



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월16일

(11) 등록번호 10-2241128

(24) 등록일자 2021년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/08 (2006.01) B01J 23/72 (2006.01)

B01J 35/06 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/04 (2006.01) B01J 37/34 (2006.01)

C25B 3/25 (2021.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/08 (2013.01)

B01J 23/72 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0169043

(22) 출원일자 2019년12월17일

심사청구일자 2019년12월17일

(56) 선행기술조사문헌

KR101571446 B1

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 7 항

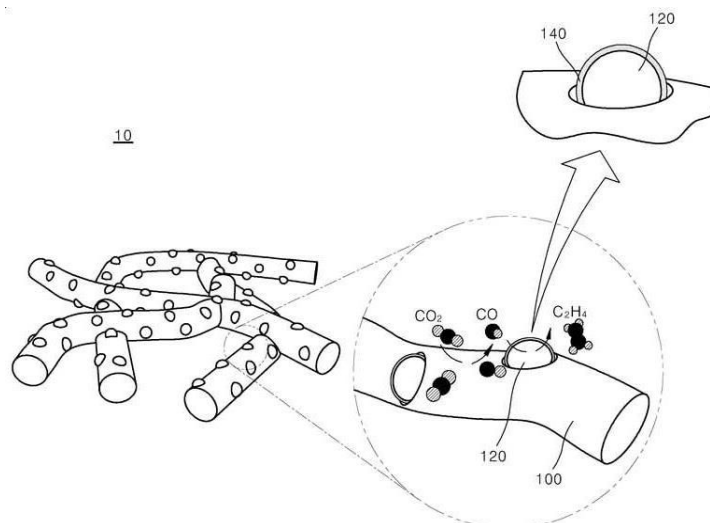
심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 이중원소로 도핑된 구리 기반 이산화탄소 환원용 촉매 구조체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 관점에 따르면, 전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체의 제조 방법이 제공된다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제조 방법은, Cu 전구체 및 질소가 함유된 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액을 전기방사하여 탄소나노섬유 전구체를 제조하는 단계; 상기 탄소나노섬유 전구체를 열처리하여 Cu 나노입자를 함유하는 질소 도핑된 탄소나노섬유를 제조하는 단계; 및 상기 Cu 나노입자를 함유하는 질소 도핑된 탄소나노섬유에 이중원소 화합물을 혼합하여 급속열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 급속열처리를 통해 Cu 나노입자 표면에 이중원소가 기체 상태로 도핑된다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 35/06 (2013.01)
B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 37/0215 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/342 (2013.01)
C25B 3/25 (2021.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR101598902 B1
 KR101605155 B1
 KR1020120095423 A
 KR1020140120600 A
 KR1020190100040 A
 KR102159239 B1

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 구조체를 제조하는 방법으로서,

Cu 전구체 및 질소가 함유된 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액을 전기방사하여 질소 도핑된 탄소나노섬유 전구체를 제조하는 단계;

상기 질소 도핑된 탄소나노섬유 전구체를 열처리하여 Cu 나노입자를 함유하는 질소 도핑된 탄소나노섬유를 제조하는 단계; 및

상기 Cu 나노입자를 함유하는 질소 도핑된 탄소나노섬유에 이중원소 화합물을 혼합하여 금속열처리하는 단계;를 포함하고,

상기 금속열처리를 통해 Cu 나노입자 표면에 이중원소가 기체 상태로 도핑되는,

전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 이중원소 화합물은,

산소(O)를 제외한 13 내지 17족인 p-블록 원소를 포함하는,

전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 p-블록 원소는,

붕소(B), 인(P), 염소(Cl) 및 불소(F)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는,

전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 Cu 나노입자 표면에 이중원소가 도핑됨에 따라 Cu(I)이온이 형성되는,

전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속열처리는,

불활성가스 분위기에서 수행되는,

전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 Cu 전구체는 Copper acetate, Copper nitrate 및 Copper chloride 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는,

전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 질소가 함유된 탄소나노섬유 전구체는 Polyvinylpyrrolidone (PVP), polyaniline(PANi), polypyrrole (Ppy), cyanamide 및 polybenzimidazole(PBI)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는,

전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이종(異種)원소로 도핑된 구리 기반 CO₂ 환원용 촉매 구조체 및 그 제조방법에 대한 것으로서, 보다 상세하게는 탄소나노섬유를 기지(matrix)로 하고 상기 기지에 이종 원소로 도핑된 구리 나노입자가 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 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. 그 중, 구리(Cu) 기반 촉매는 에틸렌과 같은 C2 이상의 탄소화합물로의 전환을 위한 매우 선택적이고 고효율의 촉매로 잘 알려져 있다. 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.

[0003] 에틸렌의 생성 메커니즘에서 속도 결정 단계는 탄소간 커플링되는 과정으로 이를 촉진시키는 것이 중요하다. 선행 연구를 통해 구리의 산화수를 제어하는 것이 이 에너지장벽을 낮출 수 있다고 알려져 있으며, Cu⁺ 이온과 금속성 구리(Cu)가 혼합되어 있는 표면 상태가 최적이다. 지금까지는 산소를 이용하여 구리의 산화수를 조절하였으나, 산소는 환원반응에 취약하기 때문에 안정성에 문제가 있었다. 이에 따라 산소가 아닌 다른 원소들 중 환원조건에서 안정적으로 존재할 수 있는 원소를 규명하고, 그를 통해 구리의 산화수를 적절히 조절하는 방법의

개발이 필요한 상황이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 CO₂를 C2 이상의 탄화수소 화합물로 전환시 전환율을 높을 수 있는 전기화학적 촉매 구조체의 제공을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 관점에 따르면, 전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체의 제조 방법이 제공된다.

[0006] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제조 방법은, Cu 전구체 및 질소가 함유된 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액을 전기방사하여 질소 도핑된 탄소나노섬유 전구체를 제조하는 단계; 상기 탄소나노섬유 전구체를 열처리하여 Cu 나노입자를 함유하는 질소 도핑된 탄소나노섬유를 제조하는 단계; 및 상기 Cu 나노입자를 함유하는 질소 도핑된 탄소나노섬유에 이중원소 화합물을 혼합하여 급속열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 급속열처리를 통해 Cu 나노입자 표면에 이중원소가 기체 상태로 도핑된다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 이중원소 화합물은 산소(O)를 제외한 13 내지 17족인 p-블록 원소일 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 p-블록 원소는 붕소(B), 인(P), 염소(Cl) 및 불소(F)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 Cu 나노입자 표면에 p-블록 원소가 도핑됨에 따라 Cu(I)이온이 형성될 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 급속열처리는 불활성가스 분위기에서 수행될 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 Cu 전구체는 Copper acetate, Copper nitrate 및 Copper chloride 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 질소를 포함하는 탄소나노섬유 전구체는 Polyvinylpyrrolidone (PVP), polyaniline(PANi), polypyrrole (Ppy), cyanamide 및 polybenzimidazole(PBI) 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 관점에 의하면, 전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체가 제공된다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전기화학적 CO₂ 환원용 촉매 구조체는, 질소가 도핑된 탄소나노섬유; 상기 탄소나노섬유 상에 분포하는 Cu 나노입자; 및 상기 Cu 나노입자 표면에 도핑된 이중원소;를 포함한다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 이중원소 화합물은 산소(O)를 제외한 13 내지 17족인 p-블록 원소일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 p-블록 원소는 붕소(B), 인(P), 염소(Cl) 및 불소(F)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소나노섬유의 직경은 약 100 nm 내지 200 nm 범위를 가지는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 Cu 입자는 10nm 내지 40nm 범위의 크기를 가질 수 있다.

발명의 효과

[0019] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 기술 사상을 따른 CO₂ 환원용 촉매에 의하면, p-block 원소를 급속열처리를 통해 기체상태로 구리 나노입자에 도입함으로써 구리의 산화수를 적절히 제어하고 에틸렌 생성의 선택도가 향상될 수 있다. 또한, 다공성 구조를 가져 이산화탄소의 확산이 용이하며, 기체확산전극에 적용가능하여 높은

전류밀도를 얻을 수 있다.

[0020] 그러나 이러한 과정은 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예를 따르는 촉매 구조체의 구조이다.

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

도 3은 본 발명의 일 실시예를 따르는 촉매 구조체에서 이산화탄소가 환원되는 과정을 개념적으로 제시한 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예의 XRD 결과이다.

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예의 XPS 스펙트럼이다.

도 6은 본 발명의 실시예의 미세구조를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과이다.

도 7은 본 발명의 실시예의 EDS 원소 분석 결과이다.

도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예의 생성물질에 따른 파라데이 효율 및 전류밀도를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 실시예의 촉매 안정성 및 구조를 관찰한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 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.

[0023] 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.

[0024] 도 1에는 본 발명의 일 실시예를 따르는 촉매 구조체(10)가 나타나 있다.

[0025] 도 1을 참조하면, 촉매 구조체(10)는 탄소나노섬유(100)를 기지로 하고, 상기 기지(100)에 Cu 나노입자(120)가 분포되어 있는 구조로 이루어진다. 탄소나노섬유(100)는 급속열처리(rapid thermal annealing:RTA)를 수행하는 동안 촉매 구조가 변형되는 것을 막을 수 있다. 질소가 탄소 소재에 도핑될 경우, 그 자체로 이산화탄소 환원 반응을 통해 일산화탄소를 생성할 수 있는데 이는 Cu 나노입자(120) 주변의 일산화탄소 농도를 높임으로써 C2 이상 산물의 형성을 촉진한다.

[0026] 한편, Cu 나노입자(120)는 CO₂가 환원되어 C2 이상의 탄화수소 화합물로 생성되는 반응의 촉매 역할을 수행한다. Cu 나노입자(120)의 표면에는 출발물질인 CO₂로부터 생성된 중간 생성물인 CO가 흡착될 수 있으며, 흡착된 CO들 간에는 이합체화(dimerization)가 일어나면서 C2 이상의 탄화수소 화합물이 형성될 수 있다. Cu 나노입자(120)가 탄소나노섬유(100)와 강하게 결합하면서 열에 의한 변형을 막을 뿐 아니라 기체가 발생하는 이산화탄소 환원 반응 환경에서의 변형을 막아 촉매의 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

[0027] 이종원소(140)는 급속열처리(RTA)를 통해 기체상태로 Cu 나노입자(120) 표면에 도핑된다. 급속열처리를 통해 Cu 나노입자(120) 표면의 전자 구조가 변형되면 Cu 나노입자(120) 표면에 CO가 더 잘 흡착되어 C2 이상 산물의 선택성이 높아진다. 이종원소(140)는 CO₂를 C2 이상 탄화수소 화합물로 환원시키는 반응의 활성화 에너지를 낮추는 촉매역할을 수행하게 된다.

[0028] 도 2는 본 발명의 일 실시예를 따르는 탄소나노섬유 복합체의 제조 방법을 단계별로 도시한 순서도이다.

- [0029] 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), 상기 탄소나노섬유 전구체를 소정의 온도 및 산소 분압 범위에서 열처리하는 단계(S300) 및 이중원소 화합물을 혼합하여 급속열처리하는 단계(S400)를 포함한다.
- [0030] 방사용액을 제조하는 단계(S100)에서, Cu 전구체는 Cu 원자에 작용기가 결합된 화합물로서, 예를 들어 Copper acetate, Copper nitrate, Copper chloride 등을 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 탄소나노섬유 전구체는 열처리 과정을 통해 탄화되는 물질로서 탄소 화합물을 포함한다. 또한 본 발명의 탄소나노섬유 전구체는 도핑원소인 질소를 포함할 수 있다. 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.
- [0032] Cu 전구체 물질 및 탄소나노섬유 전구체를 용매, 예를 들어 DMF에 용해한 후 교반하여 전기방사용 방사용액을 제조한다.
- [0033] 변형된 예로서, 질소를 포함하는 탄소나노섬유 전구체 대신에, 탄소나노섬유 전구체와 질소 전구체를 별도로 첨가하여 방사용액을 제조하는 것도 가능하다.
- [0034] 다음으로, 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.
- [0035] 다음으로, 제조한 탄소나노섬유 전구체를 분위기 제어가 가능한 가열로에 투입한 후 열처리(calcination)를 수행한다(S300). 이때 열처리는 가열로 내부의 산소 분압 및 온도를 적절히 제어하여 열역학적으로 Cu산화물이 Cu로 환원되는 산소 분압 및 온도 조건에서 수행된다.
- [0036] 이렇게 제작된 Cu 나노입자/질소 도핑된 탄소나노섬유에 2차 급속 열처리를 통해 기체상태로 이중원소를 도핑한다(S400). 급속 열처리(RTA)의 경우 고속으로 상온에서 수백도까지 온도를 올릴 수 있어 열처리 시간이 짧기 때문에 이중원소 도핑시 촉매 구조가 변형되는 것을 최소화할 수 있다. 이때, 상기 급속 열처리는 Cu 나노입자의 산화를 방지하기 위해 불활성가스 분위기에서 수행될 수 있다. Cu 나노입자 표면에 이중(異種)원소가 도핑됨에 따라 Cu의 산화수가 증가하여 Cu(Ⅰ)이온이 형성되고, Cu(Ⅰ)이온은 에틸렌 생성의 활성점으로 작용할 수 있다. 본 발명의 실시예에 따르면, 이중원소를 기체상태로 도핑하는 과정에서 구리의 산화수를 적절히 제어할 수 있고, CO₂를 C₂ 이상 탄화수소 화합물로 환원시키는 반응의 에너지 장벽을 낮출 수 있다. 상기 이중 원소는 산소(O)를 제외한 13 내지 17족인 p-블록 원소일 수 있다. 예를 들어, 이중원소 화합물은 붕소(B), 인(P), 염소(Cl) 및 불소(F)를 포함하는 화합물로서, Boric acid(H₃BO₃), Red phosphorus(P), Magnesium chloride(MgCl₂) 및 Ammonium fluoride(NH₃F)를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 열처리를 완료하게 되면, 촉매 구조체는 Cu 나노입자 및 그 주변을 이중 원소가 기체상태로 둘러싸는 구조를 가지는 탄소나노섬유 복합체를 형성하게 된다.
- [0037] 도 3은 본 발명의 일 실시예를 따라 붕소가 도핑된 촉매 구조체에서 발생하는 이산화탄소 환원반응을 나타낸 것이다.
- [0038] 도 3에 도시된 바와 같이, 출발물질인 CO₂는 질소 도핑된 탄소나노섬유(N doped CNF)에 의해 CO로 환원되며, 생성된 CO는 주변에 위치한 이중원소 도핑/Cu 나노입자(Cu(B))에 의해 C₂ 이상의 탄화수소 생성물로 전환되는 연속적인 반응이 일어날 수 있다. Cu(Ⅰ)이온은 중간 생성물인 CO 결합 에너지를 높인다. Cu 나노입자의 주변에는 CO 농도가 증가하고 CO는 Cu 나노입자로 공급된다. 이중원소 도핑된 Cu 나노입자 표면에 흡착된 CO들 간에는 이합체화(dimerization)가 일어나면서 C₂ 이상의 탄화수소 화합물, 예를 들어 C₂H₆, C₂H₅OH, 및 C₂H₄ 등으로 전환되게 된다. 이러한 일련의 반응은 연속적으로 일어날 수 있으며, 이에 따라 이중 원소로 도핑된 Cu 나노입자에 의한 탄화수소 화합물의 생성률은 크게 증가되는 효과를 얻을 수 있다.
- [0039] 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.

- [0040] <실시예>
- [0041] N,N-Dimethylformamide (DMF) 용매에 Polyacrylonitrile (PAN) 및 Copper acetate tetrahydrate 를 첨가하고 교반하여 전기방사용 용액을 제조하였다. 이때 Copper acetate tetrahydrate 의 함량은 용액 전체에 대해 50wt% 가 되도록 하였다. 교반이 완료된 후 전기방사를 진행하여 탄소나노섬유 전구체를 제조하였다. 전기방사 조건으로, 전압은 15 kV, 분사 속도는 0.5 ml/h, 바늘과 콜렉터 사이의 거리는 15 cm로 하였으며, 온도와 습도는 25 ℃, 10%이하로 유지하였다. 알루미늄 호일 위에 용액 약 20 ml 정도를 전기방사 한 후, 호일에서 떼어내어 가열로 내에서 열처리를 진행하였다. 열처리는 Turbomolecular pump를 통해 10^{-6} Torr 이하로 진공을 잡은 다음 가열로 내 산소 분압(pO_2)을 50mTorr로 제어하면서 800℃에서 5시간 동안 선택적 산화 열처리를 수행하였다.
- [0042] 이렇게 제작된 구리 나노입자/질소 도핑된 탄소나노섬유에 2차 급속 열처리를 통해 기체상태로 이중 원소를 도핑하였다. 급속 열처리 온도는 도핑할 물질의 끓는 점을 고려하여 500 ℃로, 시간은 180초로 고정하였다. 붕소, 인, 염소, 불소 네 가지 원소를 도핑하기 위해 Boric acid(H_3BO_3), Red phosphorus (P), Magnesium chloride ($MgCl_2$), Ammonium fluoride (NH_4F)를 원재료로 사용하였다. 각 도핑 물질과 제작된 구리나노입자/질소 도핑된 탄소나노섬유 복합체를 급속열처리기 챔버에 같이 넣어준 다음 Ar기체가 200SCCM 유량으로 흐르는 조건에서 도핑을 진행하였다.
- [0043] <비교예>
- [0044] 상술한 실시예에서 2차 급속 열처리를 수행하지 않은 Cu 나노입자/질소 도핑된 탄소나노섬유를 비교예로 준비하였다.
- [0045] <실험예>
- [0046] 촉매 특성을 확인하기 위하여 제조된 실시예 및 비교예의 시편 40 mg을 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 $0.3mg/cm^2$ 만큼 분사시킨 후 건조하여 특성 분석용 전극을 제조하였다.
- [0047] 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 페리데이 효율을 측정하였다. 이때 KOH 용액 및 CO_2 가 전해조로 투입되는 속도는 각각 0.85ml/min 및 50sccm이었으며, 전극에 인가되는 전압은 -1.2V 내지 2.8V의 범위로 조절되었다. 10~400mA/ cm^2 의 정전류를 가해주면서 반응을 진행한 다음 gas chromatography를 이용해 반응기체를 분석하였다.
- [0048] 도 4에는 상기 실시예 및 비교예의 XRD 결과가 나타나 있다. 이를 참조하면, 이중원소를 도핑하기 전/후 모두 순수 구리 상만 확인되며 다른 구리 기반 화합물이나 산화물의 존재는 확인되지 않는다. 이는 기체 상태 도핑이 X-ray penetration 깊이보다 얇은 표면에만 진행되었다는 것을 의미하며 다른 상 변화는 유발하지 않은 것이다.
- [0049] 도 5는 상기 실시예 및 비교예의 XPS 분석결과가 나타나 있다. 구리나노입자 표면의 산화수 변화를 관찰하면, 도핑을 진행하지 않은 경우에는 Cu^0 에 해당하는 피크가 매우 크게 나타나지만 도핑 후에는 그 피크 크기가 매우 감소하며 Cu^+ 에 해당하는 피크가 커지는 것을 확인할 수 있다. 이는 이중원소가 구리나노입자의 표면에 존재하면서 구리의 산화수를 증가시킨 것이다.
- [0050] 도 6은 실시예의 TEM 사진이다. 촉매 구조체의 미세구조를 확인해보면 이중원소 도핑 전/후 모두 구리나노입자가 탄소나노섬유에 포함되어있는 구조를 갖는다. 탄소나노섬유가 지지체 역할을 함으로써 구리나노입자의 변형을 막아 촉매구조체 구조가 유지된 것이다. 그리고 가장 외곽에 존재하는 구리 나노입자에서도 표면에 얇은 탄소 껍질이 존재하는 것을 확인할 수 있는데 이는 전기 방사한 탄소나노섬유를 열처리하는 과정에서 구리 입자가 탄소를 용해하고 있다가 석출하면서 탄소가 성장한 것으로 보인다. 이렇게 형성된 수 nm의 탄소 껍질은 구리 입자와 지지체의 결합력을 더욱 향상시키는 역할을 한다.
- [0051] 도 7에는 본 발명의 실시예의 EDS(Energy dispersive spectroscopy) 매핑 결과가 나타나 있다. 도 7을 참조하면, 질소 전구체에 존재하는 질소가 열처리 이후 탄소에 도핑되어 골고루 분포하고 있는 것을 확인할 수 있으며, XPS를 통해 계산한 질소 도핑 농도는 대략 7%정도이다. 그리고 구리나노입자에 P, F, Cl 와 같은 p-블록 원소가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0052] 도 8은 다양한 이종원소를 도핑한 샘플 및 도핑하지 않은 구리/탄소나노섬유에 대해 전기화학적 이산화탄소 환원 촉매 성능을 분석한 결과이다. 도핑 원소에 따라 다양한 촉매 성능의 변화를 확인할 수 있다. 인을 도핑한 경우 수소발생량이 증가한 것을 확인하였으며, 불소와 붕소를 도핑한 경우 수소발생이 억제되었다. 붕소를 도핑한 경우 낮은 과전압에서 일산화탄소가 빠르게 생성되었다가 C2+ 이상 산물로 전환되는 것을 확인하였다. C2+ 이상 산물에 대한 최대 선택도가 향상되어 70% 이상의 값을 얻었다. 그리고 불소를 도핑한 경우 일산화탄소 형성이 억제되며 즉각적으로 C2+ 이상 산물로 전환되는 것을 확인하였다. 붕소에 미치지 못하는 마찬가지로 C2+ 산물에 대한 최대 선택도도 향상되었다. 그리고 과전압에 따른 전류밀도 그래프를 통해 도핑을 하지 않은 구리 나노입자/탄소나노섬유에 비해 도핑을 한 경우에서 활성도가 향상됨을 확인하였다.

[0053] 도 9는 상기 실시예에 따른 촉매 구조체에 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류를 가하면서 주기적으로 산물을 분석한 결과가 나타나 있다. p-블록 원소를 도핑한 구리나노입자/탄소나노섬유 촉매에서 C2+ 산물에 대한 선택도가 300분 이상 50% 이상으로 유지됨을 알 수 있었다. 구리나노입자가 탄소나노섬유에 강하게 고정되어 있기 때문에 촉매반응하에서 기체가 활발히 발생하더라도 변형이 없었기 때문이다. 도 9의 내부에 존재하는 TEM 이미지는 촉매 반응 이후의 구조로서 반응 전의 모습을 그대로 유지하는 것을 확인하였다. 이를 통해 본 발명의 실시예에서 개발한 촉매의 안정성을 확인할 수 있다. 300분 이후 촉매성능이 다소 저하하는 것이 확인되었으나 이는 Carbon paper 전극 자체가 소수성을 잃었기 때문이지 개발한 촉매의 물성이 변했기 때문은 아니다.

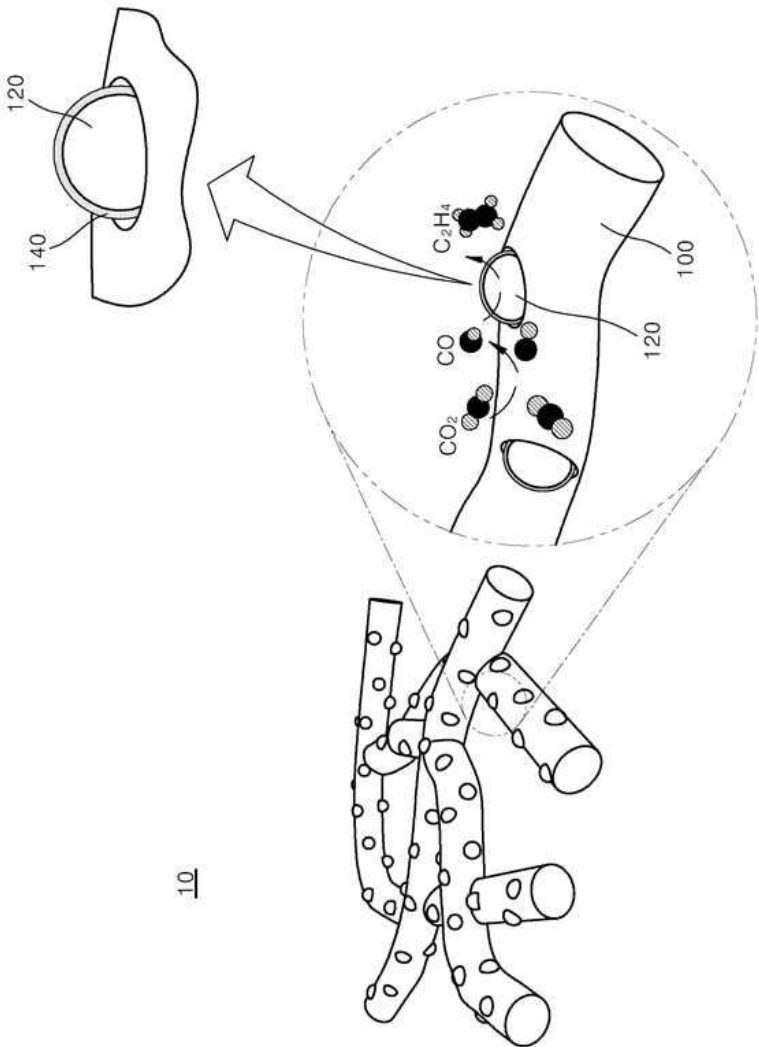
[0054] 본 발명은 상술한 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형과 변경이 가능하다. 그러한 변형예 및 변경예는 본 발명과 첨부된 청구범위의 범위 내에 속하는 것으로 보아야 한다.

부호의 설명

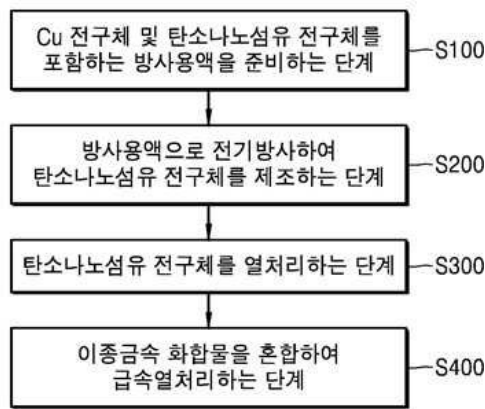
[0055] 10: 촉매 구조체
100: 탄소나노섬유
120: Cu 나노입자
140: 이종원소

도면

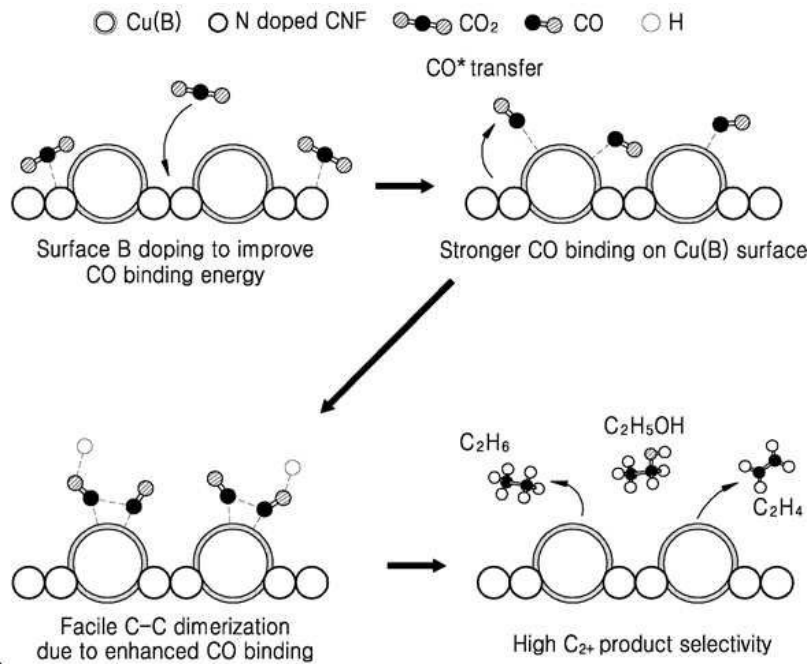
도면1



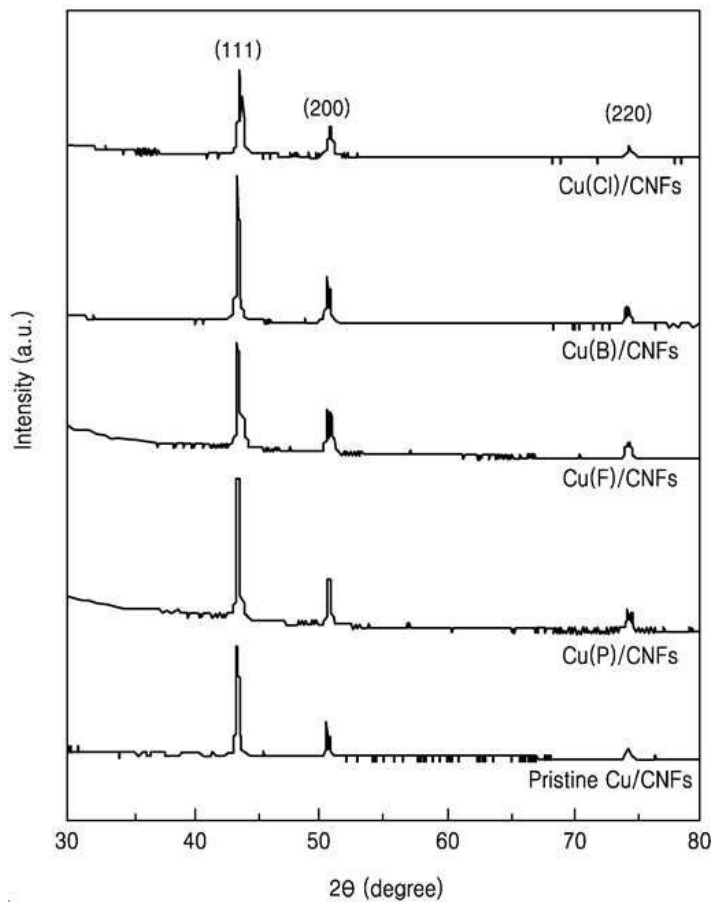
도면2



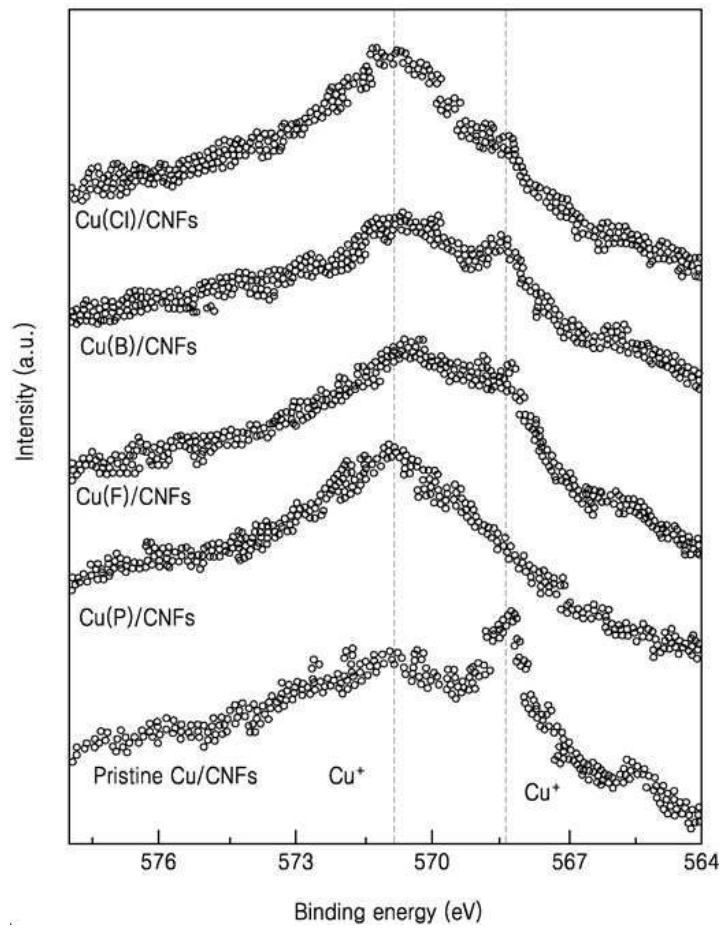
도면3



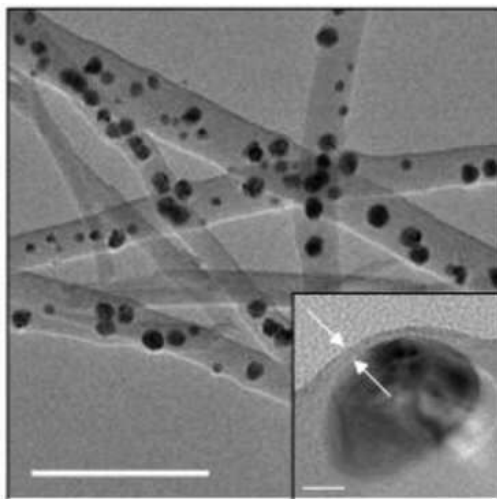
도면4



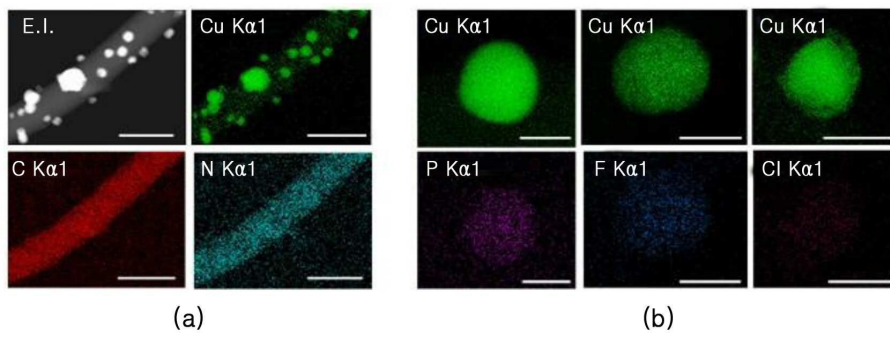
도면5



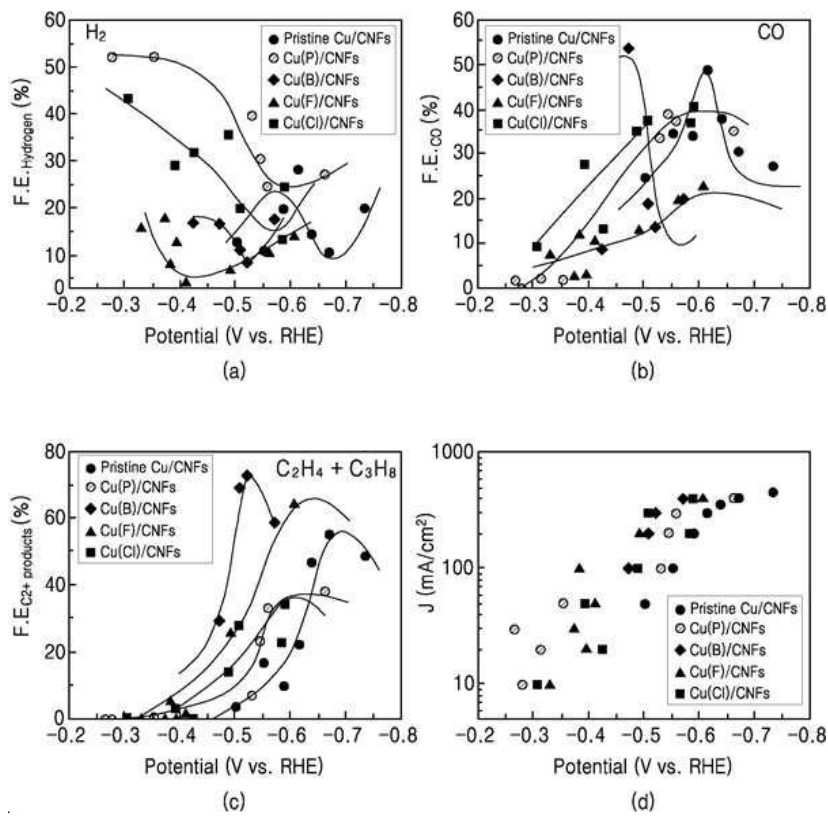
도면6



도면7



도면8



도면9

