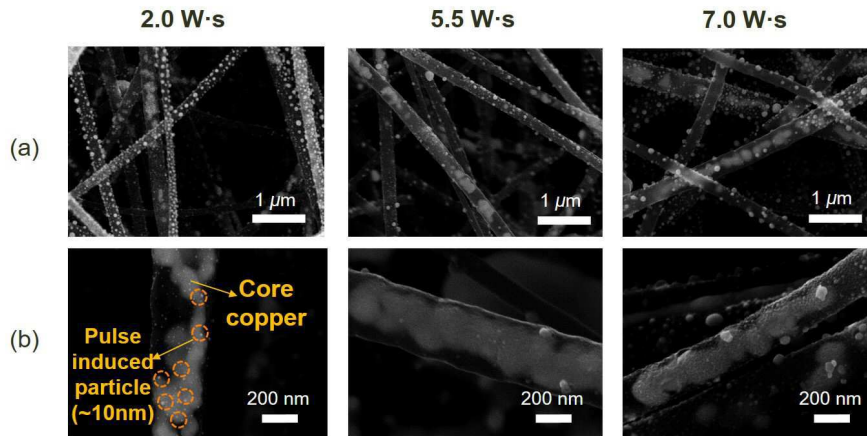


(a) Cu 100%

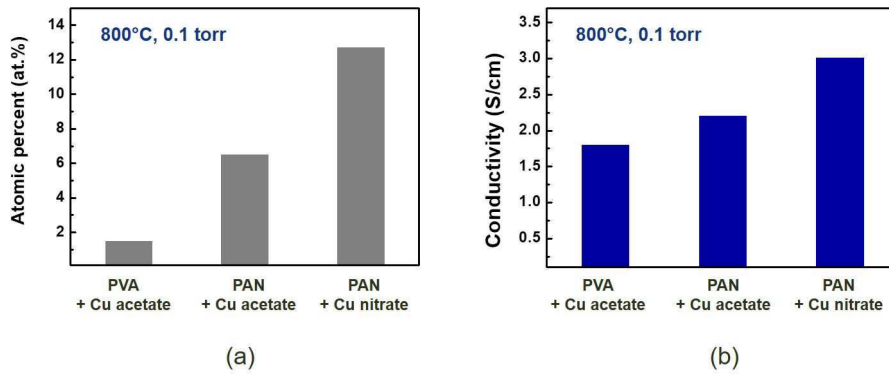


(b) Cu 60%, Pd 40%

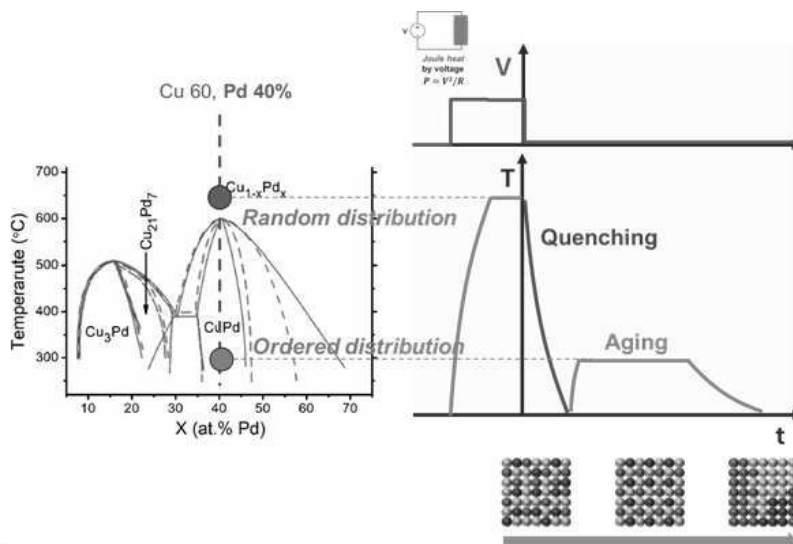
도면16



도면17



도면18



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체를 제조하는 방법으로서,

a) 전이금속 전구체 및 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액, 혹은 전이금속 전구체, 탄소나노섬유 전구체 및 질소 전구체를 포함하는 방사용액 중 어느 하나를 전기방사한 후, 0.1 내지 0.2 torr 산소 분압에서 750 내지 850 °C 의 온도로 열처리하여 코어-셸 탄소나노섬유 구조체를 제조하는 단계;

b) 상기 탄소나노섬유 구조체에 구리(Cu) 전구체 및 팔라듐(Pd) 전구체를 혼합하는 단계; 및

c) 상기 혼합물에 전기 충격을 통해 열처리 하는 단계;를 포함하고,

상기 열처리로 코어-셸 탄소나노섬유 구조체 표면에만 Cu-Pd 이중금속 입자가 형성되는,

전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체의 제조방법.

【변경후】

전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체를 제조하는 방법으로서,

a) 전이금속 전구체 및 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액, 혹은 전이금속 전구체, 탄소나노섬유 전구체 및 질소 전구체를 포함하는 방사용액 중 어느 하나를 전기방사한 후, 0.1 내지 0.2 torr 산소 분압에서 750 내지 850 °C 의 온도로 열처리하여 코어-셸 탄소나노섬유 구조체를 제조하는 단계;

b) 상기 탄소나노섬유 구조체에 구리(Cu) 전구체 및 팔라듐(Pd) 전구체를 혼합하는 단계; 및

c) b)단계의 혼합물에 전기 충격을 통해 열처리 하는 단계;를 포함하고,

상기 열처리로 코어-셸 탄소나노섬유 구조체 표면에만 Cu-Pd 이중금속 입자가 형성되는,

전기화학적 CO₂ 환원용 이중금속 촉매 구조체의 제조방법.