

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0045302

(43) 공개일자 2023년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) *B01J 23/06* (2006.01)*B01J 23/755* (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)*B01J 37/10* (2006.01) *C25B 3/25* (2021.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/008 (2013.01)*B01J 23/06* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0128000

(22) 출원일자 2021년09월28일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

문준혁

서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호 (신정동, 양천중앙하이츠)

양지우

서울특별시 마포구 백범로 35, 리치과학관 519호 (신수동, 서강대학교)

설지원

서울특별시 송파구 올림픽로 99, 128동 1704호 (잠실동, 잠실엘스)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

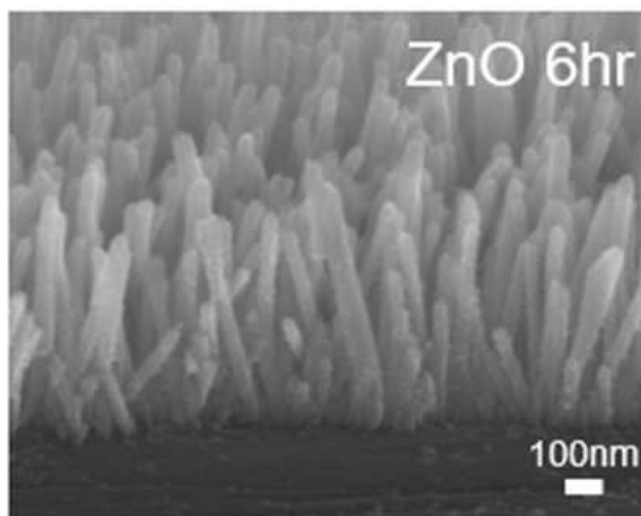
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 산화아연-산화니켈 코어-셸 나노로드 구조의 메탄 전환 촉매 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본원은 산화아연-산화니켈 코어-셸 나노로드 구조의 메탄 전환 촉매, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전극에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/755 (2013.01)
B01J 35/0033 (2013.01)
B01J 35/1066 (2013.01)
B01J 37/105 (2013.01)
C25B 11/077 (2021.01)
C25B 3/25 (2022.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711131903
과제번호	2021M3D3A1A01022112
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	메탄 전환용 전기화학 촉매 반응공정 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130471
과제번호	2019R1A2C2009123
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	템플릿을 사용하지 않는 다공성 구조의 입자 제작 및 에너지 저장 소자의 활용
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

산화아연-산화니켈 전기화학적 복합 촉매로서,

상기 전기화학적 복합 촉매는 산화아연을 포함하는 코어 및 산화니켈을 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조인 것인, 전기화학적 복합 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전기화학적 복합 촉매는 나노로드 형태인 것인, 전기화학적 복합 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

메탄 전환 반응, 물 분해 반응, 페놀 산화 반응, 또는 과산화수소 센서에 사용되는 것인, 전기화학적 복합 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 셸은 p-형 반도체이고, 상기 코어는 n-형 반도체로서,

상기 코어-셸 구조는 p-n 헤테로 접합을 포함하는 것인, 전기화학적 복합 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 셸에서 상기 코어로 전자가 이동하는 것인, 전기화학적 복합 촉매.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 전기화학적 복합 촉매의 길이는 500 nm 내지 700 nm인 것인, 전기화학적 복합 촉매.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 전기화학적 복합 촉매의 직경은 50 nm 내지 120 nm인 것인, 전기화학적 복합 촉매.

청구항 8

제 3 항에 있어서,

상기 메탄 전환 반응의 생성물은 메탄올, 에탄올, 아세톤, 아세트산, 포름알데히드, 및 아세트알데히드에서 선택되는 하나 이상인 것인, 전기화학적 복합 촉매.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 생성물의 50% 이상이 에탄올인 것인, 전기화학적 복합 촉매.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

전도성 기재를 추가 포함하는, 전기화학적 복합 촉매.

청구항 11

(a) 전도성 기체에 산화아연을 포함하는 코어를 형성하는 것; 및

(b) 상기 코어 상에 산화니켈을 포함하는 셸을 형성하여 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 전기화학적 복합 촉매를 수득하는 것

을 포함하는, 전기화학적 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 (a)는 수열합성법에 의해 전도성 기체에 산화아연을 포함하는 코어를 직접적으로 성장시키는 것을 포함하는 것인, 전기화학적 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 (a)는 5 시간 내지 7 시간 동안 수행되는 것인, 전기화학적 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 (a)는 70℃ 내지 110℃의 온도 조건에서 수행되는 것인, 전기화학적 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 전기화학적 복합 촉매를 포함하는, 촉매 전극.

청구항 16

제 15 항에 있어서,
독립형 전극인, 촉매 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 산화아연-산화니켈 코어-셸 나노로드 구조의 메탄 전환 촉매, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 메탄은 강한 C-H 결합력 (439.3 kJ/mol)을 갖는 매우 안정한 구조의 물질이다. 메탄의 전환을 위해서는 C-H 결합의 활성이 필요하므로, 상용 공정은 고온·고압의 조건에서 수행된다. 이러한 열화학적 메탄 전환은 막대한 양의 에너지의 공급이 필수적이고 촉매의 안정성이 떨어지는 문제점을 가지고 있다.

[0003] 최근, 저온 및 액상 반응을 통한 메탄의 전기화학적 전환에 대한 연구가 보고되어 왔다. 저온 메탄 전환 반응은 에너지 효율적인 반응이고, 액상 전환 반응은 생성물의 용매화(solvation)에 의해 높은 선택도를 취할 수 있는 장점이 있다. 메탄의 전기화학적 전환에 사용되는 전기화학 촉매 물질은 전극화를 위하여 전도성 기판에 코팅되어야 한다. 그러나, 촉매 물질을 전도성 기판에 물리적으로 결합하면 촉매 물질과 전도성 기판의 계면 저항이 높은 문제점이 있다. 또한, 종래의 산화물 기반 촉매는 산화물의 특성상 전기 전도도가 낮으므로 이를 해결해야 할 필요성이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1831348호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은 산화아연-산화니켈 코어-셸 나노로드 구조의 메탄 전환 촉매, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전극을 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, 산화아연-산화니켈 전기화학적 복합 촉매로서, 상기 복합 촉매는 산화아연을 포함하는 코어 및 산화니켈을 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조인 것인, 전기화학적 복합 촉매를 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, (a) 전도성 기체에 산화아연을 포함하는 코어를 형성하는 것; 및 (b) 상기 코어 상에 산화니켈을 포함하는 셸을 형성하여 제 1 측면에 따른 전기화학적 복합 촉매를 수득하는 것을 포함하는, 전기화학적 복합 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 전기화학적 복합 촉매를 포함하는, 촉매 전극을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본원의 구현예들에 따른 산화아연-산화니켈 전기화학적 복합 촉매는 나노로드 형태로 인해 전기화학적 반응이 촉진되는 특징이 있다.

- [0011] 본원의 구현예들에 따른 산화아연-산화니켈 전기화학적 복합 촉매는 p-형 반도체인 셸 및 n-형 반도체인 코어를 포함하는 것으로서, p-n 헤테로 접합으로 인한 일방향 전자 이동에 의해 전기화학적 반응이 촉진되는 특징이 있다.
- [0012] 본원의 구현예들에 따른 산화아연-산화니켈 전기화학적 복합 촉매는 전도성 기재에 산화아연을 포함하는 코어를 직접적으로 성장시킴으로써 전기화학적 활성능이 극대화되는 특징이 있다.
- [0013] 본원의 구현예들에 따른 산화아연-산화니켈 전기화학적 복합 촉매를 포함하는 촉매 전극은 고분자 바인더를 포함하지 않는 독립형 전극인 것으로서, 높은 전기전도도를 갖는 특징이 있다.
- [0014] 본원의 구현예들에 따른 산화아연-산화니켈 전기화학적 복합 촉매는 메탄 전환 반응, 물 분해 반응, 페놀 산화 반응 및 과산화수소(H_2O_2) 센서에 적용될 수 있는 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노로드형 복합 촉매 전극 (ZnO 나노로드 성장 시간: 6 시간)의 주사 전자 현미경 (scanning electron microscope, SEM) 이미지이다.
- 도 2a는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노로드형 복합 촉매 전극의 (ZnO 나노로드 성장 시간: 1 시간)의 SEM 이미지이다.
- 도 2b는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노로드형 복합 촉매 전극의 (ZnO 나노로드 성장 시간: 3 시간)의 SEM 이미지이다.
- 도 2c는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노로드형 복합 촉매 전극의 (ZnO 나노로드 성장 시간: 9 시간)의 SEM 이미지이다.
- 도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극 (ZnO 나노로드 성장 시간: 6 시간)의 투과 전자 현미경 (transmission electron microscopy, TEM) 이미지이다.
- 도 4a는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 6 시간)의 에너지 분산 X 선 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 이미지이다.
- 도 4b는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 6 시간)의 EDS 이미지로서, Zn 원소의 분포를 나타낸 것이다.
- 도 4c는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 6 시간)의 EDS 이미지로서, Ni 원소의 분포를 나타낸 것이다.
- 도 4d는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 6 시간)의 EDS 이미지로서, O 원소의 분포를 나타낸 것이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 6 시간)의 X-선 회절 (X-ray diffraction, XRD) 그래프이다.
- 도 6a는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 6 시간)의 X-선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 그래프 (Ni 원소) 이다.
- 도 6b는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 6 시간)의 XPS 측정 그래프 (Zn 원소) 이다.
- 도 7a는, 본원의 일 실시예에 있어서, ZnO 전극의 모트 쇼트키(Mott-schottky) 측정 그래프이다.
- 도 7b는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO 전극의 모트 쇼트키 측정 그래프이다.
- 도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극 (ZnO 나노로드 성장 시간: 6 시간)의 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry, CV) 측정 그래프이다.
- 도 9a는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 1 시간)의 CV 측정 그래프이다.
- 도 9b는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 3 시간)의

CV 측정 그래프이다.

도 9c는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 9 시간)의 CV 측정 그래프이다.

도 10a는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 6 시간)의 전기 이중층 캐패시턴스의 스캔 속도-전류 그래프이다.

도 10b는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 6 시간)의 전기 이중층 캐패시턴스의 전압-전류 그래프이다.

도 11a는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 1 시간)의 전기 이중층 캐패시턴스의 스캔 속도-전류 그래프이다.

도 11b는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 3 시간)의 전기 이중층 캐패시턴스의 스캔 속도-전류 그래프이다.

도 11c는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 9 시간)의 전기 이중층 캐패시턴스의 스캔 속도-전류 그래프이다.

도 11d는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 1 시간)의 전기 이중층 캐패시턴스의 전압-전류 그래프이다.

도 11e는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 3 시간)의 전기 이중층 캐패시턴스의 전압-전류 그래프이다.

도 11f는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 9 시간)의 전기 이중층 캐패시턴스의 전압-전류 그래프이다.

도 12a는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극의 메탄 산화 반응 시간(2 시간 및 6 시간)에 따른 생성물의 정량 분석 그래프이다.

도 12b는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극의 메탄 산화 반응 시간(2 시간 및 6 시간)에 따른 생성물의 정성 분석 그래프이다.

도 13은, 본원의 일 실시예에 있어서, NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극(ZnO 나노로드 성장 시간: 1 시간, 3 시간, 6 시간 및 9 시간)의 메탄 산화 반응 (2 시간)에 의한 에탄올 생성량 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0020] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

- [0022] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0025] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원의 제 1 측면은, 산화아연-산화니켈 전기화학적 복합 촉매로서, 상기 복합 촉매는 산화아연을 포함하는 코어 및 산화니켈을 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조인 것인, 전기화학적 복합 촉매를 제공한다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전기화학적 복합 촉매는 나노로드 형태인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노로드 형태에 의해 전자의 이동 경로가 직선화됨으로써 전자의 이동도가 향상되어 전기화학적 반응이 촉진되는 것일 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전기화학적 복합 촉매는 메탄 전환 반응, 물 분해 반응, 페놀 산화 반응, 또는 과산화수소(H_2O_2) 센서에 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 셸은 p-형 반도체이고, 상기 코어는 n-형 반도체로서, 상기 코어-셸 구조는 p-n 헤테로 접합을 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코어-셸 구조의 상기 p-n 헤테로 접합에 의하여 전자가 셸에서 코어로 무작위 확산하는 것 (random diffusion)이 아닌 1 방향성 확산 (벡터적 확산, vectorial diffusion) 하는 것일 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 셸에서 상기 코어로 전자가 이동하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 코어-셸 구조는 상기 p-n 헤테로 접합에 의하여 전자가 상기 셸에서 상기 코어로 이동하는 방향성을 갖는 것일 수 있으며, 상기 일방향 전자 이동에 의하여 전기화학적 반응이 촉진될 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전기화학적 복합 촉매의 길이는 약 500 nm 내지 약 700 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전기화학적 복합 촉매의 길이는 약 500 nm 내지 약 700 nm, 약 550 nm 내지 약 700 nm, 약 590 nm 내지 약 700 nm, 약 500 nm 내지 약 650 nm, 약 550 nm 내지 약 650 nm, 약 590 nm 내지 약 650 nm, 약 500 nm 내지 약 610 nm, 약 550 nm 내지 약 610 nm, 또는 약 590 nm 내지 약 610 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전기화학적 복합 촉매의 길이는 약 600 nm인 것이 가장 바람직하다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전기화학적 복합 촉매의 길이가 약 500 nm 내지 약 700 nm의 범위를 벗어나는 경우, 상기 전기화학적 복합 촉매의 전기화학적 활성 능이 감소될 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전기화학적 복합 촉매의 직경은 약 50 nm 내지 약 120 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전기화학적 복합 촉매의 직경은 약 50 nm 내지 약 120 nm, 약 70 nm 내지 약 120 nm, 약 90 nm 내지 약 120 nm, 약 50 nm 내지 약 110 nm, 약 70 nm 내지 약 110 nm, 또는 약 90 nm 내지 약 110 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메탄 전환 반응의 생성물은 메탄올, 에탄올, 아세톤, 아세트산, 포름알데히드, 및 아세트알데히드에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 생성물의 약 50% 이상이 에탄올인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 생성물의 약 50% 이상, 약 51% 이상, 약 55% 이상, 또는 약 59% 이상이 에탄올인 것일 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전기화학적 복합 촉매는 전도성 기재를 추가 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 기재는 탄소 섬유, 그래파이트, 그래핀, 구리, 인듐틴옥사이드(indium tin oxide, ITO) 글라스 및 알루미늄 중에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 제 2 측면은, (a) 전도성 기재에 산화아연을 포함하는 코어를 형성하는 것; 및 (b) 상기 코어 상에 산화니켈을 포함하는 셸을 형성하여 제 1 측면에 따른 전기화학적 복합 촉매를 수득하는 것을 포함하는, 전기화학적

복합 촉매의 제조 방법을 제공한다.

- [0039] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (a)는 수열합성법에 의해 전도성 기재에 산화아연을 포함하는 코어를 직접적으로 성장시키는 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (a)는 상기 코어 물질의 시드(seed)를 형성하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (a)는 약 5 시간 내지 약 7 시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (a)는 약 5 시간 내지 약 7 시간, 약 5.5 시간 내지 약 7 시간, 약 5 시간 내지 약 6.5 시간, 또는 약 5.5 시간 내지 약 6.5 시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (a)는 약 6 시간 동안 수행되는 것이 가장 바람직하다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (a)는 약 70℃ 내지 약 110℃의 온도 조건에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (a)는 약 70℃ 내지 약 110℃, 약 80℃ 내지 약 110℃, 70℃ 내지 약 100℃, 또는 약 80℃ 내지 약 100℃의 온도 조건에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (a)는 약 90℃의 온도 조건에서 수행되는 것이 가장 바람직하다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (b)는 상기 코어 상에 상기 셀을 화학용액증착법에 의해 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학용액증착법은 약 30℃ 내지 약 50℃의 온도 조건에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학용액증착법은 약 30℃ 내지 약 50℃, 약 35℃ 내지 약 50℃, 약 30℃ 내지 약 45℃, 또는 약 35℃ 내지 약 45℃의 온도 조건에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학용액증착법은 약 1 분 내지 약 5 분 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학용액증착법은 약 1 분 내지 약 5 분, 약 1 분 내지 약 4 분, 약 2 분 내지 약 5 분, 또는 약 2 분 내지 약 4 분 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코어 상에 상기 셀을 상기 화학용액증착법에 의해 형성함으로써, 상기 코어 및 상기 셀의 계면의 접합 품질이 향상되고, 이에 상기 계면에서의 전기 저항이 감소되는 것일 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전기화학적 복합 촉매의 제조 방법은 상기 전기화학적 복합 촉매의 전기화학적 활성능을 극대화하는 제조 방법인 것일 수 있다.
- [0050] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 전기화학적 복합 촉매를 포함하는, 촉매 전극을 제공한다.
- [0051] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 전극은 독립형 전극인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 전극은 고분자 바인더를 포함하지 않는 독립형 전극인 것으로서, 높은 전기전도도를 갖는 것일 수 있다.
- [0054] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] [실시예]
- [0057] 실시예 1: 산화니켈(NiO)-산화아연(ZnO) 나노 로드형 복합 촉매의 독립형 전극 제조

- [0058] 산화니켈(NiO)-산화아연(ZnO) 나노 로드형 복합 촉매를 원자층증착법(atomic layer deposition; ALD), 수열합성법, 및 화학용액증착법(chemical bath deposition; CBD)을 통해 제조하였다.
- [0059] 먼저, 다이에틸징크(diethylzinc; DEZ)와 H_2O 를 사용하여 ALD법으로 탄소 섬유 기재에 ZnO 시드(seed)를 증착하였다. 이후, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 및 $C_6H_{12}N_4$ 를, 각각 25 mM의 농도가 되도록 물에 용해하여 용액을 제조한 후, 상기 용액 40 mL 및 상기 탄소 섬유 기재를 테플론-라인 오토클레이브 반응기에 옮겨 담고, 90°C에서 1 시간, 3 시간, 6 시간 및 9 시간 동안 각각 수열 합성 반응시켜 탄소 섬유 기재에 ZnO 나노 로드를 성장하였다.
- [0060] 이후, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (1 M) 20 mL, $K_2S_2O_8$ (0.25 M) 16 mL, 및 NH_4OH 1 mL의 혼합 용액에 ZnO 나노 로드 성장된 탄소 섬유 기재를 담가, 40°C, 3 분 동안 화학용액증착법으로 NiO를 코팅하였다. 그 후, 전극을 꺼내서 건조하고, 550°C, Ar 조건에서 소결하여 최종적으로 NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극을 제조하였다.
- [0062] **실험예 1: 주사 전자 현미경 (scanning electron microscope; SEM) 이미지 분석**
- [0063] 상기 실시예 1에서 제조한 NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극을 백금 코팅한 후, 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) (50,000배)을 측정하였다. 도 1, 도 2a, 도 2b, 및 도 2c를 참조하여 설명하면, 수열합성법의 반응 시간에 따른 NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매의 길이는 약 300 nm (1 시간), 약 450 nm (3 시간), 600 nm (6 시간), 및 750 nm (9 시간)으로 확인하였다. 이를 통하여, ZnO 나노로드 성장 시간이 증가할수록 최종 완성된 NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매의 길이는 증가하고, 직경은 유사한 것을 확인하였다.
- [0065] **실험예 2: 투과 전자 현미경 (transmission electron microscopy; TEM) 이미지 분석**
- [0066] 상기 실시예 1에서 제조한 NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매(ZnO 나노로드 성장 시간: 6 시간)를 에탄올 용매에서 약 30 분 동안 초음파 분산 시키고, TEM 측정하였다. 도 3을 참조하여 설명하면, 나노 로드에 물질이 코팅된 형태를 확인하였다.
- [0068] **실험예 3: 에너지 분산 X 선 (energy dispersive spectroscopy; EDS) 분석**
- [0069] 상기 실험예 2에서 측정한 TEM 이미지의 위치에서 EDS 분석을 수행하여 나노 로드와 산화 니켈이 코팅된 것을 확인하였다 (도 4a 내지 도 4d). 아연은 노란색, 니켈은 보라색, 산소는 초록색의 점으로 표시하였으며, 나노로드에 아연, 니켈, 및 산소가 분포하고 있음을 확인하였다.
- [0071] **실험예 4: X-선 회절 (X-ray diffraction; XRD) 분석**
- [0072] NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극을 XRD 분석하였다. 도 5를 참조하여 설명하면, NiO는 37.2° (111), 43.2° (200), 62.87° (220), 75.2° (311), 79.38° (222)에서 피크가 나타났고, ZnO는 31.77° (100), 34.44° (002), 36.15° (101), 47.56° (102), 56.6° (110), 62.86° (103), 67.96° (112), 69.2° (201), 77.13° (202)에서 피크가 나타났다. 전극의 전도성 기관으로 사용되는 탄소 섬유는 25.6° 에서 매우 넓은 피크가 나타났다.
- [0074] **실험예 5: X-선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 분석**
- [0075] 촉매 표면 원소들의 산화 상태를 확인하기 위해 X-선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)을 측정하였다. XPS로 촉매의 최외각층 (수 nm)을 분석한 결과, Ni $2p_{3/2}$ 의 바인딩 에너지에서 850 eV 내지 890 eV에서 주피크가 나타났으며, Ni^{2+} 는 853.7 eV 및 872.3 eV에서, Ni^{3+} 는 855.6 eV 및 876.3 eV에서 피크가 나타났다 (도 6a). Zn^{2+} 는 1021.5 eV 및 1044.5 eV에서 피크가 나타났음을 확인하였다 (도 6b). 이에, Ni 및 Zn 원소가 촉매 표면에서 Ni^{2+} , Ni^{3+} 및 Zn^{2+} 의 산화 상태로 존재함을 확인하였다.

[0077] **실험예 6. 모트 쇼트키(Mott-schottky) 분석에 의한 반도체 물질의 특성 분석**

[0078] ZnO 와 NiO의 반도체 특성을 분석하기 위해 3 전극 전기화학셀을 통해 임피던스 분석을 수행하였다 (도 7a 및 도 7b). NiO를 코팅하지 않은 ZnO 전극과 NiO만을 코팅한 전극을 1 cm^2 로 제단하여 작업 전극(working electrode)으로 사용하였고, 기준전극으로 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode)을, 상대전극으로 백금 도금(Pt plate)을 사용하였다. 0.5 M Na_2CO_3 용액을 사용하였으며 전압범위 ZnO -1.0 V 내지 0.5 V, NiO 0 V 내지 0.6 V에서 실험을 수행하였으며, 인가하는 교류 전압의 주파수는 1 kHz 및 2 kHz로 제어하였다. 각 물질의 반도체 특성을 분석하기 위하여, 전압 - 1/캐패시턴스²으로 나타나는 그래프의 기울기를 확인하였으며, ZnO의 경우 양의 기울기를 가져 n-형 반도체임을, NiO의 경우 음의 기울기를 가져 p-형 반도체임을 확인하였다.

[0080] **실험예 7. 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry; CV) 전기 화학 평가**

[0081] NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매의 전기화학적 활성을 1 cm^2 면적의 촉매 전극, 포화 칼로멜 표준 전극, 및 Pt plate를 사용한 3-전극 전기화학셀을 통해 분석하였다. 촉매 전극은 ZnO 로드 길이로 제어하였으며, 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry; CV) 분석을 통해 촉매의 메탄 전환 성능을 분석하였다. 0.5 M Na_2CO_3 용액에 각각 메탄을 포화시킨 뒤 50 mL 바이알(vial)에서 3-전극 전기화학평가를 진행, 작업 전극(working electrode)으로 1 cm^2 로 제단한 독립형 촉매 전극을 사용하였으며, 기준 전극(reference electrode)으로 SCE 전극, 상대 전극(counter electrode)으로 Pt를 사용하여, 0.2 V 내지 1.0 V까지 순환 전압 전류법으로 평가하였다. ZnO 성장시간 6 시간의 샘플에서 질량 전류 밀도 67.3 A/g의 우수한 전기화학적 활성을 확인하였다 (도 8). ZnO 나노로드 성장 시간에 따른 샘플의 전류밀도는 21.3 A/g (1 시간), 39.5 A/g (3 시간), 31.7 A/g (9 시간)인 것으로 확인하였고, 6 시간 동안 성장시킨 샘플에 대비하여 낮은 전기화학 활성을 갖는 것을 확인했다 (도 9a 내지 도 9c).

[0083] **실험예 8. 전기화학 활성 면적 (electrochemical active surface area) 측정**

[0084] 실시예 1에서 제조한 NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극의 전기화학적 활성 면적 측정을 위하여, 0.5 M 농도의 Na_2CO_3 용액을 사용하여 3-전극 전기화학 평가를 진행했다. 1 cm^2 로 제단한 독립형 전극을 작업전극으로, 기준전극으로는 포화 칼로멜 전극을, 상대전극으로 백금 시트(platinum sheet)를 사용하였다. 작업 전극에 전기화학 반응이 일어나지 않는 전압 범위인 0 V 내지 0.1 V까지 주사 속도를 달리하여 순환 전압주사법을 사용하여 전류를 측정하였고, 전압 주사 속도는 20 mV, 40 mV, 60 mV, 80 mV, 100 mV, 및 120 mV로 제어하였다. 전압범위의 절반인 0.05 V에서 측정된 전류값과 전압 주사속도를 취해 $i_c = \nu C_{dl}$ 의 관계를 사용하여 전기 이중층 캐패시턴스를 측정하였고, 이를 통해 전기화학적 활성 면적을 확인하였다. ZnO 성장 시간 6 시간 샘플에 대해서 각각 전기 이중층 캐패시턴스는 7.62 mF/cm^2 로 측정되었다 (도 10a 및 도 10b).

[0085] ZnO 성장 시간 1 시간, 3 시간, 및 9 시간 샘플에 대해서 각각 전기 이중층 캐패시턴스는 1.80 mF/cm^2 , 6.41 mF/cm^2 , 및 4.13 mF/cm^2 로 측정되었다 (도 11a 내지 도 11f).

[0087] **실험예 9. 메탄 산화 반응 생성물 정성, 정량 분석**

[0088] 액상에서 메탄을 반응시키기 위하여 0.5 M 농도의 Na_2CO_3 용액에 순도 99.95% 메탄을 1 시간 동안 공급하여 용액을 메탄 포화시키고, 반응기의 빈 공간을 메탄으로 가득 채웠다. 그 다음, 반응기의 양쪽에는 환원 전극(cathode)으로 Pt 전극을 연결하고 산화 전극(anode)으로 실시예 1에서 제조한 NiO/ZnO 나노 로드형 복합 촉매 전극을 사용하였다. 반응기는 밀폐되어 외부와 단절되어 있다. 해당 반응기에 1.5 V의 일정 전압을 인가하여 전기화학 촉매를 사용한 메탄 직접 전환 반응을 진행하였다. 6 시간 동안의 반응 후, 전해질 10 mL를 취하여 기체 크로마토그래피-질량 분석기를 통해 메탄 전환 생성물을 정성, 정량 분석하였다. NiO/ZnO 촉매의 6 시간 동안의 메탄 전환 반응 후 GC-MS 분석을 통해 주 생성물이 에탄올임을 확인하였으며, 부생성물로 메탄올과 아세톤이 검출되는 것을 확인하였다. ZnO 로드 성장 6 시간 샘플에서 2 시간 동안의 반응에서 에탄올 생성량은 $362.6\text{ }\mu\text{mol}$

$\cdot g_{cat}^{-1}$, 메탄올 생성량 $150.8 \mu mol \cdot g_{cat}^{-1}$, 아세톤 생성량 $104.75 \mu mol \cdot g_{cat}^{-1}$ 로 정량 분석하였으며, 6 시간 동안의 반응에서 에탄올 생성량은 $598.4 \mu mol \cdot g_{cat}^{-1}$, 메탄올 생성량 $318.9 \mu mol \cdot g_{cat}^{-1}$, 아세톤 생성량 $250.3 \mu mol \cdot g_{cat}^{-1}$ 로 정량 분석하였다. 또한, 비율별 메탄 전환 생성물의 선택도를 확인한 결과, 2 시간 동안의 반응에서 59%의 에탄올이 생산됨을 확인하였으며 6 시간 동안의 반응에서 51%의 에탄올이 생산됨을 확인하였다 (도 12a 및 도 12b).

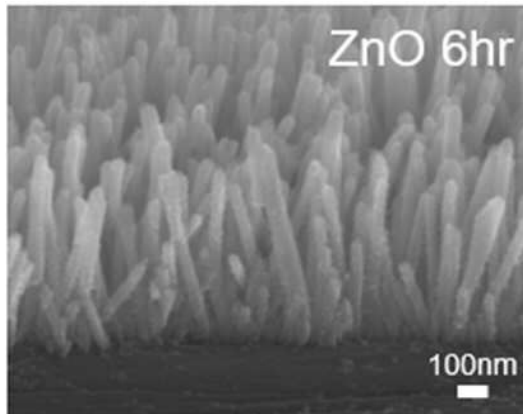
[0089] 2 시간 동안의 반응에서 에탄올 생성량은, ZnO 로드 성장 1 시간 샘플에서 $140.8 \mu mol \cdot g_{cat}^{-1}$, ZnO 로드 성장 3 시간 샘플에서 $190.1 \mu mol \cdot g_{cat}^{-1}$, ZnO 로드 성장 9 시간 샘플에서 $260.8 \mu mol \cdot g_{cat}^{-1}$ 로 각각 정량 분석하였으며, 부생성물로 예측되는 메탄올과 아세톤의 경우 계산 불가 수준의 미량이 검출되었다 (도 13).

[0091] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

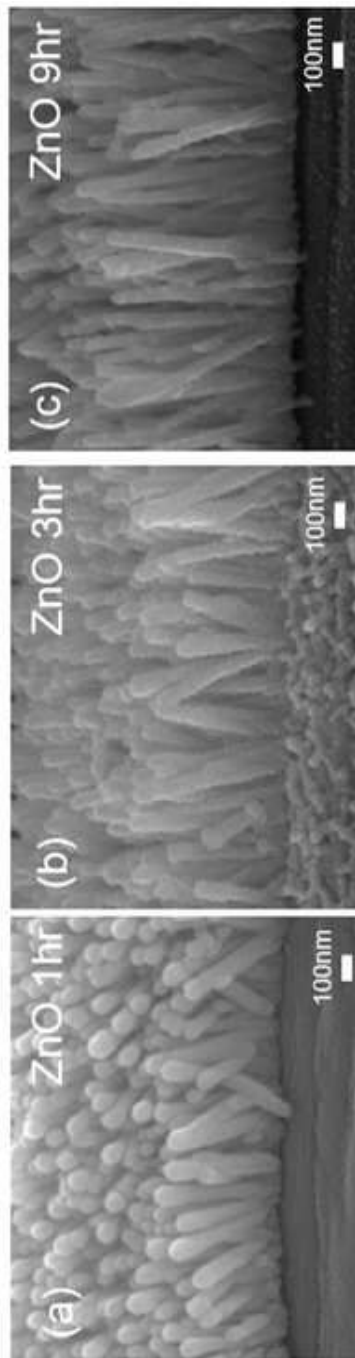
[0092] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

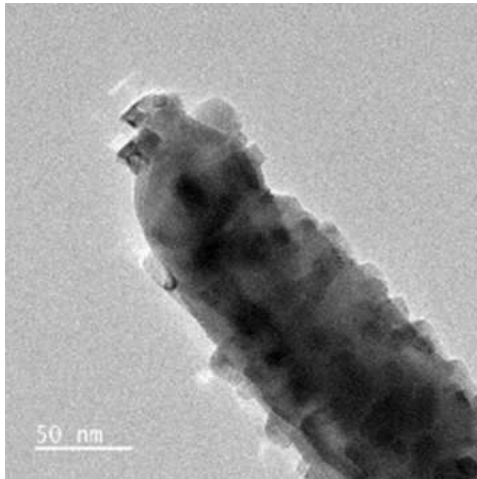
도면1



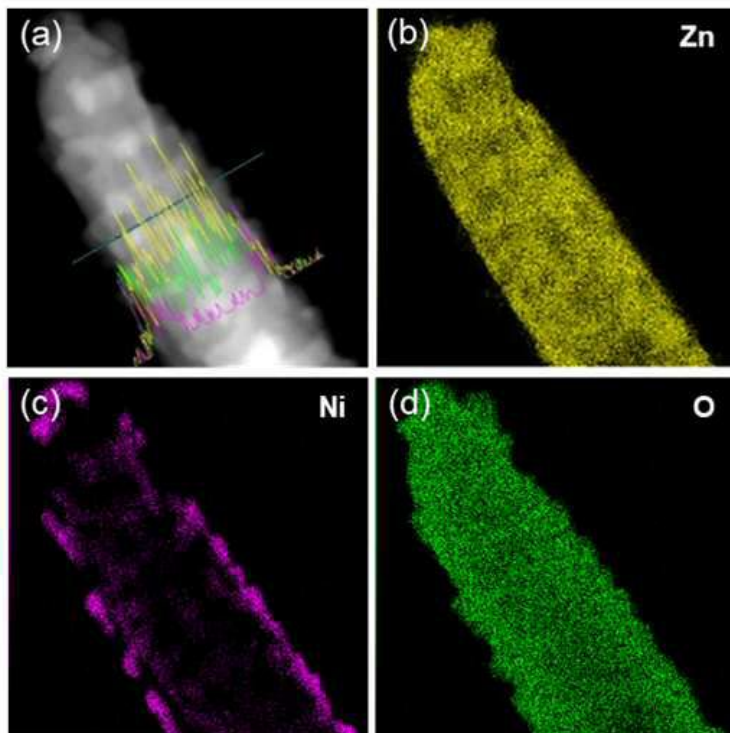
도면2



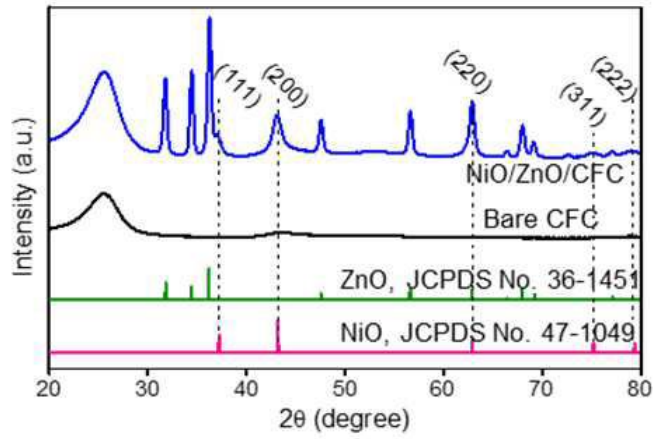
도면3



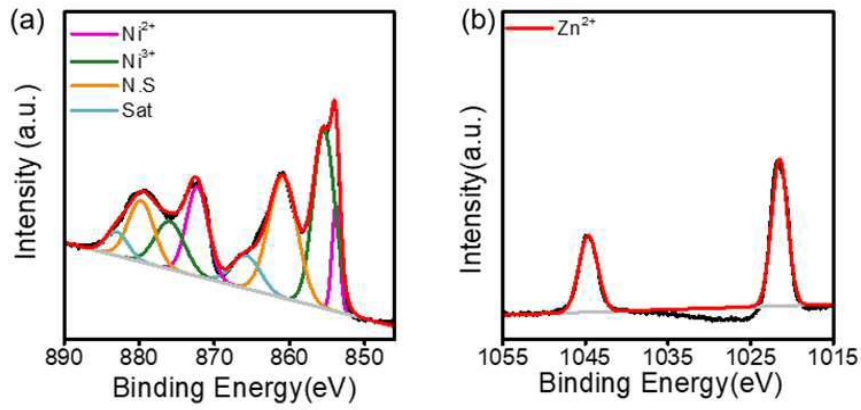
도면4



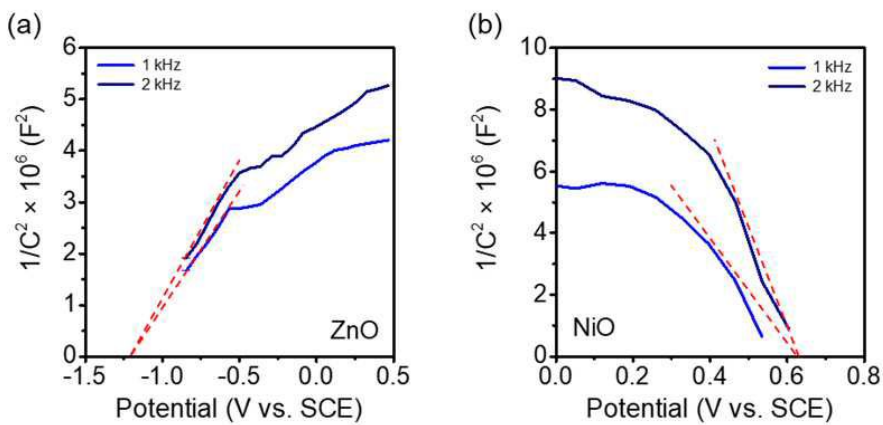
도면5



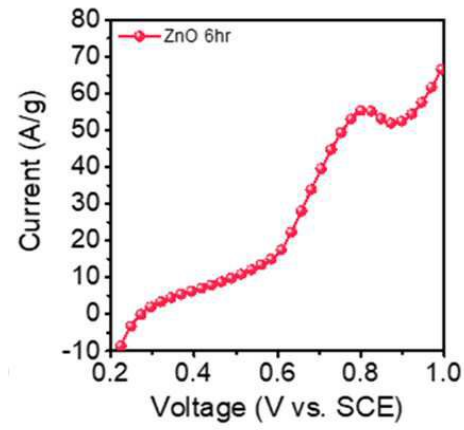
도면6



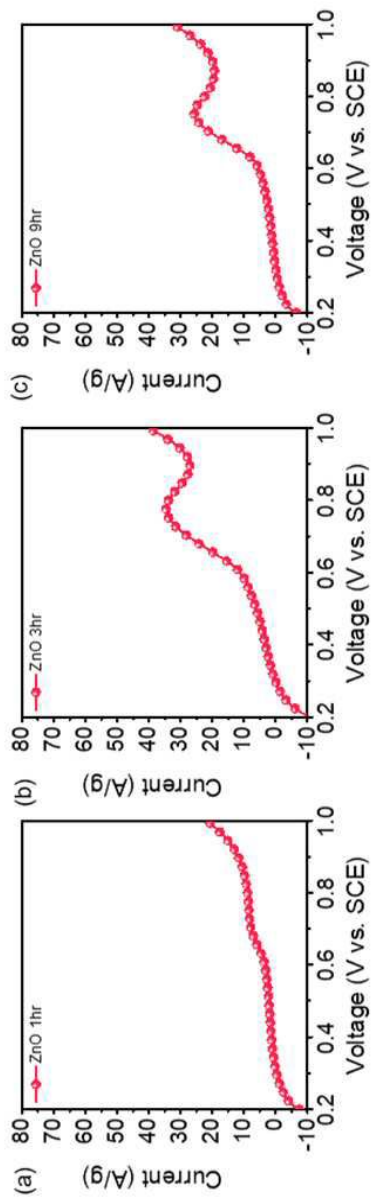
도면7



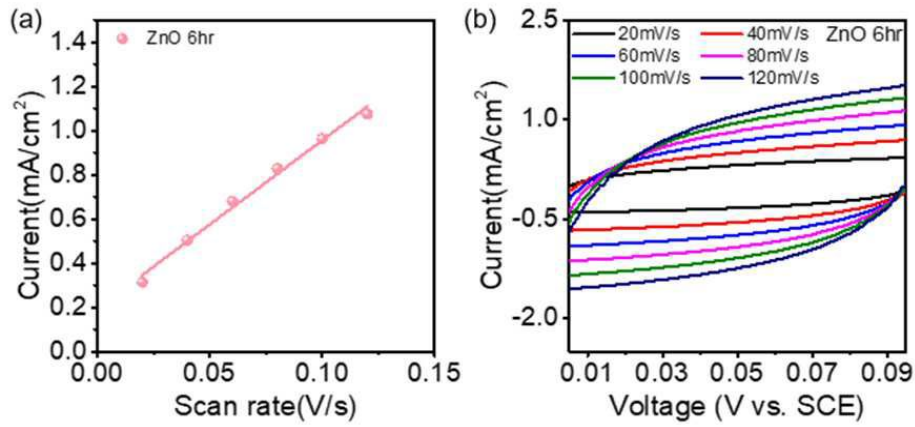
도면8



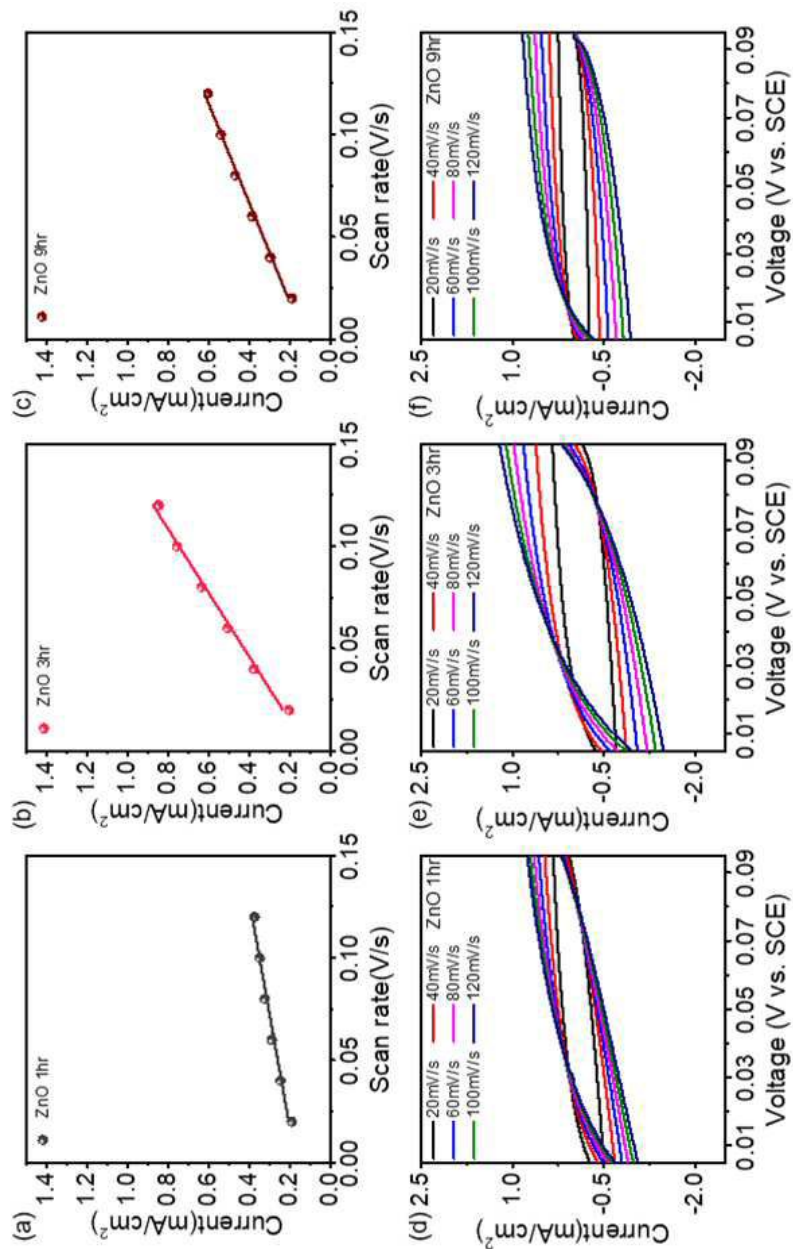
도면9



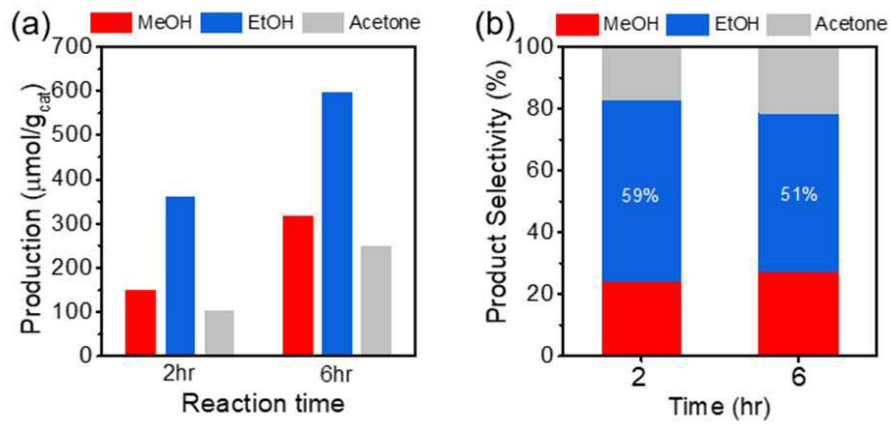
도면10



도면11



도면12



도면13

