



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월23일

(11) 등록번호 10-2445295

(24) 등록일자 2022년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 33/00 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01) B01J 37/12 (2006.01)

C25B 1/02 (2021.01) C25B 3/25 (2021.01)

(52) CPC특허분류

B01J 33/00 (2020.05)

B01J 21/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0101174

(22) 출원일자 2020년08월12일

심사청구일자 2020년08월12일

(65) 공개번호 10-2022-0020628

(43) 공개일자 2022년02월21일

(56) 선행기술조사문헌

Jae-Chan Lee 외, J. Mater. Chem. A, 8, 11632~11641 (2020.05.27.)

Adriana Mendoza-Garcia 외, ACS Appl. Nano. Mater., 2, 667~672 (2019.02.04.)

Gyutae Nam 외, ACS Nano, 9, 6493~6501 (2015.05.13.)

L. Tsetseris 외, CARBON, 67, 58~63 (2013.10.01.)

(73) 특허권자

서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

(72) 발명자

주영창

서울특별시 강남구 선릉로 120, 15동 505호

김지용

서울특별시 영등포구 당산로12길 15, 303호

(74) 대리인

이인행, 김한, 김남식

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 서대중

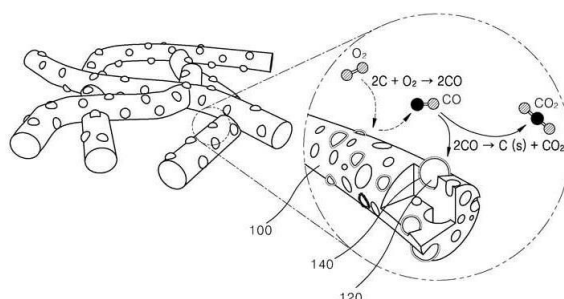
(54) 발명의 명칭 탄소 코팅된 금속나노입자 촉매 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 관점에 따르면, 전기화학적 촉매 구조체의 제조 방법이 제공된다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제조 방법은, 금속나노입자 및 탄소나노섬유 복합체를 제조하는 단계; 상기 복합체를 열처리하여 탄소를 선택적으로 산화시키는 단계; 및 상기 금속나노입자 표면에 흑연질(graphitic) 탄소 껍질을 형성하는 단계;를 포함한다.

대표도

10



(52) CPC특허분류

B01J 35/0033 (2013.01)

B01J 37/0215 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

B01J 37/12 (2013.01)

C25B 1/02 (2021.01)

C25B 3/25 (2022.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711105340
과제번호	2017M3D1A1040689
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	나노메탈러지 공정 및 계산 플랫폼 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서울대학교
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

금속나노입자 및 탄소나노섬유 복합체를 제조하는 단계;
 상기 복합체를 열처리하여 탄소를 선택적으로 산화시키는 단계; 및
 상기 금속나노입자 표면에 흑연질(graphitic) 탄소 껍질을 형성하는 단계;를 포함하며,
 상기 금속나노입자는 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe) 및 코발트(Co) 중 적어도 하나 이상 포함하는,
 전기화학적 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 복합체를 제조하는 단계는,
 금속 전구체 및 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액을 전기방사하여 수행되는,
 전기화학적 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 상기 흑연질 탄소 껍질은,
 탄소가 산화되어 생성된 일산화탄소가 금속나노입자 표면에서 분해되어 생성된 것인,
 전기화학적 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 상기 흑연질 탄소 껍질은 나노 두께로 코팅되는,
 전기화학적 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 상기 열처리는 금속은 산화되지 않고 탄소만 선택적으로 산화되는 분위기에서 수행되는,
 전기화학적 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
 상기 열처리는 산소 분압을 조절하여 수행되는,
 전기화학적 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 금속 아세테이트, 금속 질화물 및 금속 염화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는,

전기화학적 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 10

제 2 항에 있어서,

상기 탄소나노섬유 전구체는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리아닐린(polyaniline, PANi), 폴리피롤(polypyrrole, Ppy), 시안아미드(cyanamide) 및 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole, PBI)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는,

전기화학적 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

흑연질 탄소 껍질이 형성된 금속나노입자에 산소(O)를 제외한 p-블록 원소를 도핑하는 단계를 더 포함하는,

전기화학적 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 p-블록 원소는 상기 흑연질 탄소 껍질을 투과하여 금속나노입자 표면에 도핑되는,

전기화학적 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 p-블록 원소는 붕소(B), 질소(N), 인(P), 염소(Cl) 및 불소(F)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는,

전기화학적 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 14

탄소나노섬유 상에 분포하는 금속나노입자; 및

상기 금속나노입자 표면에 코팅된 흑연질 탄소 껍질;을 포함하며,

상기 금속나노입자는 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe) 및 코발트(Co) 중 적어도 하나 이상 포함하는,

이산화탄소 환원반응용 전기화학적 촉매 구조체.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 탄소나노섬유는 다공성 구조인,

이산화탄소 환원반응용 전기화학적 촉매 구조체.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

제 14 항에 있어서,
상기 금속나노입자 표면에 도핑된,
산소(O)를 제외한 13 내지 17족의 p-블록 원소를 더 포함하는,
이산화탄소 환원반응용 전기화학적 촉매 구조체.

청구항 19

제 18 항에 있어서,
상기 p-블록 원소는,
붕소(B), 질소(N), 인(P), 염소(Cl) 및 불소(F)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는,
이산화탄소 환원반응용 전기화학적 촉매 구조체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소 코팅된 금속나노입자 촉매 및 그 제조방법에 대한 것으로서, 보다 상세하게는 탄소나노섬유를 기지(matrix)로 하고 상기 기지에 탄소 껍질로 코팅된 금속나노입자가 분포하는 탄소나노섬유 복합체 촉매 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 탄소화합물의 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] 일반적인 Bulk 상태의 구리 촉매는 C₂+ product에 대한 선택도가 낮으며 이를 생산하기 위해 환원 전위를 많이 가해 주어야 하기 때문에 표면의 나노 구조화, 도핑, 반응 환경 제어 등 다양한 접근법을 통해 C₂+ product에 대한 선택도를 높이는 연구가 보고되었다. 구리 촉매의 경우, 높은 전류 밀도의 환원 전위에서 금속 입자가 뭉치거나(agglomeration) 이중 원소가 녹아 나오는(leaching) 등 표면 구조가 변하기 때문에 초기 성능은 우수하더라도 안정성이 떨어지는 문제가 있었다. 따라서 높은 전류 밀도의 반응조건에서도 표면 구조가 안정적으로 유지되는 전기화학 촉매를 개발하는 것이 필수적이다.

[0004] 한편, 니켈, 코발트, 철과 같은 촉매를 이용하여 이산화탄소를 전환시켜 합성가스인 수소와 일산화탄소를 생산할 수 있다. 이와 같은 비귀금속 촉매는 값이 상대적으로 저렴하고 반응에 대한 활성이 높지만 탄소침적이나 금속의 표면 산화로 인해 촉매의 비활성화가 일어나 반응의 장시간 운전이 어렵다는 단점을 가지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 공개특허 10-2020-0037832

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 CO₂를 C2 이상의 탄화수소 화합물 또는 합성가스로의 전환시 높은 전류 밀도의 환원 전위에서도 표면 구조가 안정적으로 유지되는 전기화학적 촉매 구조체의 제공을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 관점에 따르면, 전기화학적 촉매 구조체의 제조 방법이 제공된다.
- [0008] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 금속나노입자 및 탄소나노섬유 복합체를 제조하는 단계; 상기 복합체를 열처리하여 탄소를 선택적으로 산화시키는 단계; 및 상기 금속나노입자 표면에 흑연질(graphitic) 탄소 껍질을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0009] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 복합체를 제조하는 단계는 금속 전구체 및 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액을 전기방사하여 수행될 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 흑연질 탄소 껍질은 탄소가 산화되어 생성된 일산화탄소가 금속나노입자 표면에서 분해되어 생성된 것일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 흑연질 탄소 껍질은 나노 두께로 코팅될 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 열처리는 구리는 산화되지 않고 탄소만 선택적으로 산화되는 분위기에서 수행될 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 열처리는 산소 분압을 조절하여 수행될 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 금속나노입자는 전이금속 또는 전이금속 화합물을 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전이금속이, 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 금속 전구체는 금속 아세테이트, 금속 질화물 및 금속 염화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소나노섬유 전구체는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리아닐린(polyaniline, PANi), 폴리피롤(polypyrrole, Ppy), 시안아미드(cyanamide) 및 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole, PBI)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 흑연질 탄소 껍질이 형성된 금속나노입자에 산소(O)를 제외한 p-블록 원소를 도핑하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 p-블록 원소는 상기 흑연질 탄소 껍질을 투과하여 금속나노입자 표면에 도핑될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 p-블록 원소는 붕소(B), 질소(N), 인(P), 염소(Cl) 및 불소(F)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 관점에 따르면, 전기화학적 촉매 구조체가 제공된다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 탄소나노섬유 상에 분포하는 금속나노입자; 및 상기 금속나노입자 표면에 코팅된 흑연질 탄소 껍질;을 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소나노섬유는 다공성 구조일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 금속나노입자는 전이금속 또는 전이금속 화합물을 포함할 수 있다.

- [0025] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전이금속이, 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 금속나노입자 표면에 도핑된 산소(O)를 제외한 13 내지 17족의 p-블록 원소를 더 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 p-블록 원소는 붕소(B), 질소(N), 인(P), 염소(Cl) 및 불소(F)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 기술 사상을 따른 전기화학적 촉매에 의하면, 선택적 산화 반응을 통해 흑연질 탄소 껍질을 금속나노입자에 도입함으로써 촉매 표면 구조의 안정성을 높이는 효과가 있다.
- [0029] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예를 따르는 촉매 구조체에서 탄소 껍질이 형성되는 과정을 개념적으로 제시한 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예를 따르는 촉매 구조체에서 탄소 껍질이 형성되는 과정을 단계적으로 제시한 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예를 따르는 촉매 구조체의 제조 과정에서 온도와 압력에 따르는 이산화탄소와 일산화탄소 간의 부두아(Boudouard Reaction)에 의한 전환율을 도시한 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예를 따르는 촉매 구조체의 제조 과정에서 산소 분압에 따라 탄소 및 구리가 산화되는 구간을 도시한 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예의 미세구조 및 구성원소를 투과전자현미경(TEM) 및 전자 에너지 손실 분광법(EELS)으로 관찰한 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 이산화탄소 환원 반응에 있어서 촉매 안정성 및 구조를 관찰한 결과이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예의 촉매 안정성 및 구조를 관찰한 결과이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예의 생성물질에 따른 파라데이 효율을 나타낸 것이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 구리나노입자 표면에 질소가 도핑되는 과정 및 그에 따라 질소가 도핑된 모습을 나타낸 것이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예 및 비교예의 생성물질에 따른 파라데이 효율 및 전류밀도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 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.
- [0032] 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.
- [0033] 도 1에는 본 발명의 일 실시예를 따르는 촉매 구조체(10)가 나타나 있다.

- [0034] 도 1을 참조하면, 촉매 구조체(10)는 탄소나노섬유(100)를 기지로 하고, 탄소나노섬유(100)에 금속나노입자(120)가 분포되어 있는 구조로 이루어진다. 탄소나노섬유(100)는 열처리를 수행하는 동안 촉매 구조가 변형되는 것을 막을 수 있다. 전기화학적 이산화탄소 환원 반응에 있어서, 금속나노입자(120)는 CO₂가 환원되어 C2 이상의 탄화수소 화합물로 생성되는 반응의 촉매 역할을 수행한다. 금속나노입자(120)는 전이금속 또는 전이금속 화합물을 포함할 수 있다. 본 발명에서의 사용에 특히 적합한 전이금속 또는 전이금속 화합물은 탄소원자가 용해될 수 있는 물질로서, 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co) 등이 사용될 수 있다. 금속에서의 탄소 포화가 탄소 용해도 한계에 이를 때까지 일어나고, 그에 따라 금속 표면에 탄소 껍질이 형성된다.
- [0035] 금속나노입자(120) 및 탄소나노섬유(100) 복합체는 금속 전구체 및 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액을 전기방사하여 제조할 수 있다. 금속 전구체는 금속 원자에 작용기가 결합된 화합물로서, 예를 들어 금속 아세테이트, 금속 질화물, 금속 염화물 등을 포함할 수 있다. 상기 탄소나노섬유 전구체는 열처리 과정을 통해 탄화되는 물질로서 탄소 화합물을 포함한다. 상기 탄소나노섬유 전구체는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리아닐린(polyaniline, PANi), 폴리피롤(polypyrrole, Ppy), 시안아미드(cyanamide) 및 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole, PBI)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다. 금속 전구체 물질 및 탄소나노섬유 전구체를 용매, 예를 들어 DMF에 용해한 후 교반하여 전기방사용 방사용액을 제조한다.
- [0036] 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.
- [0037] 다음으로, 제조한 탄소나노섬유 복합체를 분위기 제어가 가능한 가열로에 투입한 후 열처리(calcination)를 수행한다. 이때 열처리는 가열로 내부의 산소 분압 및 온도를 적절히 제어하여 열역학적으로 금속은 환원되고 탄소는 산화되는 산소 분압 및 온도 조건에서 수행된다. 탄소나노섬유(100)는 산화되면서 내부의 기공을 형성하여 전기화학적 활성도가 높아진다. 반응식 1에 의해 생성된 일산화탄소 기체는 낮은 온도에서 반응식 2(발열반응: reverse boudouard 반응)를 통해 다시 탄소로 돌아가게 되며, 이 반응은 표면 에너지가 큰 금속나노입자(120) 표면에서 발생한다. 이에 따라, 탄소 껍질(140)이 금속나노입자(120) 표면에 코팅된다.
- [0038] [반응식 1]
- [0039] $2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$
- [0040] [반응식 2]
- [0041] $2CO(g) \rightarrow C(s) + CO_2(g)$
- [0042] 일산화탄소가 다시 분해되면서 금속 표면에 흡착된 탄소는 도 2에서와 같이 탄소 껍질을 형성하게 된다. 핵생성(nucleation) 이후에, 그래핀 결정층은 금속나노입자 표면에서 성장한다. 그래핀의 에피택셜 성장(epitaxial growth)으로 얇은 결정층이 형성된 후 층상 성장이 제한(confinement)된다. 예를 들어, 그래핀은 구리보다 10배 더 전기가 잘 통하므로 전기화학적 촉매의 전기전도도를 높일 수 있고, 두께가 약 0.2nm로 얇아 이종(異種)원소 도핑을 통해 내부의 금속나노입자의 표면 특성을 개선할 수 있는 장점이 있다.
- [0043] 도 3은 온도와 압력에 따르는 이산화탄소와 일산화탄소 간의 부두아 반응(Boudouard Reaction)에 의한 전환율을 도시한 그래프이다. 도 3(a)에서와 같이 이산화탄소는 800℃ 이상의 고온에서 고온 탄소와 흡열 반응인 부두아 반응을 일으켜 일산화탄소를 생성한다. 800℃ 이상의 고온에서 부두아 반응이 더욱 가속화 되므로 800℃보다 낮은 온도에서 역부두아 반응(reverse boudouard reaction)이 부두아 반응에 비해 우세하게 진행될 수 있다. 도 3(b)는 압력 변화에 따른 부두아 반응의 자발성을 나타내는 그래프이다. 르 샤틀리에의 법칙에 따라, 압력이 1기압보다 낮아지면 부두아 반응의 정반응이 활발하게 일어난다. 반대로 1기압보다 높아지면 기체의 부피가 적어지는 역부두아 반응이 활성화된다. 따라서, 금속나노입자 표면에 탄소 껍질을 형성하기 위해서는 일산화탄소가 탄소로 분해되는 영역인 800℃보다 낮은 온도, 1기압보다 높은 압력에서 열처리를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0044] 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 구리 금속을 예로 들어 선택적 산화 열처리를 수행하기 위한 산소 분압을 도시한 그래프이다. 도 4(a)는 800℃에서 생성 물질의 안정상을 열역학적으로 계산한 결과이다. 산소 분압이 높아질수록 탄소가 일산화탄소를 거쳐 이산화탄소로 산화되고, 구리의 경우 Cu₂O, CuO로 산화되어 산화수가 +1에서 +2로 증가한다. 도 4(b)는 기체 상태의 일산화탄소가 안정상으로 존재하는 반응 구간을 나타낸 것이다. 구리가 환원되는 조건의 산소 분압에서는 일산화탄소가 우세하고 산소 분압이 높아짐에 따라 점차 이산화탄소로

변환되고, 구리가 산화되는 산소 분압에서는 일산화탄소가 이산화탄소로 모두 변환된 것을 알 수 있다.

[0045] 본 발명의 실시예에 따른 촉매 구조체 제조 방법은, 흑연질 탄소 껍질이 형성된 금속나노입자에 이종(異種) 원소를 추가로 도핑할 수 있다. 상기 이종 원소는 산소(O)를 제외한 13 내지 17족인 p-블록 원소일 수 있다. 예를 들어, 탄소 껍질 화합물은 붕소(B), 질소(N), 인(P), 염소(Cl) 및 불소(F)를 포함하는 화합물로서, Boric acid(H_3BO_3), Polyacrylonitrile(PAN), Red phosphorus(P), Magnesium chloride($MgCl_2$) 및 Ammonium fluoride(NH_4F)를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 열처리를 완료하게 되면, 촉매 구조체는 금속나노입자 및 그 주변을 이종 원소가 기체상태로 둘러싸고, 흑연질 탄소 껍질이 최외각에 형성된 구조를 가지는 탄소나노섬유 복합체를 형성하게 된다.

[0046] 상술한 본 발명의 실시예에 따르면 탄소 껍질을 갖는 금속나노입자가 탄소나노섬유와 강하게 결합하고 있는 복합체를 제작할 수 있다. 본 발명의 실시예에 따른 촉매 구조체는 이산화탄소의 환원 반응 뿐 아니라 다른 전기화학 반응(물 분해, 질소 환원 등)에도 모두 적용 가능하다.

[0047] 이하에서는, 본 발명의 이해를 돕기 위한 실시예들을 설명한다. 아래의 실시예에 있어서는, 탄소 코팅된 금속나노입자 촉매의 생성을 위하여, 전이금속인 구리가 사용되었다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 아래의 실시예들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0048] <실시예 1>

[0049] N,N-Dimethylformamide (DMF) 용매 40g에 Polyacrylonitrile(PAN) 3.0 g, Copper acetate monohydrate 3.6g를 첨가하고 교반하여 전기방사용 용액을 제조하였다. 교반이 완료된 후 전기방사를 진행하여 탄소나노섬유 복합체를 제조하였다. 전기방사 조건으로, 전압은 15 kV, 분사 속도는 0.3 ml/h, 바늘과 콜렉터 사이의 거리는 15 cm로 하였으며, 온도와 습도는 25 °C, 10%이하로 유지하였다. 알루미늄 호일 위에 용액 약 20 ml 정도를 전기방사한 후, 호일에서 떼어내어 가열로 내에서 열처리를 진행하였다. 열처리는 탄소나노섬유 복합체를 챔버에 넣고 진공 펌프로 챔버 내 산소를 제거한 후 원하는 양만큼의 산소를 투입한 후 밸브를 닫아 진공을 잡은 다음 가열로 내 산소 분압(pO_2)을 50mTorr로 제어하면서 800°C에서 5시간 동안 3°C/m 승온 속도로 선택적 산화 열처리를 수행하였다.

[0050] <실시예 2>

[0051] 실시예 1에서 제작된 구리나노입자/탄소나노섬유에 열처리를 통해 기체상태로 이종 원소를 도핑하였다. 붕소, 질소 원소를 도핑하기 위해 Boric acid(H_3BO_3), Polyacrylonitrile(PAN)를 원재료로 사용하였다. 각 도핑 물질과 제작된 구리나노입자/탄소나노섬유 복합체를 열처리기 챔버에 같이 넣어준 다음 Ar기체가 200SCCM 유량으로 흐르는 조건에서 도핑을 진행하였다.

[0052] <비교예>

[0053] 상술한 실시예에서 열처리를 수행하지 않은 구리나노입자/탄소나노섬유를 비교예로 준비하였다.

[0054] <실험예>

[0055] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 구리나노입자 표면의 탄소 껍질을 관찰한 것이다. 도 5(a)는 실시예 1에 따른 탄소 껍질의 미세구조를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 것으로, 탄소 껍질의 면간 거리는 0.34nm로 그래핀의 면간 거리와 같다. 도 5(b)에서 실시예 1에 따른 탄소 껍질을 전자 에너지 손실 분광법(EELS)으로 분석한 결과 흑연질 탄소의 스펙트럼과 일치함을 확인하였다. 따라서, 구리나노입자 표면에 흑연질(graphitic) 탄소 껍질이 형성된 것을 알 수 있다.

[0056] 도 6은 본 발명의 실시예 1 및 비교예에 따른 촉매 표면의 안정성을 관찰한 사진이다. 기존 구리나노입자 촉매를 $200mA/cm^2$ 의 전류밀도에서 3시간동안 반응을 진행하면 나노 입자의 표면 구조에서 smoothing이 진행되고 입자들끼리 뭉치는 현상이 발생한다. 또한, 산화수도 많이 변한 것을 확인하였다. 그러나 본 발명을 통해 제안된 탄소 코팅된 구리나노입자의 경우 동일한 조건에서 반응을 진행하였을 때 표면 구조가 매우 안정적으로 유지되었다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따르면, 탄소나노섬유는 이산화탄소의 전기화학적 환원 반응에서 표면 구조의 안정성을 높이는 효과가 있음을 알 수 있다.

[0057] 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따른 촉매의 표면 안정화를 나타내는 사진이다. -2.4 V에서 CO_2 환원반응을 5시간 진행한 후 미세구조를 관찰한 결과 반응 전과 차이가 없으며, agglomeration이 억제됨을 확인하였다. 이를 통해

본 발명의 실시예에서 개발한 촉매의 안정성을 확인할 수 있다.

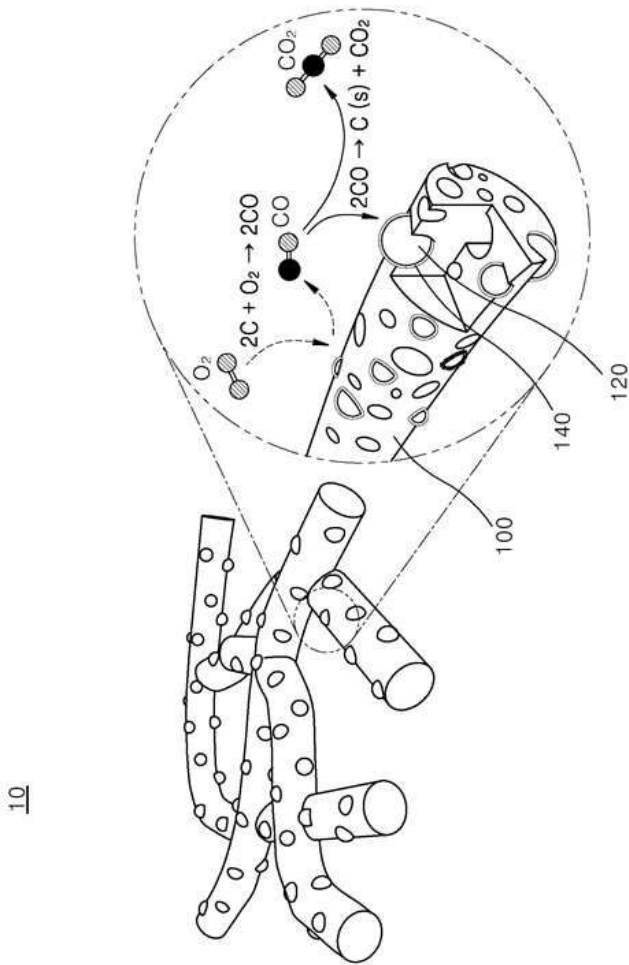
- [0058] 도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예의 생성물질에 따른 파라데이 효율을 나타낸 것이다. 상기 실시예 1에 따른 나노 스케일 두께의 탄소 껍질은 Cu의 전기화학적 촉매 반응을 방해하지 않으면서 안정성을 향상시킴을 알 수 있다.
- [0059] 도 9는 이중 원소를 도핑한 샘플 및 도핑하지 않은 구리/탄소나노섬유에 대해 전기화학적 이산화탄소 환원 촉매 성능을 분석한 결과이다. 탄소 껍질은 p-블록 원소들을 투과시키기 때문에 도핑을 통해 내부의 구리 나노입자의 표면성질을 개선할 수 있다. 도 9(a)는 질소가 탄소 껍질을 투과하여 구리 표면에 도핑되는 과정을 나타내고, 도 9(b), (c)는 구리나노입자 표면에 질소 도핑된 것을 보여준다.
- [0060] 도 10은 본 발명의 실시예 2를 따라 붕소, 질소가 코팅된 촉매 구조체에서 발생하는 이산화탄소 환원반응을 나타낸 것이다. 도핑 원소에 따라 다양한 촉매 성능의 변화를 확인할 수 있다. 구리나노입자에 붕소, 질소를 도핑하여 표면 결합 특성을 개선함으로써 이산화탄소 환원 촉매 성능을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0061] 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

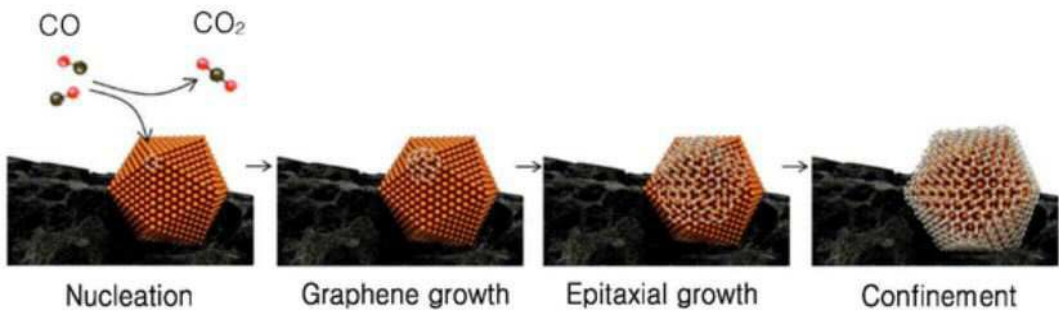
- [0062] 10: 촉매 구조체
100: 탄소나노섬유
120: 금속나노입자
140: 탄소 껍질

도면

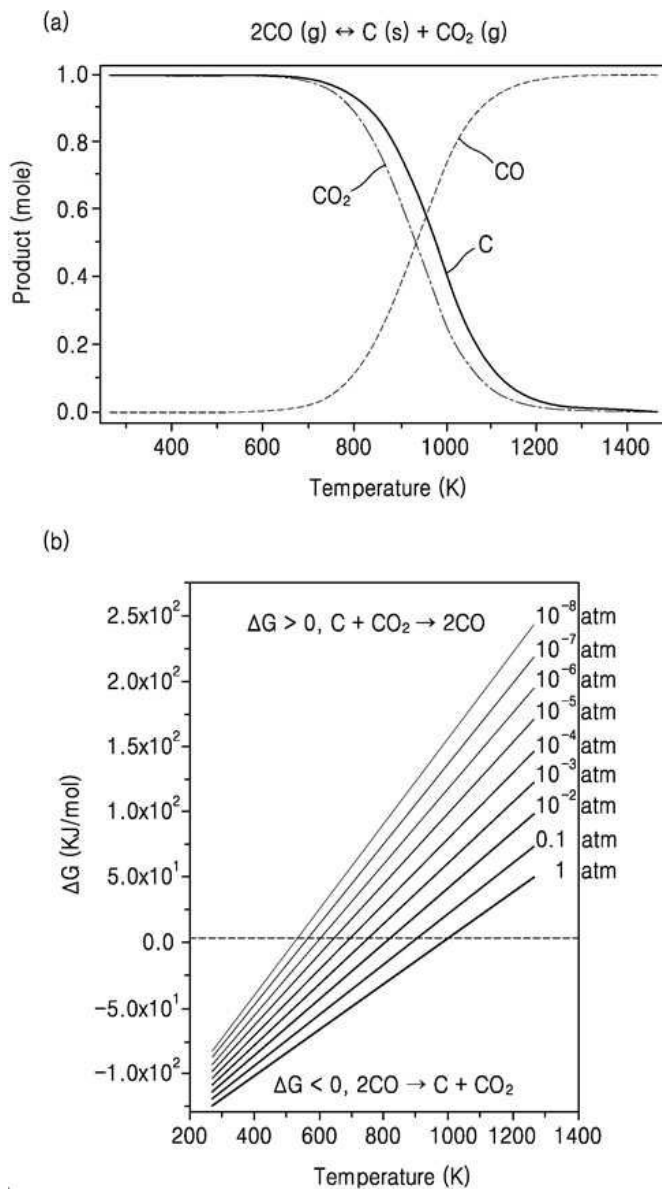
도면1



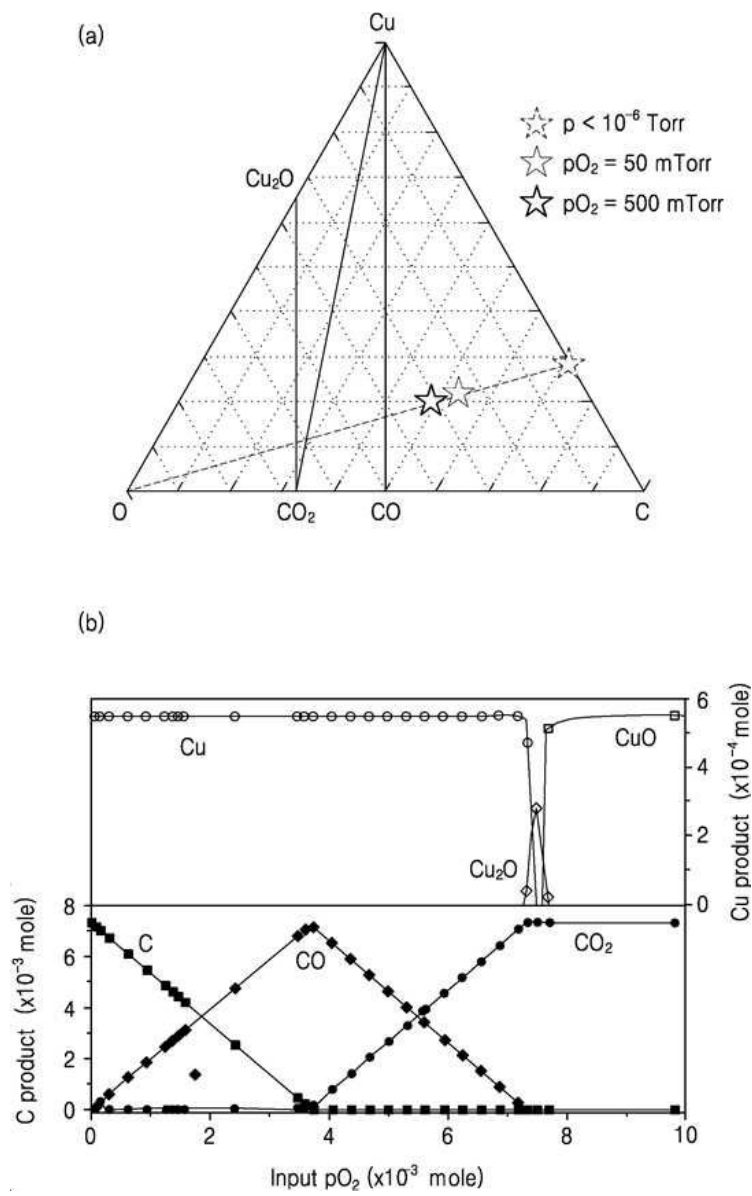
도면2



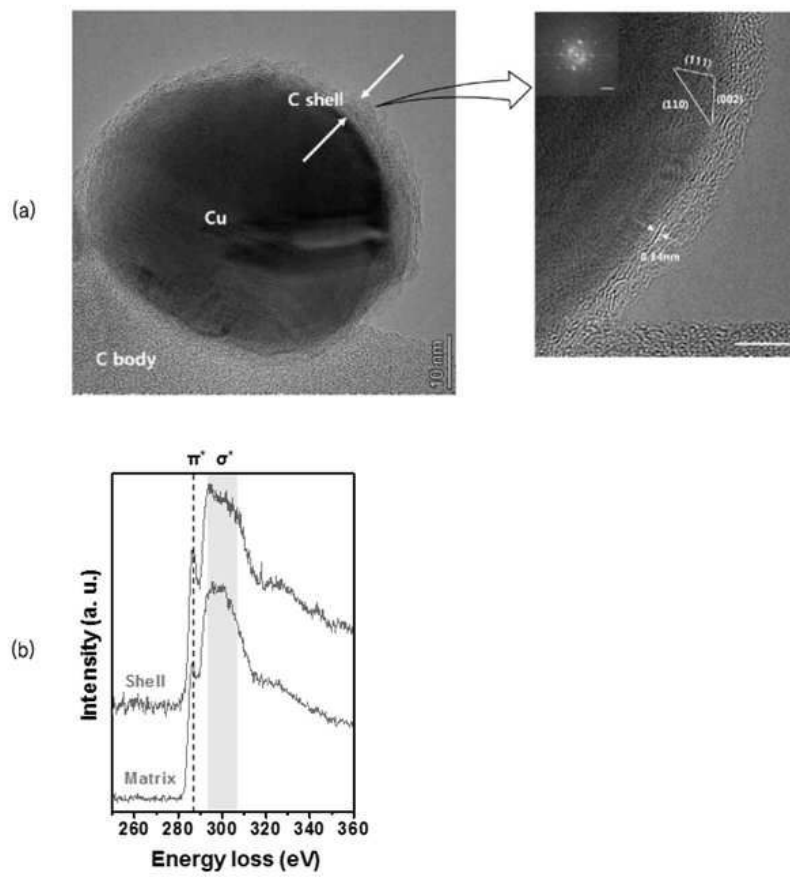
도면3



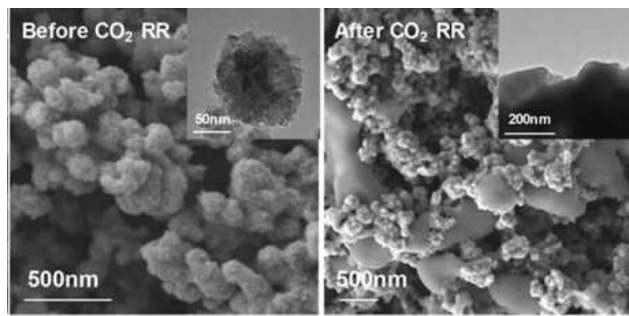
도면4



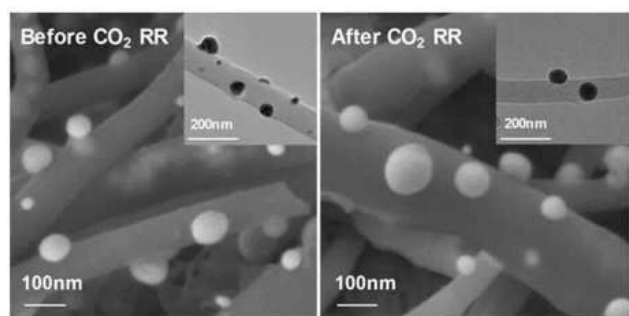
도면5



도면6

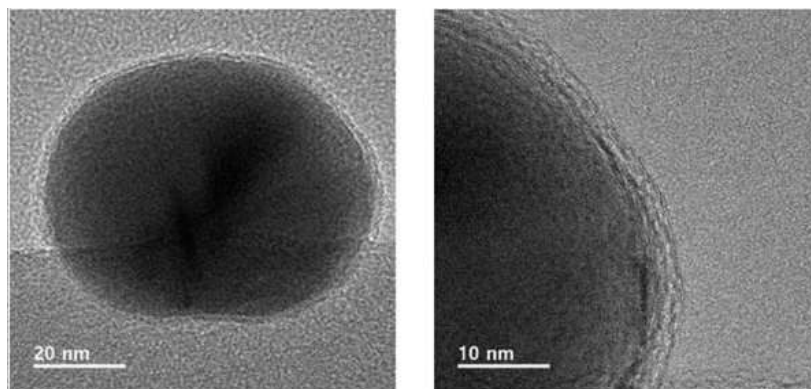


(a) conventional Cu catalysts



(b) c shell coated Cu catalysts

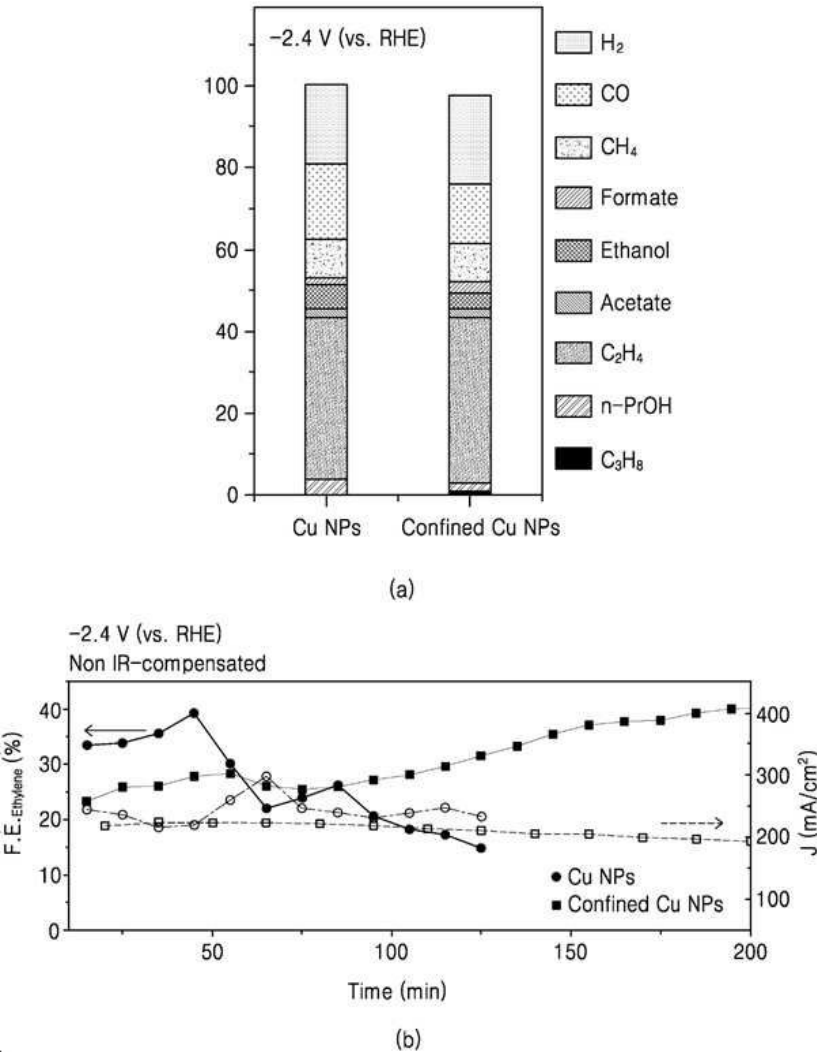
도면7



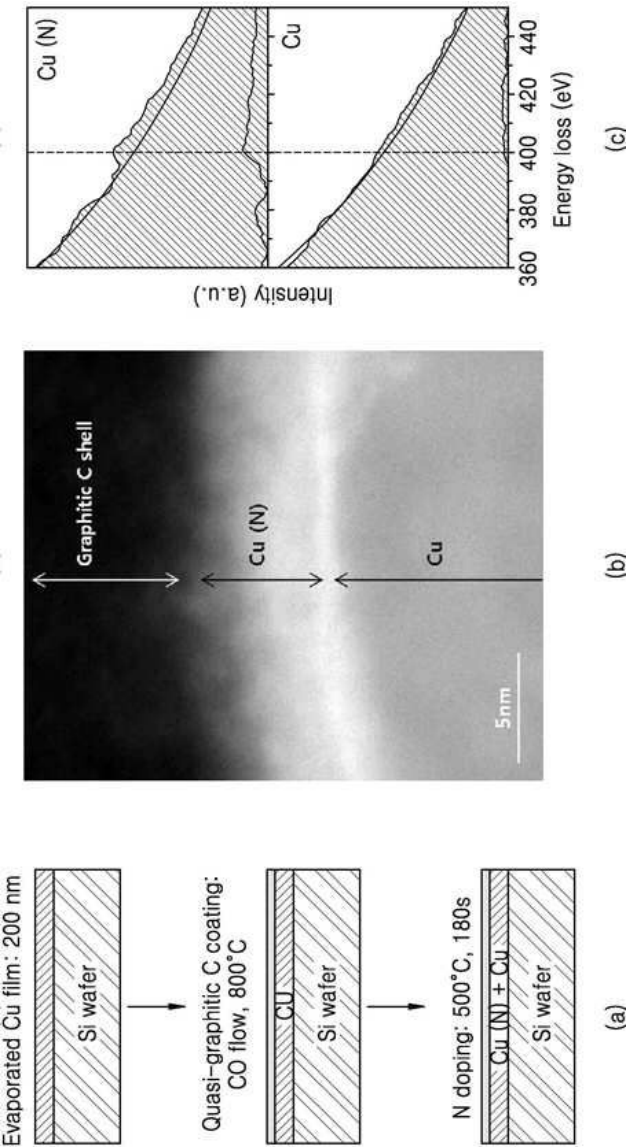
(a)

(b)

도면8



도면9



도면10

