



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0121133  
(43) 공개일자 2020년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) B01J 23/46 (2006.01)  
B01J 23/86 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01)  
B01J 37/08 (2006.01) C03C 17/09 (2006.01)  
C03C 17/245 (2006.01) C07C 1/12 (2006.01)  
C07C 9/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)  
B01J 23/462 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0043796

(22) 출원일자 2019년04월15일

심사청구일자 2019년04월15일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

이원인

서울특별시 영등포구 도신로 31 (대림동, 현대3차아파트) 현대3차아파트 306-1102

원동일

인천광역시 남동구 구월로 192 (구월동, 힐스테이트롯데캐슬골드1단지아파트) 1308동 2203호

(74) 대리인

이원희

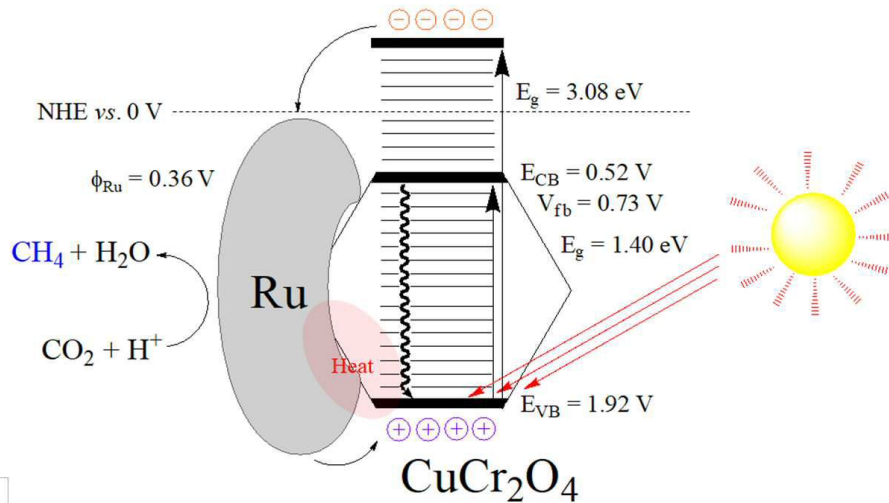
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소를 메탄으로 효율적으로 전환시키는 루테튬/구리크롬산화물 접합구조 광열촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소를 메탄으로 효율적으로 전환시키는 루테튬/구리크롬산화물 접합구조 광열촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 루테튬-구리크롬산화물의 접합구조 광열촉매는 별도의 열 공급 없이도 집광한 태양광 조사하에 메탄 생성 효율이 순수한 루테튬보다 1만배 이상, 종래에 보고된 루테튬-실리콘 나노와이어 접합구조 시스템보다 5배 이상 높은 바, 우수한 효율의 광열촉매가 제공될 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

*B01J 23/868* (2013.01)  
*B01J 35/0006* (2013.01)  
*B01J 37/04* (2013.01)  
*B01J 37/08* (2013.01)  
*C03C 17/09* (2013.01)  
*C03C 17/245* (2013.01)  
*C07C 1/12* (2013.01)  
*C07C 9/04* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호      | 1711088908              |
| 부처명         | 과학기술정보통신부               |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                  |
| 연구사업명       | 무기 홀전도체의 설계 및 광전기적 응용   |
| 연구과제명       | 개인지초연구(과기정통부)(R&D)      |
| 기 여 율       | 1/1                     |
| 과제수행기관명     | 인하대학교                   |
| 연구기간        | 2019.03.01 ~ 2020.02.29 |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

루테튬(Ru) 및 구리크롬산화물을 포함하고,  
상기 루테튬과 구리크롬산화물은 접합 구조를 갖는 것인, 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 광열촉매에서 루테튬과 구리크롬산화물은 2:98 내지 70:30의 질량비를 갖는 것인, 광열촉매.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 구리크롬산화물은  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  또는 금속(M)이 도핑된  $\text{CuCr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 이 되, 여기서, M은 Zn, Sn, Ni, Mn, Co, Fe 및 Al으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, 상기 x는  $0 \leq x \leq 1.2$  범위인 것을 특징으로 하는, 광열촉매.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매는 메탄 생성용 광열촉매.

#### 청구항 5

구리 전구체, 크롬 전구체 및 염기성 용액을 혼합하고 수열합성하여 구리크롬산화물을 제조하는 단계(단계 1);  
유기 용매에 상기 단계 1에서 제조된 구리크롬산화물과 루테튬 전구체를 혼합하여 접합시키는 단계(단계 2); 및  
상기 단계 2의 접합 후, 열처리하여 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 제1항의 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매의 제조방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,  
상기 단계 3에서 제조된 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 유리 기판 위에 증착하는 단계(단계 4)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,  
상기 단계 4는 먼저 구리크롬산화물을 유리 기판 위에 증착하고, 이 위에 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 증

작시키는 것인, 제조방법.

## 청구항 8

광조사하에 제1항의 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 이용하여 이산화탄소 및 수소를 반응시켜 메탄을 생산하는 방법.

## 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매는 집합구조를 갖는  $\text{Ru-CuCr}_2\text{O}_4$  또는  $\text{Ru-CuCr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 이되, 여기서 M은 Zn, Sn, Ni, Mn, Co, Fe 및 Al으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, 상기 x는  $0 \leq x \leq 1.2$  범위인 것을 특징으로 하는, 방법.

## 청구항 10

제8항에 있어서,

상기 광조사는 집광한 태양광 조사인 것을 특징으로 하는, 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화탄소를 메탄으로 효율적으로 전환시키는 루테튬/구리크롬산화물 집합구조 광열촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 현재 급속도로 진행되고 있는 지구온난화는 지구 환경 문제의 중요 원인들 중 하나로 인식되고 있다. 따라서 화석연료를 대체하는 태양에너지, 수력, 풍력, 조력, 지열, 및 바이오 연료 등의 재생에너지의 활용도를 높이기 위한 노력이 전세계적으로 진행되고 있다. 이중 가장 유망한 신재생에너지는 태양에너지이다. 종래 개발된 태양에너지 활용 방법은 태양열과 태양광을 전기에너지로 전환하는 방법이다. 한편으로, 태양광, 물, 및 이산화탄소를 이용하여 유용한 물질을 생산하는 인공광합성의 구현에 대한 필요성이 점점 증가하고 있다. 그러나, 이러한 인공광합성 분야에서 지난 세기동안 수 많은 노력을 경주하였음에도 불구하고 아직 실험실 수준에서 소규모로 연구되고 있는 실정이다. 인공광합성 관련 연구가 성공을 거둔다면 인류의 에너지문제 해결, 지구 환경의 개선 및 과학기술 발전에 커다란 기여를 할 것으로 예상된다.

[0004] 광열촉매란 빛을 통해 발생한 열, 혹은 빛과 열을 동시에 이용하여 촉매반응을 진행시키는 촉매 시스템을 의미한다. 이산화탄소와 수소로부터 메탄을 효율적으로 생성시킬 수 있는 광열촉매로는 Ru 또는 Ru를 반도체 물질에 집합시킨 촉매시스템이 알려져 있다. Ru 기반의 광열촉매에 열 또는 빛을 가하거나 열과 빛을 동시에 가하면  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ 의 화학반응이 효율적으로 진행될 수 있다.

[0005] Ru의 경우  $150^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 작동하는 열촉매로 알려져 있으나 작용 메커니즘은 정확히 규명되지 않은 현황이며, Ru 시스템이 순수한 열촉매인지 아니면 열과 함께 빛을 쏘여주면 촉매효율이 증가하는 광열촉매인지 아직 불분명하다. Ru 촉매를 광흡수 물질과 함께 사용하는 경우, 외부에서 열을 가하지 않고 태양광을 집광하여 쏘여주기만 하여도 메탄 발생이 가능하므로 태양광으로부터 연료를 생성할 수 있는 중요한 프로세스라 하겠다.

[0006] 종래의 광열촉매의 사례를 살펴보면 캐나다 토론토 대학의 Ozin 그룹에서 발표한 Ru-실리콘 나노와이어 광열촉

매와 Ru-실리콘 photonic crystal 광열촉매가 알려져 있다. Ru 촉매를 상기 반도체 물질과 접합시켜 사용하면 단독으로 사용하는 것에 비해 우수한 촉매 효율을 얻을 수 있다는 보고가 있으나, 여전히 빛 조사 하에서 기존의 광열촉매 대비 우수한 효율의 촉매 개발이 요구되고 있다.

[0007] 본 발명에서는 Ru와 광열물질인  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  간의 접합구조를 형성시켰다. 개발한 Ru/ $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  광열촉매는 기존의 광열촉매에 비해 조사한 빛 대비 촉매 표면온도의 상승이 상대적으로 크며, 빛 조사 하에서 Ru와  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  간의 활발한 전하이동 현상이 발생하여 메탄생성 효율이 크게 향상된 결과를 나타낸다.

## 선행기술문헌

### 비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) PG O'Brien et al., Energy Environ. Sci., 2018, 11, 3443-3451  
(비특허문헌 0002) PG O'Brien et al., Adv. Sci. 2014, 1, 1400001

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 별도의 열원 없이도 빛 조사하에 이산화탄소를 메탄으로 우수한 효율로 전환시킬 수 있는, 루테튬과 구리크롬산화물 접합구조의 광열촉매를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 광열촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 광열촉매를 이용한, 이산화탄소로부터 메탄의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0017] 본 발명은 루테튬(Ru) 및 구리크롬산화물을 포함하고,

[0018] 상기 루테튬과 구리크롬산화물은 접합 구조를 갖는 것인, 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 구리 전구체, 크롬 전구체 및 염기성 용액을 혼합하고 수열합성하여 구리크롬산화물을 제조하는 단계(단계 1);

[0021] 유기 용매에 상기 단계 1에서 제조된 구리크롬산화물과 루테튬 전구체를 혼합하여 접합시키는 단계(단계 2); 및

[0022] 상기 단계 2의 접합 후, 열처리하여 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 상기 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매의 제조방법을 제공한다.

[0024] 나아가, 본 발명은 광조사하에 상기 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 이용하여 이산화탄소 및 수소를 반응시켜 메탄을 생산하는 방법을 제공한다.

## 발명의 효과

[0026] 본 발명의 루테튬-구리크롬산화물의 접합구조 광열촉매는 별도의 열 공급 없이도 집광한 태양광 조사하에 메탄 생성 효율이 순수한 루테튬보다 1만배 이상, 종래에 보고된 루테튬-실리콘 나노와이어 접합구조 시스템보다 5배 이상 높은 바, 우수한 효율의 광열촉매가 제공될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 루테튬-구리크롬산화물의 접합구조를 갖는 광열촉매 제조과정을 나타낸 모식도이다.

도 2는 구리크롬산화물(a,b)과 루테튬-구리크롬산화물 접합구조(c,d)의 투과전자현미경 사진이다.

도 3은 루테튬-구리크롬산화물 간의 접합구조를 갖는 광열촉매와 비교예 광열촉매의 기체상에서의 빛 조사 광량에 따른 표면 온도를 나타낸 그래프이다.

도 4는 루테튬-구리크롬산화물 접합구조를 갖는 광열촉매의 빛 조사에 따른 전하이동 메커니즘을 나타낸 모식도이다.

도 5는 루테튬-구리크롬산화물(질량비 30:70) 간의 접합구조를 갖는 광열촉매, 순수한 구리크롬산화물 및 순수한 루테튬의 파장에 따른 흡수율의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 6은 루테튬-구리크롬산화물 간의 접합구조를 갖는 광열촉매의 조사 광량에 따른 메탄 생성량 변화를 통해 광열촉매 효율을 나타낸 그래프이다.

도 7은 루테튬-구리크롬산화물 간의 접합구조를 갖는 광열촉매와, 순수한 구리크롬산화물 및 순수한 루테튬의 시간분해 광발광 분광법(time resolved photoluminescence spectroscopy)을 통해 형광 수명을 측정된 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0031] 본 발명은 루테튬(Ru) 및 구리크롬산화물을 포함하고,

[0032] 상기 루테튬과 구리크롬산화물은 접합 구조를 갖는 것인, 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 제공한다.

[0034] 이하, 본 발명에 따른 광열촉매에 대하여 상세히 설명한다.

[0036] 본 발명에 따른 광열촉매는 루테튬(Ru)과 구리크롬산화물( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) 간의 접합구조가 형성되어 전 영역의 태양광을 활용하여 이산화탄소와 수소로부터 메탄을 효율적으로 생성하는 광열촉매이다. 특히 태양광 전 영역에서 흡수가 뛰어나며, 루테튬과의 전하이동에 우수한 특성을 나타내는 구리크롬산화물( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ )을 제조하여 적용함으로써 광열촉매 효율을 극대화하였다.

[0037] 본 발명의 일 구체예에서, 나노 사이즈의 구리크롬산화물( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ )을 제조하기 위해, 증류수에 염화구리 이수화물( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 분말 및 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 분말을 첨가 교반한 후, pH를 조절하기 위해 염기성 용액을 첨가하고, 교반시킨 후 수열합성을 통해 구리크롬산화물( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ )분말을 제조하였고, 이를 루테튬 나노입자와 접합하기 위해, 먼저 메탄올 용액에 삼루테튬십이카보닐( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ) 분말을 첨가하여 교반한 후, 상기 구리크롬산화물을 첨가한 후 교반하여 루테튬-구리크롬산화물 전구체 접합 구조의 나노 입자를 제조하였고, 용매를 건조시킨 후, 소성 가공하여 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 제조하였다.

[0038] 제조된 루테튬-구리크롬산화물 접합구조 광열촉매는 자외선-가시광-적외선에서 이산화탄소와 수소로부터 메탄을 생성시키고, 그 효율은 종래의 광촉매 대비 우수하다.

- [0039] 본 발명에 따른 루테튬-구리크롬산화물 집합구조를 갖는 광열촉매는 다음과 같은 원리에 의해 광열촉매로 작용할 수 있다. Ru 금속은 150 ℃ 이상의 온도에서 이산화탄소로부터 메탄을 생성하는 열촉매로 널리 알려져 있다. 본 발명에서 새로이 적용한 구리크롬산화물은 태양광을 흡수하여 온도를 상승시키는 작용을 하며, 도 3과 표 2에 나타난 바와 같이 빛의 세기에 따라 표면 온도가 상승하며, 표면에 담지된 Ru의 온도 상승을 유발한다. 빛의 세기에 따른 온도상승 값은 Ozin 그룹에서 발표한 Ru/실리콘 나노와이어 구조보다 현저히 높은 표면 온도를 나타낸다. 이 결과는 구리크롬산화물이 매우 효율적인 광열 물질이라는 것을 시사한다. 한편으로 구리크롬산화물은 루테튬과 전하이동 작용을 일으켜 루테튬 열촉매의 효율을 한층 향상시키는 메커니즘을 나타낸다. 도 4에 나타난 것처럼 구리크롬산화물은 에너지 밴드갭이 1.40 eV이며 전도대(CB)는 +0.52 V(vs. NHE), 가전도대(VB)는 +1.92 V(vs. NHE)에 위치한다. 그러나 많은 에너지 준위들이 중간에 위치하고 있으므로, 자외선-가시광-적외선 범위에서 흡광도가 매우 크다. 루테튬의 일함수는 +0.36 V(vs. NHE)로 구리크롬산화물의 전도대로부터 전자를 전달 받을 수 있다. 따라서 루테튬-구리크롬산화물 집합구조는 자외선-가시광-적외선 영역에서 집합에 의한 전자 흐름에 적합한 구조가 될 것이다. 즉 구리크롬산화물의 들뜬 전자 위치가 루테튬의 일함수보다 충분히 높은 에너지 위치에 있기 때문에 효과적으로 전자가 루테튬으로 이동할 수 있다. 한편으로 구리크롬산화물에 생성된 정공 또한 루테튬으로 이동이 가능하여, 수소(H<sub>2</sub>)를 proton ion(H<sup>+</sup>)으로 전환하는 반응이 가능할 것이다. 생성된 H<sup>+</sup>은 이산화탄소 환원 반응에 중요하게 사용된다.
- [0041] 여기서, 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매에서 루테튬과 구리크롬산화물의 비율은 질량비로 2:98 - 70:30 범위로 제조하며, 예를 들어 5:95 - 65:35, 10:90 - 60:40, 또는 10:90 - 50:50로 제조될 수 있고, 또는 3:97 - 50:50로 제조될 수 있고, 일 구체예로 30:70의 질량비인 시료가 사용될 수 있다.
- [0042] 상기 질량비에 있어서, 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매에서 메탄을 생성시키는 주촉매는 루테튬이므로, 루테튬이 질량비로 2 wt% 미만으로 되는 경우 촉매효능이 거의 없는 문제가 있고, 루테튬이 70 wt%를 초과하는 경우, 구리크롬산화물의 비율이 30wt% 미만으로 비율이 작아지는 바, 루테튬에 충분한 열 공급이 이루어지지 못하고, 전하전달율도 현저히 저하되어, 촉매효능이 거의 없는 문제가 있다.
- [0044] 본 발명의 다른 측면에서, 구리크롬산화물에 다양한 금속원소의 치환이 가능하다. 예를들어, 구리크롬산화물은 CuCr<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub>일 수 있고, 여기서 M = Zn, Sn, Ni, Mn, Co, Fe, Al 등이며, 상기 x는 0 ≤ x ≤ 1.2 범위를 가질 수 있다. 예를 들어, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 구조에서 Cr의 일부를 Zn, Sn, Ni, Mn, Co, Al 등으로 치환할 수 있는데, 이에 제한되지 않으나, 상기 금속 M은 이의 염화물, 염화수화물 등의 형태로 첨가될 수 있다. M으로 Cr이 일부 치환된 CuCr<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub>의 예로는, CuCrZnO<sub>4</sub>, CuCrSnO<sub>4</sub>, CuCrNiO<sub>4</sub>, CuCrMnO<sub>4</sub>, CuCrCoO<sub>4</sub>, CuCrAlO<sub>4</sub>이 있을 수 있고, 본 발명의 일 구체예에서, 이들을 루테튬과 접합시켜 광열촉매로 사용한 결과, 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매에 근접하는 메탄발생 특성이 나타나는 것으로 확인되었다.
- [0046] 또한, 본 발명은 구리 전구체, 크롬 전구체 및 염기성 용액을 혼합하고 수열합성하여 구리크롬산화물을 제조하는 단계(단계 1);
- [0047] 유기 용매에 상기 단계 1에서 제조된 구리크롬산화물과 루테튬 전구체를 혼합하여 접합시키는 단계(단계 2); 및
- [0048] 상기 단계 2의 접합 후, 열처리하여 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 상기 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0050] 이하, 본 발명에 따른 루테튬-구리크롬산화물 집합구조 광열촉매의 제조방법을 단계별로 상세하게 설명한다.
- [0052] 본 발명의 루테튬-구리크롬산화물 집합구조 광열촉매의 제조 방법에 있어서, 상기 단계 1은 구리 전구체, 크롬 전구체 및 염기성 용액을 혼합하고 수열합성하여 구리크롬산화물을 제조하는 단계이다.

- [0054] 여기서, 상기 단계 1의 구리 전구체는 이에 제한되는 것은 아니나, 염화구리( $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ), 염화구리수화물( $\text{CuCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), 브롬화구리( $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuBr}_2$ ), 불화구리( $\text{CuF}_2$ ) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있고, 바람직하게 염화구리 이수화물( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )을 사용할 수 있다.
- [0055] 상기 단계 1의 크롬 전구체는 이에 제한되는 것은 아니나, 염화크롬( $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ), 염화크롬수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), 브롬화크롬( $\text{CrBr}_3$ ), 불화크롬( $\text{CrF}_3$ ) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있고, 바람직하게 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )을 사용할 수 있다.
- [0056] 상기 단계 1의 염기성 용액은 수산화나트륨( $\text{NaOH}$ ) 용액, 암모니아수( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 용액, 탄산수소나트륨( $\text{NaHCO}_3$ ) 용액 및 아세트산나트륨( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) 등을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0058] 또한, 상기 단계 1에서 염기성 용액은 pH를 조절하기 위해 혼합될 수 있고, 상기 단계 1에서 혼합된 혼합물은 pH는 13 이상인 것이 바람직하고, pH가 14인 것이 가장 바람직하다.
- [0060] 나아가, 상기 단계 1의 수열합성은  $150^\circ\text{C}$  내지  $250^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수행될 수 있고,  $160^\circ\text{C}$  내지  $240^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수행될 수 있으며,  $170^\circ\text{C}$  내지  $230^\circ\text{C}$ 의 온도 또는 약  $200^\circ\text{C}$ 에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 단계 1의 수열합성은 6시간 내지 30시간 동안 수행될 수 있고, 8시간 내지 28시간 동안 수행될 수 있으며, 15시간 내지 25시간 또는 약 20시간 동안 수행될 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 구체예에서, 증류수에 염화구리 이수화물( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 분말 및 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 분말을 첨가 교반한 후 pH를 조절하기 위해 염기성 용액을 첨가 및 교반시킨 후 수열합성을 통해 30 nm 크기의 구리크롬산화물( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) 분말을 제조하는 단계이다. 상기 단계 1에서 염화구리 이수화물( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 및 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 혼합 용액에 첨가되는 염기성 용액은 수산화나트륨 수용액( $\text{NaOH}$ )인 것이 바람직하다. 상기 단계 1에서 제조되는 구리크롬산화물은 에너지 밴드갭이 1.40 eV이며 전도대(CB)는 +0.52 V vs. NHE, 가전자대는(VB)는 +1.92 V에 위치한다. 그러나 실제로는 가능한 명시된 전도대 및 가전자대 사이에 결합구조에 기인한 수많은 에너지 준위가 존재하여 자외선-가시광-적외선 전 영역에서 흡수가 가능하다. 따라서 빛을 받아 들뜬 구리크롬산화물의 전자는 루테튬 광열촉매로의 이동이 가능하고, 구리크롬산화물의 정공 역시 루테튬 광열촉매로의 이동이 가능하다. 또한 구리크롬산화물은 빛을 받아 열을 내는 광열변환 물질로 알려져 있다. 빛을 받아 생성된 구리크롬산화물의 열 역시 루테튬으로 전달되어 이산화탄소 환원 효율 향상에 영향을 준다.
- [0064] 다음으로, 본 발명의 루테튬-구리크롬산화물 접합구조 광열촉매의 제조 방법에 있어서, 상기 단계 2는 유기 용매에 상기 단계 1에서 제조된 구리크롬산화물과 루테튬 전구체를 혼합하여 접합시키는 단계이다.
- [0066] 상기 단계 2의 루테튬 전구체는 루테튬 착화합물인 것으로 이해될 수 있고, 예를 들어, 염화루테튬( $\text{RuCl}_3$ ), 염화루테튬수화물( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), 도데카카르보닐트리루테튬( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있고, 바람직하게 도데카카르보닐트리루테튬( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ )을 사용할 수 있다.
- [0068] 상기 단계 2에서 사용되는 알콜 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올 등을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 알콜 용매는 도데카카르보닐트리루테튬( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ) 분말을 용해시킬 수 있어서 반응을 원활하게 진행시킬 수 있고, 알콜류는 다른 용매에 비해 끓는점이 낮기 때문에 열처리 과정에서 비교적 제거가 용이하다는 장점이 있다.
- [0070] 한편, 상기 루테튬 전구체와 구리크롬산화물의 혼합은 최종 제조되는 루테튬-구리크롬산화물의 질량비가 2:98 -

70:30 범위, 예를 들어 5:95 - 65:35, 10:90 - 60:40, 또는 10:90 - 50:50, 또는 3:97 - 50:50, 또는 일 구체 예로 30:70의 질량비가 될 수 있도록 혼합시킬 수 있다.

[0071] 또한, 구리크롬산화물에 다양한 금속원소의 치환이 가능한데, 예를들어, 구리크롬산화물은  $\text{CuCr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 일 수 있고, 여기서  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Sn}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Al}$  등이며, 상기  $x$ 는  $0 \leq x \leq 1.2$  범위를 가질 수 있다. 예를 들어,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  구조에서 Cr의 일부를 Zn, Sn, Ni, Mn, Co, Al 등으로 치환할 수 있고, 이에 제한되지 않으나, 상기 금속 M은 이의 염화물, 염화수화물 등의 형태로 첨가될 수 있다.

[0072] 상기 M의 염화물 또는 염화수화물은 상기 루테튬과 혼합되는 구리크롬산화물을 일부 대체하는 것으로서 첨가될 수 있으며, 최종 생성물이 M으로 Cr이 일부 치환된 것으로서 예를 들어,  $\text{CuCrZnO}_4$ ,  $\text{CuCrSnO}_4$ ,  $\text{CuCrNiO}_4$ ,  $\text{CuCrMnO}_4$ ,  $\text{CuCrCoO}_4$ ,  $\text{CuCrAlO}_4$ 이 생성될 수 있다.

[0074] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 단계 2는 메탄올 용액에 도데카카르보닐트리루테튬( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ) 분말을 첨가하여 6 시간동안 교반한 후, 상기 단계 1에서 제조된 구리크롬산화물 분말을 첨가한 후 추가로 4 시간 교반하여 루테튬-구리크롬산화물 전구체 접합구조를 제조하는 단계이다.

[0076] 나아가, 본 발명의 루테튬-구리크롬산화물 접합구조 광열촉매의 제조 방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2의 접합 후, 열처리하여 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 제조하는 단계이다.

[0078] 상기 단계 3에서 열처리는 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 단계 2의 이후에 용매, 기타 잔여물 등의 유기물을 열처리를 통해 제거하는 단계로 이해될 수 있는데, 예를 들어, 상기 단계 1 및 2에 사용되었던 용매, 잔여물, 등을 제거하고, 또한 상기 루테튬 전구체에서 루테튬 외의 리간드 물질을 열처리를 통해 제거시키는 것으로 이해될 수 있다. 예를 들어, 건조를 통하여 용매를 먼저 제거한 후, 열처리하는 것일 수 있고, 또는 건조 없이 한 번의 열처리를 통해 용매와 리간드 물질을 제거하는 것일 수 있다.

[0079] 본 발명의 일 구체예에서, 먼저 건조를 통하여 용매를 제거하였고, 이어서 소성 가공하여 기타 유기물을 제거하고 최종적으로 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 제조하였다.

[0080] 여기서, 상기 건조는 용매 제거가 가능한 방법이라면 특별히 제한이 없고, 상기 소성 가공 역시 최종 생성물로 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 제외한 기타 잔여물(유기물)을 제거할 수 있는 조건의 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 230℃ 내지 480℃의 온도에서 수행될 수 있고, 250℃ 내지 460℃의 온도에서 수행될 수 있으며, 280℃ 내지 400℃의 온도에서 수행될 수 있고, 또는 약 300℃의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 열처리는 1시간 내지 5시간 동안 수행될 수 있으며, 2시간 내지 4시간 동안 수행될 수 있고, 또는 약 2시간 동안 수행될 수 있다.

[0082] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 단계3은 상기 단계 2에서 제조된 루테튬-구리크롬산화물 전구체 접합구조에서 유기용매를 제거한 후 소성 가공을 통해 루테튬-구리크롬산화물 접합구조의 나노입자를 합성하는 단계이다. 여기서, 용매 제거를 위한 온도는 100 ℃이고, 접합구조 형성을 위한 소성 온도는 300 ℃로 하였고, 소성 시간은 2 시간으로 고온에서 단시간에 소성하는 방법이 접합구조 형성에 유리하며, 두 물질간의 화학반응을 방지할 수 있다는 측면에서 바람직하다.

[0084] 마지막으로, 본 발명 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3에서 제조된 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 유리 기판 위에 증착하는 단계(단계 4)가 더 포함될 수 있다.

[0085] 나아가, 상기 단계 4에 앞서, 먼저 구리크롬산화물을 유리 기판 위에 증착하고, 이 위에 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 증착시킬 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 단계 4는 증류수 10 mL에 분산된 1 g의 구리크롬산화물을 유리기판 상부에 닥터 블레이드법으로 코팅 후 100 ℃에서 건조하여 구리크롬산화물 필름을 제조하고, 증류수 5 mL에 분산된 30 mg의

루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 상기 제조한 구리크롬산화물 필름 상부에 드롭-캐스팅 방식으로 코팅한 후, 100 °C에서 건조한다.

[0087] 여기서, 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 구리크롬산화물 위에 코팅하는 이유는 광원 조사시 하부의 구리크롬산화물 층에 의해 충분한 온도 상승을 유도하기 위해서이다.

[0089] 본 발명에 따른 루테튬-구리크롬산화물 접합구조를 갖는 광열촉매는 다음과 같은 원리에 의해 광열촉매로 작용할 수 있다. Ru 금속은 150 °C 이상의 온도에서 이산화탄소로부터 메탄을 생성하는 열촉매로 널리 알려져 있다. 본 발명에서 새로이 적용한 구리크롬산화물은 태양광을 흡수하여 온도를 상승시키는 작용을 하며, 도 3과 표 2에 나타난 바와 같이 빛의 세기에 따라 표면 온도가 상승하며, 표면에 담지된 Ru의 온도 상승을 유발한다. 빛의 세기에 따른 온도상승 값은 Ozin 그룹에서 발표한 Ru/실리콘 나노와이어 구조보다 현저히 높은 표면 온도를 나타낸다. 이 결과는 구리크롬산화물이 매우 효율적인 광열 물질이라는 것을 시사한다. 한편으로 구리크롬산화물은 루테튬과 전하이동 작용을 일으켜 루테튬 열촉매의 효율을 한층 향상시키는 메커니즘을 나타낸다. 도 4에 나타난 것처럼 구리크롬산화물은 에너지 밴드갭이 1.40 eV이며 전도대(CB)는 +0.52 V(vs. NHE), 가전도대(VB)는 +1.92 V(vs. NHE)에 위치한다. 그러나 많은 에너지 준위들이 중간에 위치하고 있으므로, 자외선-가시광-적외선 범위에서 흡광도가 매우 크다. 루테튬의 일함수는 +0.36 V(vs. NHE)로 구리크롬산화물의 전도대로부터 전자를 전달 받을 수 있다. 따라서 루테튬-구리크롬산화물 접합구조는 자외선-가시광-적외선 영역에서 접합에 의한 전자 흐름에 적합한 구조가 될 것이다. 즉 구리크롬산화물의 들뜬 전자 위치가 루테튬의 일함수보다 충분히 높은 에너지 위치에 있기 때문에 효과적으로 전자가 루테튬으로 이동할 수 있다. 한편으로 구리크롬산화물에 생성된 정공 또한 루테튬으로 이동이 가능하여, 수소( $H_2$ )를 proton ion( $H^+$ )으로 전환하는 반응이 가능할 것이다. 생성된  $H^+$ 은 이산화탄소 환원 반응에 중요하게 사용된다.

[0091] 나아가, 본 발명은 광조사하에 상기 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 이용하여 이산화탄소 및 수소를 반응시켜 메탄을 생산하는 방법을 제공한다.

[0093] 본 발명에서 제시하는 루테튬(Ru) 및 구리크롬산화물을 포함하고, 상기 루테튬과 구리크롬산화물은 접합 구조를 갖는 것인, 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 이용하여 이산화탄소 및 수소를 반응시킴으로써 메탄( $CH_4$ ) 생성을 효과적으로 수행할 수 있다.

[0094] 상기 메탄을 생산하는 방법에 있어서, 상기 광조사는 메탄 생성이 가능한 광조사라면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 태양광 조사, 바람직하게 집광한 태양광 조사를 사용할 수 있다. 또한, 광조사시 특정 파장대의 빛을 선택적으로 사용하는 것을 제외하는 것은 아니지만, 본 발명의 광열촉매는 적외선-가시광-자외선 제한 없이 광열촉매가 광을 흡수할 수 있고 메탄을 생성시킬 수 있다.

[0095] 한편, 본 발명의 일 측면에서 광조사는 광 세기, 광량을 메탄 생성량, 상기 광열촉매의 메탄 발생 속도(효율)의 측면에서 고려하여 조절할 수 있다.

[0096] 다른 한편, 상기 집광한 태양광은 예를 들어, 10 Sun 이상, 10-20 Sun, 또는 10-15 Sun으로 집광한 태양광을 사용할 수 있다.

[0098] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

[0099] 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것 일뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

#### [0101] <실시예 1> 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매의 제조

[0102] Ru :  $CuCr_2O_4$ 의 질량비가 30 : 70 인 루테튬-구리크롬산화물 접합구조의 광열촉매를 제조하기 위하여 다음과 같

이 실시하였다.

[0104] 단계 1: 구리크롬산화물( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) 분말을 제조하는 단계

[0105] 1 M의 염화구리 이수화물( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 10 mL와 1 M의 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 20 mL를 비커에서 균일하게 5 시간동안 교반한다. 10 M의 수산화나트륨 수용액을 교반된 용액에 첨가하여 구리크롬 수산화물을 침전된 형태로 얻는다. 2시간 교반을 통해 충분한 구리크롬 수산화물을 얻고, 200 °C에서 20 시간동안 수열합성을 진행한다. 후처리로, 원심분리된 입자들을 감압 건조 후 550 °C에서 5 시간동안 결정화를 진행하여 구리크롬산화물 분말을 제조하였다.

[0107] 단계 2: 루테튬-구리크롬산화물 접합구조의 광열촉매의 제조

[0108] 메탄올 용액 250 mL에 도데카카르보닐트리루테튬( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ) 분말 88.55 mg을 첨가하여 6 시간동안 교반한 후, 상기 단계 1에서 제조된 구리크롬산화물 분말 140 mg을 첨가한 후 추가로 4 시간 교반한다.

[0110] 단계 3: 용매 제거 및 소성 가공 단계

[0111] 상기 단계 2에서 사용된 용매를 건조시킨 후 300 °C에서 2 시간동안 소성 가공하여 루테튬-구리크롬산화물 분말을 제조하였다.

[0113] 단계 4: 루테튬-구리크롬산화물 촉매의 증착 단계

[0114] 증류수 10 mL에 분산된 1 g의 구리크롬산화물을 에칭된 글래스 홀더 상부에 드롭캐스팅 법으로 증착한 후 100 °C에서 건조한다. 이어서, 증류수 5 mL에 분산된 30 mg의 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 구리크롬산화물이 증착된 글래스 홀더 상부에 드롭캐스팅 법으로 증착한 후 100 °C에서 건조한다.

[0116] **<실시예 2> 루테튬- $\text{CuCrZnO}_4$  광열촉매의 제조**

[0117] 상기 실시예 1의 단계 1에서 1 M의 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 20 mL를 사용하는 것을 대신하여, 1 M의 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 10 mL와 1 M의 염화아연( $\text{ZnCl}_2$ ) 10 mL 혼합물을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같이 수행하여 아연이 치환된 구리크롬산화물( $\text{CuCrZnO}_4$ ) 제조하고, 이를 루테튬과 접합시켜 광열촉매를 제조하였다.

[0119] **<실시예 3> 루테튬- $\text{CuCrSnO}_4$  광열촉매의 제조**

[0120] 상기 실시예 1의 단계 1에서 1 M의 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 20 mL를 사용하는 것을 대신하여, 1 M의 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 10 mL와 1 M의 염화주석( $\text{SnCl}_2$ ) 10 mL 혼합물을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같이 수행하여 주석이 치환된 구리크롬산화물( $\text{CuCrSnO}_4$ ) 제조하고, 이를 루테튬과 접합시켜 광열촉매를 제조하였다.

[0122] **<실시예 4> 루테튬- $\text{CuCrNiO}_4$  광열촉매의 제조**

[0123] 상기 실시예 1의 단계 1에서 1 M의 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 20 mL를 사용하는 것을 대신하여, 1 M의 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 10 mL와 1 M의 염화니켈 육수화물( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 10 mL 혼합물을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같이 수행하여 니켈이 치환된 구리크롬산화물( $\text{CuCrNiO}_4$ ) 제조하고, 이를 루테튬과 접

합시켜 광열촉매를 제조하였다.

[0125] <실시예 5> 루테늄-CuCrMnO<sub>4</sub> 광열촉매의 제조

[0126] 상기 실시예 1의 단계 1에서 1 M의 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 20 mL를 사용하는 것을 대신하여, 1 M의 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 10 mL와 1 M의 염화망간 사수화물( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 10 mL 혼합물을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같이 수행하여 망간이 치환된 구리크롬산화물( $\text{CuCrMnO}_4$ ) 제조하고, 이를 루테늄과 접합시켜 광열촉매를 제조하였다.

[0128] <실시예 6> 루테늄-CuCrCoO<sub>4</sub> 광열촉매의 제조

[0129] 상기 실시예 1의 단계 1에서 1 M의 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 20 mL를 사용하는 것을 대신하여, 1 M의 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 10 mL와 1 M의 염화코발트 육수화물( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 10 mL 혼합물을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같이 수행하여 코발트가 치환된 구리크롬산화물( $\text{CuCrCoO}_4$ ) 제조하고, 이를 루테늄과 접합시켜 광열촉매를 제조하였다.

[0131] <실시예 7> 루테늄-CuCrAlO<sub>4</sub> 광열촉매의 제조

[0132] 상기 실시예 1의 단계 1에서 1 M의 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 20 mL를 사용하는 것을 대신하여, 1 M의 염화크롬 육수화물( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 10 mL와 1 M의 염화알루미늄 육수화물( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 10 mL 혼합물을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같이 수행하여 알루미늄이 치환된 구리크롬산화물( $\text{CuCrAlO}_4$ ) 제조하고, 이를 루테늄과 접합시켜 광열촉매를 제조하였다.

[0134] <비교예 1> 구리크롬산화물 광촉매의 제조

[0135] 실시예 1의 단계 1에서 제조한 순수한 구리크롬산화물( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ )을 광촉매로 사용하였다.

[0137] <비교예 2> 루테늄 광열촉매의 제조

[0138] 순수한 루테늄(Ru)을 광열촉매로 사용하였다.

[0140] <비교예 3> 루테늄-실리카 광열촉매의 제조

[0141] Ru : SiO<sub>2</sub>의 질량비가 30 : 70 인 루테늄-실리카 접합구조의 광열촉매를 제조하기 위해, 다음과 같이 수행하였다.

[0142] 구체적으로, 100 mL 메탄올, 5.6 mL 암모니아 수용액, 18 mL의 증류수를 교반한 후, 6.25 mL TEOS(tetraethyl orthosilicate)를 첨가하고, 이를 1 시간동안 교반한다. 합성된 SiO<sub>2</sub> 나노입자를 원심분리를 통해 회수하고, IPA(isopropyl alcohol)을 통해 세척한다. 실시예 1의 단계 2, 단계 3 과정에서 단계 1에서 합성한 구리크롬산화물 대신 합성한 실리카(SiO<sub>2</sub>)를 사용하여 질량비가 30 : 70인 루테늄-실리카 접합구조의 광열촉매를 제조하였다.

[0144] <비교예 4> 플라티늄-이산화티탄 광촉매의 제조

[0145] Pt : TiO<sub>2</sub>의 질량비가 0.6 : 100인 플라티늄-이산화티탄 접합구조 광촉매를 제조하기 위해, 다음과 같이 수행하

였다.

[0146] 6 mg의  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 를 혼합용액 30 mL(증류수 : 메탄올 = 4 : 1)에 용해시킨다. 상업용  $\text{TiO}_2$ (P25) 분말 1 g을  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 를 용해시킨 혼합용액에 넣고 3 시간 교반한다. 상기 용액을 300 W 제논(Xe) 램프(Newport, model: 66902)에 교반을 하며 1 시간 노출시킨다. 제조된 Pt/ $\text{TiO}_2$ 를 원심분리를 통해 회수하고 80 °C에서 4 시간 건조하여 0.6 wt% Pt/ $\text{TiO}_2$  접합구조의 광촉매를 제조하였다.

[0148] <실험예 1> 물리적 특성 평가

[0149] <1-1> 투과전자현미경

[0150] 본 발명에 따른 구리크롬산화물, 루테튬-구리크롬산화물 간의 접합구조체 광열촉매의 형태를 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0152] 실시예 1의 단계 1에 따라 제조된 구리크롬산화물 입자와 실시예 1의 최종 제조된 루테튬-구리크롬산화물 접합구조체를 투과전자현미경 TEM(Transmission electron microscope)으로 촬영하여 그 결과를 도 2에 도시하였다.

[0154] 도 2에 도시되는 바와 같이, 구리크롬산화물 입자(약 40 nm)가 루테튬과 접합구조를 형성하고 있음을 확인할 수 있었다.

[0156] <1-2> 흡수율(Absorbance)

[0157] 본 발명에 따른 구리크롬산화물과 루테튬간의 접합구조체의 광열촉매가 형성됨에 따른 흡수율의 변화를 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0159] 순수한 구리크롬산화물(비교예 1), 루테튬(비교예 2), 루테튬-구리크롬산화물 접합구조체(실시예 1)의 파장에 따른 흡수율의 변화를 자외선 및 가시광 분자흡수분광광도계(UV/VIS spectrometer diffuse reflectance, Lambda 40, PerkinElmer사)를 사용하여 측정하고 그 결과를 도 5에 도시하였다.

[0161] 도 5에 나타난 바와 같이, 구리크롬산화물은 1000 nm 파장 영역을 제외하고 자외선-가시광-적외선 영역에서 전반적으로 매우 높은 흡수를 보인다. 루테튬 촉매 또한 자외선-가시광-적외선 영역에서 흡수가 높은 것을 확인하였고, 이를 접합한 구조인 루테튬-구리크롬산화물 구조에서도 마찬가지로 흡수가 매우 높은 것을 확인하였다.

[0162] 따라서, 본 발명에 따른 루테튬-구리크롬산화물 접합구조의 광열촉매는 자외선-가시광-적외선 영역의 빛을 흡수할 수 있으므로 종래의 루테튬 개별입자보다 폭넓게 사용될 수 있다.

[0164] <실험예 2> 조사 광량에 따른 메탄 발생 실험

[0165] 자외선-가시광-적외선 응답 광열촉매 효율 측정은 다음과 같이 실시하였다.

[0167] 이산화탄소와 수소가 4 : 1 비율로 1 atm 기압으로 채워진 0.45 L 반응기에 실시예 1을 300 W의 제논(Xe) 램프로 빛을 조사하였다. 이때, 빛은 제논(Xe) 램프의 빛을 필터 없이 사용하였고, 광량을 변화시켜가며 광 세기를 Newport Power Meter(model : 1919-R)로 측정하였다. 실시예 1에서 제조한 루테튬-구리크롬산화물을 대상으로 광열촉매 반응을 진행하였으며, 2 시간동안 빛을 조사한 후 이산화탄소가 환원되어 생성된 메탄의 농도를 기체 크로마토그래피(Model 7890A, Agilent Technologies사)로 분석하고, 초기 상온에서 증가한 온도를 측정하여 그 결과를 표 1 및 도 6에 나타내었다.

표 1

| 광량 (mW/cm <sup>2</sup> ) | 기판 온도 (K) | 생성된 메탄 발생 속도 (mmol/g · h) |
|--------------------------|-----------|---------------------------|
| 950                      | 348       | 1.91                      |
| 1300                     | 368       | 2.24                      |
| 1550                     | 393       | 2.94                      |
| 1700                     | 416       | 3.72                      |

도 6은 본 발명에 따른 루테튬-구리크롬산화물 접합구조체를 갖는 실시예 1의 광열촉매제를 사용하여 기체상에서 광량에 따른 증가 온도와 메탄 발생 효율을 비교한 결과 그래프이다.

도 6 및 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 루테튬-구리크롬산화물 접합구조는 자외선-가시광-적외선 영역에서의 빛을 흡수하여 온도를 증가시키고 이에 따라 메탄 발생 속도에 영향을 주게된다. 삽입되어 있는 그림은 루테튬-구리크롬산화물 접합구조 광열촉매의 Arrhenius plot으로 Activation energy는 11.90 kJ/mol로 매우 효과적인 광열촉매인 것을 확인할 수 있다.

#### <실험예 2> 다양한 광열촉매 대상의 메탄 발생 실험

이산화탄소와 수소가 4 : 1 비율로 1 atm 기압으로 채워진 0.45 L 반응기에 실시예 1-7에서 제조된 루테튬-구리크롬산화물 및 루테튬-여러 원소가 치환된 구리크롬산화물, 비교예 1-4의 광촉매제를 각각 30 mg씩 넣고 300 W Xe 램프를 조사하였다. 이때, 빛은 제논(Xe) 램프의 빛을 필터 없이 사용하였고 광량의 세기를 조절하여 378-391 K로 조절하였다. 상기 광열촉매 반응에 의하여 30 분 간격으로 2 시간동안 빛을 조사한 후 이산화탄소가 환원되어 생성된 메탄의 농도를 기체 크로마토그래피(Model 7890A, Agilent Technologies사)로 분석하였다.

표 2는 본 발명에 따른 광열촉매제의 기체상에서의 이산화탄소 환원에 의한 메탄 발생 결과 그래프이다.

표 2

| 광열촉매                                | 촉매 표면 온도 (K) | 생성된 메탄 발생 속도 (mmol/g · h) |
|-------------------------------------|--------------|---------------------------|
| Ru-CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 388.0        | 2.75                      |
| Ru-SiNW                             | 378          | 0.31                      |
| Ru-CuCrZnO <sub>4</sub>             | 385          | 2.46                      |
| Ru-CuCrSnO <sub>4</sub>             | 382          | 2.35                      |
| Ru-CuCrNiO <sub>4</sub>             | 381          | 2.25                      |
| Ru-CuCrMnO <sub>4</sub>             | 391          | 2.57                      |
| Ru-CuCrCoO <sub>4</sub>             | 384          | 2.40                      |
| Ru-CuCrAlO <sub>4</sub>             | 383          | 2.48                      |

실시예 1 내지 4의 루테튬-구리크롬산화물 접합구조의 광열촉매제는 실리콘 나노와이어-루테튬 접합구조보다 12.3배, 여러금속으로 치환된 루테튬-구리크롬산화물 접합구조보다 약 1.1배 높은 광열촉매 효율을 보였으며, 순수한 루테튬보다 14860배, 플라티늄-이산화티탄 접합구조보다 523배 높은 광열촉매 효율을 보였다. 순수한 구

리크롬산화물과, 실리카-루테튬 접합구조에서는 메탄이 발생되지 않았다.

**<실험예 3> 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매에서 루테튬-구리크롬산화물 간의 조성비율에 따른 메탄발생 촉매효율**

상기 실시예 1의 단계 1에서 Ru : CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 질량비를 100:0, 90:10, 70:30, 50:50, 30:70, 10:90, 2:98, 0:100으로 변화시켰다. 질량비를 제외하고, 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매의 모든 합성조건은 실시예 1과 동일하게 하여 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 제조하였고, 다양한 조성의 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매를 대상으로 기체상에서의 이산화탄소 환원에 의한 메탄 발생 실험을 수행하였다.

**표 3**

| 광열촉매의 Ru : CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 질량비 | 생성된 메탄 발생 속도<br>(mmol/g · h) |
|-------------------------------------------------|------------------------------|
| 100 : 0                                         | 0.0003                       |
| 90 : 10                                         | 0.07                         |
| 70 : 30                                         | 1.37                         |
| 50 : 50                                         | 2.75                         |
| 30 : 70                                         | 2.12                         |
| 10 : 90                                         | 1.32                         |
| 2 : 98                                          | 0.42                         |
| 0 : 100                                         | 0                            |

표 3에 확인되는 바와 같이, 광열촉매의 Ru : CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 질량비가 50 : 50인 경우, 가장 우수한 메탄 발생 속도가 나타나고, 루테튬-구리크롬산화물 광열촉매에서 메탄을 생성시키는 주촉매는 루테튬이므로, 루테튬이 질량비로 2 wt% 미만으로 되는 경우 촉매효능이 거의 없었다. 반대로 루테튬이 50 wt%를 초과하는 경우, 구리크롬산화물의 비율이 50wt% 미만으로 작아져 루테튬에 충분한 열을 공급하지 못하거나 전하전달율이 떨어져서 촉매 효율이 저하되며, 구리크롬산화물의 비율이 30wt% 미만인 경우 촉매효능이 거의 없었다.

**<실험예 4> 시분해능 발광 스펙트럼 측정을 통한 형광 수명 측정**

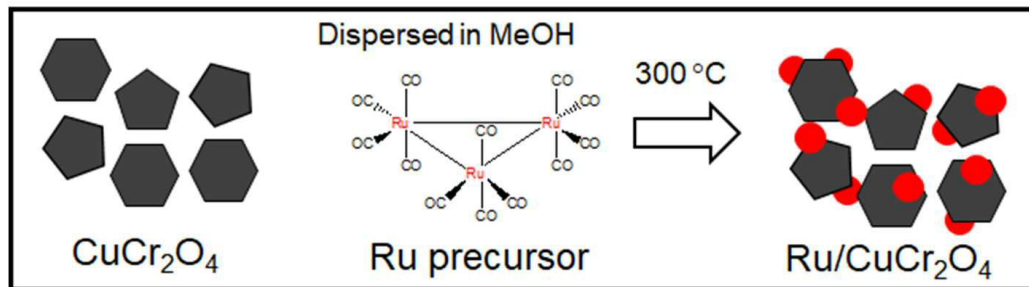
실시예 1의 루테튬-구리크롬산화물 접합구조체와 비교예 1의 순수한 구리크롬산화물, 비교예 2의 순수한 루테튬을 대상으로 시분해능 발광 스펙트럼 측정을 진행했다. 측정에 사용된 기기는 PicoQuant PDL 800-D pulsed diode laser와 PicoQuant PicoHarp 300 TCSPC module and picosecond event timer로 여기 파장은 394 nm이고, 사용된 Detector는 PicoQuant GmbH Rudower Chaussee 29 model: PMA Hybrid 50으로 측정 파장은 587 nm로 설정하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

도 7은 본 발명에 따른 광열촉매제의 시분해능 발광 스펙트럼 측정을 이용한 형광 lifetime 측정 그래프이다.

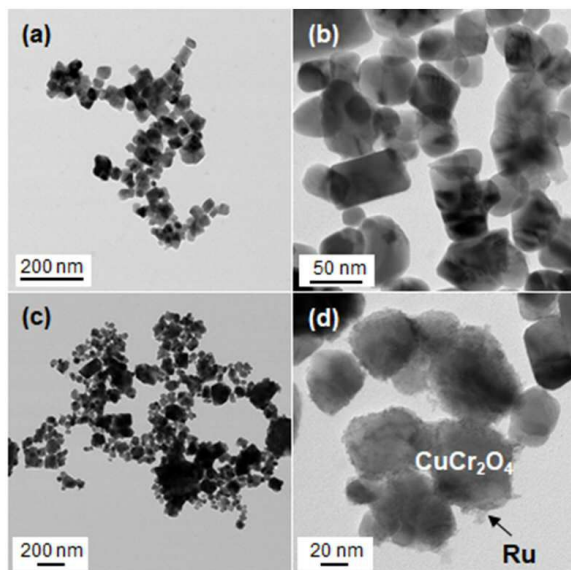
도 7을 살펴보면, 루테튬-구리크롬산화물 접합구조의 광열촉매제는 587 nm 형광의 수명(lifetime)이 0.072 ns으로 순수한 구리크롬산화물보다 7.43배 빠르다. 이를 통해 빛에 의해 들뜬 구리크롬산화물의 전자가 루테튬으로 이동하고 있다는 사실을 알 수 있으며, 이는 도 4에서 제시한 루테튬-구리크롬산화물 접합구조 광열촉매제의 메커니즘을 증명하는 결과이다.

# 도면

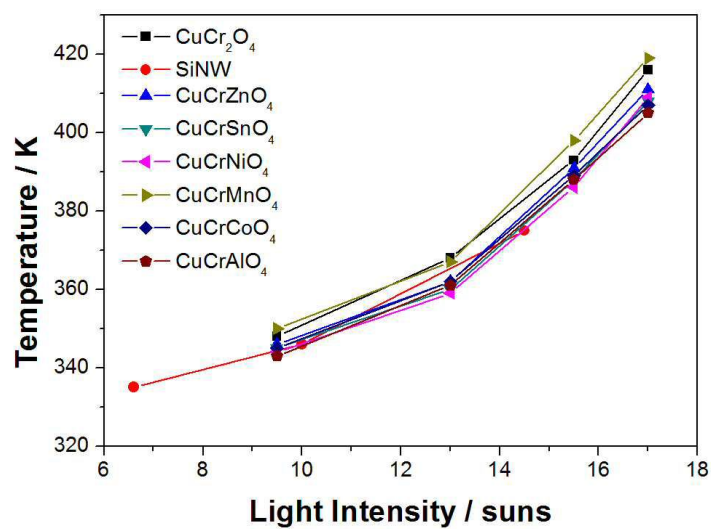
## 도면1



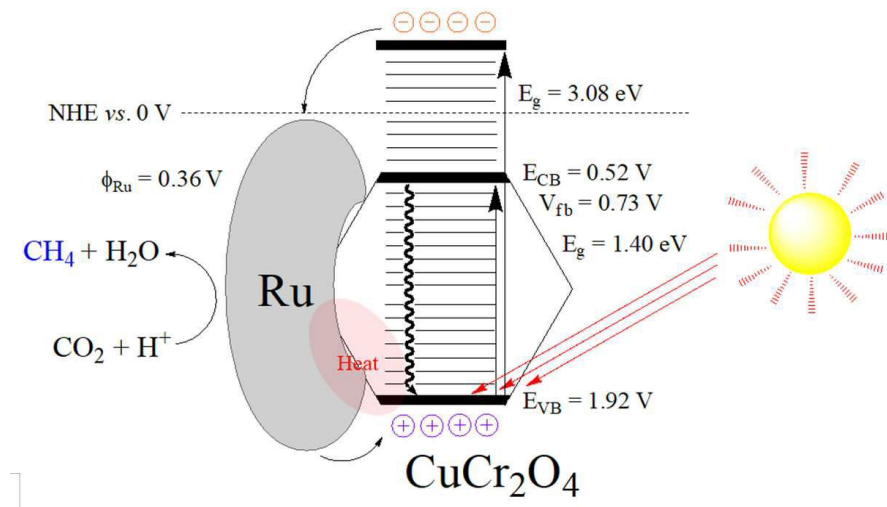
## 도면2



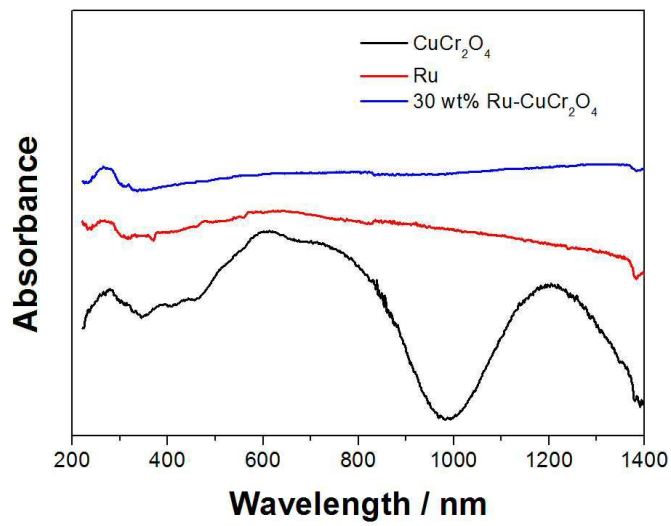
## 도면3



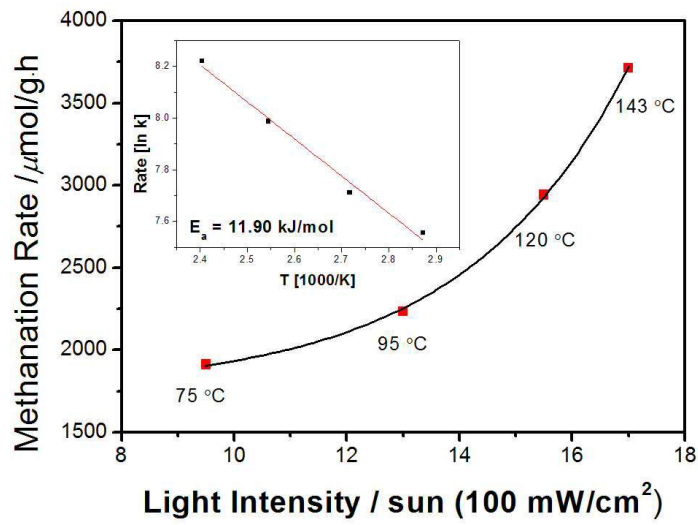
도면4



도면5



도면6



도면7

