

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0040354

(43) 공개일자 2020년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01G 53/006 (2013.01)

H01M 4/88 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0120047

(22) 출원일자 2018년10월08일

심사청구일자 2018년10월08일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

송호철

서울특별시 송파구 동남로 225 가락래미안파크텔
리스 114동 1302호

권일한

서울특별시 송파구 잠실로 62 트리지움 334동 10
1호

권기훈

서울특별시 도봉구 마들로 859-19 111동 910호
(도봉동, 한신아파트)

(74) 대리인

특허법인임앤정

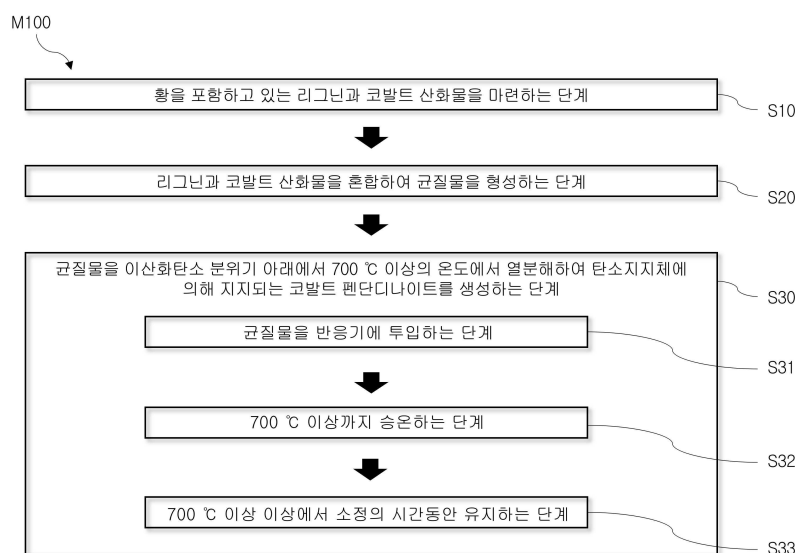
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 열분해에 의한 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법 및 그에 의해 제조된 탄소지지 코발트 펜틀란다이트

(57) 요약

본 발명은 리그닌과 코발트 산화물을 혼합하여 균질물을 형성하는 단계; 및 상기 균질물을 이산화탄소 분위기 아래에서 700 °C 이상의 온도에서 열분해하여 탄소지지체에 의해 지지되는 코발트 펜틀란다이트를 생성하는 단계;를 포함하는 것을 특징을 하는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/9083 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

황을 포함하고 있는 리그닌과 코발트 산화물을 혼합하여 균질물을 형성하는 단계; 및

상기 균질물을 이산화탄소 분위기 아래에서 700 °C 이상의 온도에서 열분해하여 탄소지지체에 의해 지지되는 코발트 펜틀란다이트를 생성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리그닌과 상기 코발트 산화물의 질량비는 19:1 내지 21:1인 것을 특징으로 하는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열분해가 수행되는 단계의 온도는 800 °C 미만인 것을 특징으로 하는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소지지체에 의해 지지되는 코발트 펜틀란다이트를 생성하는 단계는 열분해가 수행되는 온도를 60분 이상 유지하는 것을 특징으로 하는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 리그닌은 크라프트(kraft) 증해액으로 처리하여 형성된 크라프트 리그닌인 것을 특징으로 하는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 코발트 산화물은 Co_3O_4 인 것을 특징으로 하는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법.

청구항 7

리그닌과 코발트 산화물을 혼합하여 균질물을 형성하는 단계; 및 상기 균질물을 이산화탄소 분위기 아래에서 700 °C 이상의 온도에서 열분해하여 탄소지지체에 의해 지지되는 코발트 펜틀란다이트를 생성하는 단계;를 포함

하는 것을 특징으로 하는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법로 제조되는 것을 특징으로 하는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 탄소지지체는 상기 리그닌이 열분해되어 생성된 바이오차(biochar)인 것을 특징으로 하는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 바이오차의 표면적은 $564.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1173.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트.

청구항 10

상기 바이오차의 총 기공 부피는 $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $0.56 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 바이오차의 기공의 평균 지름은 1.8 nm 내지 1.9 nm 인 것을 특징으로 하는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열분해에 의한 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법 및 그에 의해 제조된 탄소지지 코발트 펜틀란다이트에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전기촉매 산소발생반응(OER; electrocatalytic oxygen evolution reaction)에 관한 연구는 지난 수십년 동안 다양한 분야에서 수행되어 왔다. 그 결과 여러가지 환경에서 효율적으로 이용될 수 있는 촉매가 밝혀졌다.

[0004] 대표적인 산소발생반응 촉매로 루틸형 RuO_2 와 IrO_2 가 있다. 루틸형 RuO_2 와 IrO_2 는 산성 전해질 및 염기성 전해질 모두에서 효과적인 산소발생반응 촉매이지만, 높은 가격과 희소성으로 인해 상업적으로 사용되지 못했다.

[0005] 이와 같은 문제를 해결하기 위해, 귀금속에 해당하지 않으며 희소하지 않은 산소발생반응 촉매를 개발하기 위한 연구가 다수 진행되었다.

[0006] 그 결과, 산소발생반응 촉매의 후보로 다양한 전이금속 화합물과 그 유도체가 등장하였다. 다양한 전이금속 화합물 중에서도 Co_3S_4 , CoS_2 , Co_9S_8 , Co_{1-x}S , Co_xS_y 와 같은 코발트 황화물이 넓은 화학량론적 조성과 높은 안정성으로 인해 산소발생반응 촉매로 제안되고 있다. 특히, 코발트 펜틀란다이트(Co_9S_8)은 산화 · 환원 능력이 뛰어나 산소발생반응촉매로 주목받고 있다.

[0007] 하지만 산소발생반응 촉매로 코발트 펜틀란다이트(Co_9S_8)를 이용하는 것은 코발트 펜틀란다이트(Co_9S_8)의 복잡한 합성 절차와 낮은 수율로 인한 어려움을 겪고 있다. 특히, 코발트 펜틀란다이트(Co_9S_8)-의 촉매 활성을 결정하는

핵심 요소 중 하나는 형태학과 같은 구조적 특성에 있다. 따라서 코발트 펜틀란다이트(Co_9S_8)의 응집을 방지하면서 촉매능을 향상시키기 위해 탄소지지체가 필요하다. 탄소지지체로 그래핀, 다중벽 탄소나노튜브 및 탄소나노시트와 같은 탄소 매트릭스를 이용하려는 시도가 있으나, 이와 같은 탄소 매트릭스에 코발트 펜틀란다이트(Co_9S_8)를 적용하는 것은 기술적으로 쉽지 않다.

[0008] 결론적으로 코발트 펜틀란다이트(Co_9S_8)를 종래에 비해 간단한 방법으로 제조하되, 높은 수율을 가질 수 있는 코발트 펜틀란다이트(Co_9S_8)의 제조방법이 필요하다. 특히, 코발트 펜틀란다이트(Co_9S_8)를 제조 과정 중에 탄소지지체에 적용할 수 있는 방법이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서 종래에 비해 쉽고 간단하게 높은 수율로 코발트 펜틀란다이트를 생성할 수 있으며, 제조과정에서 생성되는 코발트 펜틀란다이트가 탄소지지체에 의해 지지될 수 있는 특성을 가지는 제조방법을 제공하고자 한다.

[0011] 특히, 본 발명에서는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법으로 제조된 탄소지지 코발트 펜틀란다이트는 높은 기공율을 가지는 바이오차(biochar)에 의해 지지되는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트를 제공하고자 한다.

[0012] 한편, 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 일 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법은 리그닌과 코발트 산화물을 혼합하여 균질물을 형성하는 단계; 및 상기 균질물을 이산화탄소 분위기 아래에서 700 ℃ 이상의 온도에서 열분해하여 탄소지지체에 의해 지지되는 코발트 펜틀란다이트를 생성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 리그닌과 상기 코발트 산화물의 진량비는 19:1 내지 21:1인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 열분해가 수행되는 단계의 온도는 800 ℃ 미만인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 탄소지지체에 의해 지지되는 코발트 펜틀란다이트를 생성하는 단계는 열분해가 수행되는 온도를 60분 이상 유지하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 리그닌은 크라프트(kraft) 증해액으로 처리하여 형성된 크라프트 리그닌인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 코발트 산화물은 Co_3O_4 인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0020] 상기 일 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄소지지 코발트 펜틀란다이트는 리그닌과 코발트 산화물을 혼합하여 균질물을 형성하는 단계; 및 상기 균질물을 이산화탄소 분위기 아래에서 700 ℃ 이상의 온도에서 열분해하여 탄소지지체에 의해 지지되는 코발트 펜틀란다이트를 생성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하한다.

[0021] 다른 예에 있어서, 상기 탄소지지체는 상기 리그닌이 열분해되어 생성된 바이오차(biochar)인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0022] 다른 예에 있어서, 상기 바이오차의 표면적은 564.3 m^2/g 내지 1173.5 m^2/g 인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0023] 다른 예에 있어서, 상기 바이오차의 총 기공 부피는 0.26 cm^3/g 내지 0.56 cm^3/g 인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0024] 다른 예에 있어서, 상기 바이오차의 기공의 평균 지름은 1.8 nm 내지 1.9 nm인 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법은 코발트 산화물과 크라프트 리그닌을 이산화탄소 분위기 하에서 열분해 함으로써 쉽고 간단하게 높은 수율로 코발트 펜틀란다이트를 제조할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법으로 제조된 탄소지지 코발트 펜틀란다이트는 높은 기공율을 가지는 바이오차(biochar)에 의해 지지되는 바, 촉매능이 현저히 뛰어나다는 장점이 있다.

[0028] 한편, 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법의 개략적 플로우 차트이다.

도 2(a)는 질소 분위기 하에서 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해하는 과정에서의 잔류질량 및 DTG를 측정한 것이며, 도 2(b)는 이산화탄소 분위기 하에서 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해하는 과정에서의 잔류질량 및 DTG를 측정한 것이며, 도 2(c)는 이산화탄소 분위기 하에서 온도를 달리하며 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해하는 과정에서의 잔류질량 및 DTG를 측정한 것이다.

도 3은 질소 분위기 하에서 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해한 결과물의 XRD(x-ray diffraction)의 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 4(a)는 이산화탄소 분위기 하에서 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해한 결과물의 XRD의 측정결과로서 열분해가 수행되는 온도에 따른 열분해 결과물을 분석한 것이며, 도 4(b)는 도 4(a)와 달리 800 °C에서 등온 시간에 따른 열분해 결과물을 분석한 것이다.

도 5는 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기 하에서 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해한 결과물의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석결과이다.

도 6(a)는 질소 분위기 하에서 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해한 결과물의 라만 스펙트럼 분석 결과이며, 도 6(b) 및 도 6(c)는 이산화탄소 분위기 하에서 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 각각 760 °C 및 800 °C에서 열분해한 결과물의 라만 스펙트럼 분석 결과이다. 도 6(d)는 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기 및 760 °C에서 수행된 열분해 결과물의 자성 히스테리시스 루프를 도시한 것이다.

도 7(a)는 질소 분위기하에서 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해하여 생성된 탄소지지체의 기공 구조를 분석한 것며, 도 7(b) 내지 도 7(c)는 이산화탄소 분위기하에서 각각 온도를 달리하여 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해하여 생성된 탄소지지체의 기공 구조를 분석한 것이다.

도 8은 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기 하에서 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해하여 생성된 열분해 결과물의 촉매능을 평가한 것이다.

※ 첨부된 도면은 본 발명의 기술사상에 대한 이해를 위하여 참조로서 예시된 것임을 밝히며, 그것에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되지는 아니한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기능에 대하여 이 분야의 기술자에게 자명한 사항으로서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 상세한 설명을 생략한다.

[0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법(M100)의 개략적 플로우 차트이다.

[0033] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법(M100)은 황을 포함하

고 있는 리그닌과 코발트 산화물을 마련하는 단계(S10), 리그닌과 코발트 산화물을 혼합하여 균질물을 형성하는 단계(S20), 및 균질물을 이산화탄소 분위기 아래에서 700 ℃ 이상의 온도에서 열분해하여 탄소지지체에 의해 지지되는 코발트 펜틀란다이트를 생성하는 단계(S30)를 포함한다.

[0034] 먼저, 황을 포함하고 있는 리그닌과 코발트 산화물을 마련하는 단계(S10)가 수행된다.

[0035] 리그닌은 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스와 함께 목재의 실질을 이루고 있는 성분으로서, 펄프공업의 부산물로 배출되어 환경오염의 원인이 되기도 한다. 이와 같은 리그닌의 생산량은 세계적으로 연간 7천만톤 정도로 추산되는 바, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법은 리그닌을 원료로 이용함으로써 환경적 부담을 줄이고, 지속가능하고 원할하게 원료를 공급할 수 있다는 장점이 있다. 특히, 리그닌 중 크라프트(kraft) 공정에 의해 생성된 크라프트 리그닌은 구성성분 중 약 2 중량%에 해당하는 황(Sulfur)을 함유하고 있다. 즉, 본 발명의 일 예에 따른 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법(M100)에서 황을 포함하고 있는 리그닌으로 NaOH와 Na₂S의 혼합액과 같은 크라프트 증해액으로 처리하여 형성된 크라프트 리그닌을 이용할 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법(M100)에서 리그닌은 코발트 펜틀란다이트의 생성을 위해 황을 제공하는 역할 이외에도 탄소지지체를 형성하기 위한 탄소를 제공하는 역할을 한다.

[0037] 코발트 펜틀란다이트의 생성을 위해 코발트를 제공하는 역할은 코발트 산화물이 한다. 이때, 코발트 산화물은 Co₃O₄를 이용할 수 있다.

[0038] 다음으로, 리그닌과 코발트 산화물을 혼합하여 균질물을 형성하는 단계(S20)가 수행될 수 있다. 균질물 중 리그닌과 코발트 산화물의 질량비는 19:1 내지 21:1가 될 수 있다.

[0039] 균질물을 형성하는 단계(S20)는 물리적 방법, 예를 들어 파쇄 및 혼합과 같은 방법을 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 한편, 균질물을 형성하는 단계(S20)는 균질물을 70~90℃에서 18~32시간 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0041] 다음으로, 균질물을 이산화탄소 분위기 아래에서 700 ℃ 이상의 온도에서 열분해하여 탄소지지체에 의해 지지되는 코발트 펜틀란다이트를 생성하는 단계(S30)가 수행된다.

[0042] 탄소지지체에 의해 지지되는 코발트 펜틀란다이트를 생성하는 단계(S30)는 균질물을 반응기에 투입하는 단계(S31), 700 ℃ 이상까지 승온하는 단계(S32) 및 700 ℃ 이상 이상에서 소정의 시간동안 유지하는 단계(S33)를 포함한다. 코발트 펜틀란다이트를 생성하는 단계(S30)는 이산화탄소 분위기 아래에서 진행되는바, 반응기로 이산화탄소가 주입된다. 주입되는 이산화탄소의 양은 70 mL/min 일 수 있다.

[0043] 이때, 탄소지지체에 의해 지지되는 코발트 펜틀란다이트를 생성하는 단계에서 700 ℃ 이상까지 승온하고, 소정의 시간동안 유지하는 이유는 코발트 펜틀란다이트를 생성하기 위함이다. 다만, 후술하는 바와 같이, 생성되는 탄소지지체의 기공 구조의 표면적 증가, 기공 부피의 증가 또는 기공의 평균 지름 감소를 위해서는 목표온도는 800 ℃ 미만, 바람직하게는 760 ℃ 이하로 설정될 수 있다. 또한, 코발트 펜틀란다이트를 생성하기 위해 700 ℃ 이상에서 소정의 시간동안 유지하는 단계(S33)는 최소 60분 이상 유지한다.

[0044] 위와 같은 단계를 수행함으로써, 탄소지지체에 의해 지지되는 코발트 펜틀란다이트를 제조할 수 있다. 특히, 열분해 과정에서 리그닌에 의해 바이오차(biochar)가 생성되며, 생성된 바이오차가 생성된 코발트 펜틀란다이트를 지지하는 탄소지지체의 역할을 한다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법은 별도로 코발트 펜틀란다이트를 제조하고 제조된 코발트 펜틀란다이트를 탄소지지체에 지지시키는 것이 아니라, 코발트 펜틀란다이트의 생성과 동시에 탄소지지체에 의해 지지되도록 하나의 스텝에 의해 진행할 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법은 종래보다 쉽고 간단하게 탄소지지체에 의해 지지되는 코발트 펜틀란다이트를 제조할 수 있다.

[0045] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 코발트 펜틀란다이트의 제조방법에서 열분해 온도를 800 ℃ 미만, 바람직하게는 760℃ 이하로 함으로써 생성되는 탄소지지체인 바이오차의 기공특성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 바이오차의 표면적을 564.3 m²/g 내지 1173.5 m²/g 으로 하거나, 총 기공 부피를 0.26 cm³/g 내지 0.56 cm³/g 으로 하거나, 바이오차의 기공의 평균 지름을 1.8 nm 내지 1.9 nm으로 할 수 있다. 이처럼 바이오차의 기공특성을 향상시킴으로써, 생성되는 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 촉매능과 자기특성을 향상시킬 수 있다.

- [0046] 이상에서 설명한 본 발명의 코발트 펜틀란다이트의 제조방법의 효과를 살펴보기 위해 다음과 같이 실험을 진행하였다.
- [0047] 먼저, 원료 및 화학 시약은 다음과 같이 준비하였다. 크라프트 리그닌은 Sigma-Aldrich(St. Louis, USA, Lot # 471003)에서 구입하였으며, 구입한 크라프트 리그닌의 황 함량은 2 중량%(건식 기준)이었다. 코발트 산화물(Co_3O_4)는 JUNSEI(Tokyo, Japan, Lot # : 32122-1501)를 구입하였다. N_2 및 CO_2 의 초고순도 등급(> 99.999 % 순도)은 AirTech Korea (Seoul, Korea)에서 구입하였다.
- [0048] 또한, 생성된 코발트 펜틀란다이트와 바이오차의 특성을 확인하기 위한 화학 시약으로, NaBH_4 (> 98 % 순도)를 SAMCHUN Chemical(평택, 한국, Lot # : S2094)를 구입하였고, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ (> 99 % 순도)를 Alfa Aesar (영국, Lot # : A14376)에서 구입하였다.
- [0049] 준비된 크라프트 리그닌과 코발트 산화물은 20:1의 질량비로 균질화하였고, 균질화 된 샘플을 80 °C에서 24 시간 동안 건조시켰다.
- [0050] 먼저, 열중량분석(TGA) 시험을 진행하였다. TGA 분석기로는 Netzsch TGA 분석기(STA 449 F5 Jupiter, Germany)를 사용하였으며, 샘플 로딩은 10 ± 0.02 mg이었다. 퍼지 가스(N_2 또는 CO_2)의 유량은 70 mL/min로 설정되었다. 퍼지 가스의 유속은 TGA 분석기에 장착된 임베디드 질량 유량 컨트롤러(MFC)에 의해 제어되었다. TGA 시험은 30 °C부터 목표 온도(760 또는 800 °C)까지 10 °C/min의 승온 속도로 운행한 후 목표 온도(760 또는 800 °C)를 120 분동안 등은 운행시켰다. 모든 TGA 시험은 3 회 반복 수행하였다. 이와 같은 TGA 시험의 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0051] 도 2(a)는 질소 분위기 하에서 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해하는 과정에서의 잔류질량 및 DTG를 측정한 것이며, 도 2(b)는 이산화탄소 분위기 하에서 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해하는 과정에서의 잔류질량 및 DTG를 측정한 것이며, 도 2(c)는 이산화탄소 분위기 하에서 온도를 달리하며 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해하는 과정에서의 잔류질량 및 DTG를 측정한 것이다.
- [0052] 도 2(a)는 질소분위기 및 이산화탄소분위기 하에서의 크라프트 리그닌과 코발트 산화물의 균질물의 열분해 거동이 부다 반응의 개시 전에 거의 동일하다는 것을 보여준다. 구체적으로, 730 °C 아래에서는 질소 분위기와 이산화탄소 분위기 아래서의 균질물의 질량 감소는 거의 동일하다. 즉, 730 °C 미만에서는 질소 분위기와 이산화탄소 분위기 아래서 균질물의 열분해에 대해 반응매체의 영향이 무시할 수 있을 정도임을 나타낸다.
- [0053] 이와 같은 해석은 해석은 도 2(b)의 DTG 곡선이 의미하는 바와 일치한다. 도 2(b)에서도 도 2(a)와 마찬가지로 질소 분위기와 이산화탄소 분위기 아래서의 균질물의 DTG 곡선이 서로 거의 일치한다.
- [0054] 하지만 730 °C 이상에서는 CO_2 분위기 아래에서 더 많은 질량 감소가 이루어지며, 추가적인 질량 감소는 800 °C에서 16 분간 등은 유지한 후에 완전히 포화된다.
- [0055] 특히 주목할 것은 최종 잔류 질량이다. 이산화탄소 분위기 아래에서 수행된 열분해 결과물의 최종 잔류질량은 최초 샘플의 질량의 약 10.9 중량%에 해당한다. 코발트 산화물에 대한 크라프트 리그닌의 질량비가 1:20이라는 점을 고려하면, 이와 같은 최종 잔류 질량은 코발트 산화물의 원래 질량보다 실질적으로 더 높은 것이다 .
- [0056] 이 결과는 이산화탄소 분위기에서 어떠한 반응에 의해 상당한 양의 최종 열분해성 잔류물이 생성되었음을 의미한다.
- [0057] 또한, 도 2(c)를 참조해보면, 이산화탄소 분위기 아래에서 760 ° C에서 120 분동안 등은 운전한 후의 최종 잔류 질량은 원래 질량의 약 14 중량% 수준으로 860 ° C에서 120 분동안 등은 운전 한 후의 최종 잔류 질량보다 높다. 일반적으로 반응 동역학은 실험 온도에 비례하므로, 도 2(c)의 결과는 이산화탄소 분위기 아래에서 760 ° C에서 120 분동안 등은 운전 한 후 더 많은 탄소가 열분해성 잔류물에 포함되어 있음을 의미한다.
- [0058] 열분해 과정에서 생성된 물질을 분석하기 위해 배치식 관형 반응기를 이용하요 열분해를 수행하였다.
- [0059] 배치형 관형 반응기(TR)는 석영 튜브 (Chemglass CGQ-0900T-13)를 사용하여 구성되었으며, 반응기의 치수는 외경 25.4 mm, 길이 0.6 m이었다. 균질물은 10 ± 0.02 g을 로딩하였으며, 퍼지 가스(N_2 또는 CO_2)의 유량은 500 mL/min로 수행되었다. 퍼지가스의 유량은 질량 유량 제어기(5850 series E, Brooks Instrument, USA)를 사용하여 제어하였다. 외부 열원으로는 온도 프로그래밍 관형 퍼니스(RD 30/200/11, Nabertherm, USA)를 사용했다. 열

분해 온도 조건은 TGA 실험과 동일하며, 열분해 과정에서 온도 편차는 $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 미만으로 유지되었다.

- [0060] Cu-K α 선과 LynxEye 위치 민감성 검출기가 있는 XRD 장치(D8 Advance, Bruker-AXS)를 사용하여 열분해 결과물의 상 변화 및 결정화도를 분석하였다.
- [0061] 도 3은 질소 분위기 하에서 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해한 결과물의 XRD(x-ray diffraction)의 측정 결과를 나타낸 것이다. 그리고 도 4(a)는 이산화탄소 분위기 하에서 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해한 결과물의 XRD의 측정결과로서 열분해가 수행되는 온도에 따른 열분해 결과물을 분석한 것이며, 도 4(b)는 도 4(a)와 달리 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 등온시간에 따른 열분해 결과물을 분석한 것이다.
- [0062] 먼저, 도 3을 참조하면, 질소분위기 아래에서 각각 760 및 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 등온 운전으로 얻은 샘플의 XRD 스펙트럼을 분석한 결과, 두 샘플 모두 비슷한 XRD 패턴을 보였다. 즉, 두 샘플 모두 금속 Co($2\theta = 44.3, 51.5, 71.6^{\circ}$)만 관찰되었는 바, 질소분위기 아래에서의 열분해를 통해서 코발트 산화물(Co_3O_4)의 환원이 일어난다는 것을 알 수 있다.
- [0063] 이와 달리, 도 4(a)를 참조하면, 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 CoO ($2\theta = 36.4, 42.3, 61.6, 73.6, 77.6^{\circ}$)가 Co_3O_4 의 환원 반응에 의해 생성되나, CoO는 700 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 사라지는 것을 알 수 있다. 또한, 700 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 CoO가 사라지는 것과 함께 금속 Co가 형성된다. 금속 Co의 피크 강도는 760 $^{\circ}\text{C}$ 에서 더욱 증가하지만 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 감소하는 바, 이는 Co의 온도에 따른 상 변화를 시사하는 것이다. 도 4(a)에서 중요한 것은 금속 Co와 함께 Co_9S_8 에 해당하는 피크($2\theta = 29.7, 31.2, 47.5, 52.1, 61.3, 62.1, 73.3, 75.0^{\circ}$)가 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 관찰되었으며, 열분해 온도에 따라 그 강도는 계속 증가한다는 것이다.
- [0064] 도 3의 결과와 도 4(a)의 결과를 비교해보면, 질소 분위기 아래에서는 열분해 온도가 700 $^{\circ}\text{C}$ 이상이더라도 코발트 산화물의 환원으로 인한 금속 Co가 형성될 뿐이며, 코발트 펜텔란다이트(Co_9S_8)가 형성되지 않는 것을 알 수 있다. 즉, 코발트 펜텔란다이트는 황을 포함하는 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 이산화탄소 분위기 아래에서 700 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 열분해 할 경우에만 형성되는 것이다.
- [0065] 또한, 도 4(b)를 참조하면, Co_9S_8 의 피크는 60 분에 나타나기 시작하고, 120 분까지 계속 성장한다. 즉, 700 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서 코발트 - 황의 화학적 결합이 시작되었고, 700 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도를 유지함에 따라 전체 반응에서 코발트 펜텔란다이트(Co_9S_8)의 형성이 차지하는 비율이 증가했음을 의미한다.
- [0066] 위의 열분해 샘플 중 질소분위기 및 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 등온 유지한 열분해 결과물과 이산화탄소 분위기 및 760 $^{\circ}\text{C}$ 또는 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 등온 유지한 열분해 결과물에 대해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 수행하였고, S 2p와 Co 2p의 스펙트럼을 도 5에 나타내었다.
- [0067] XPS 분석은 표면의 원소 조성과 원자 결합을 조사하기 위해 마이크로 포커스된 단색 Al-K α (1486.6eV)를 갖는 고성능 X 선 광전자 분광계(HPXPS) 장치를 사용하였다.
- [0068] 질소분위기 및 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 등온 유지한 열분해 결과물의 S 2p 스펙트럼에서 164.1 eV 및 165 eV의 피크는 방향족 C-S-C 및 -C-S- 결합에 해당한다(도 5(a) 참조). 또한, 질소분위기 및 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 등온 유지한 열분해 결과물의 Co 2p 스펙트럼에서 781.6과 797.1 eV의 피크는 Co (II)에 기인하는 것이다(도 5(b) 참조).
- [0069] 이산화탄소 분위기 및 760 또는 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 등온 유지한 열분해 결과물의 S 2p 스펙트럼에서는 162, 163.8 및 168.1 eV의 피크가 관찰되는데, 이는 Co-S 결합의 S 2p $_{3/2}$, Co-S 결합의 S 2p $_{1/2}$ 및 그 위성 피크이다(도 5(c) 및 도 5(e) 참조). 또한, 이산화탄소 분위기 및 760 또는 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 등온 유지한 열분해 결과물의 Co 2p 스펙트럼에서 Co 2p $_{3/2}$ 와 2p $_{1/2}$ 의 두 회전 궤도 쌍(spin-orbit doublet)이 두 샘플 모두에서 관찰되었다(도 5(d) 및 도 5(f) 참조). 778.3 eV 및 793.3eV에서의 제1이중선은 각각 Co 2p $_{3/2}$ 및 2p $_{1/2}$ 의 Co (III)에 대응하며, 781.6 eV와 797.1 eV에서의 제2이중선은 각각 Co 2p $_{3/2}$ 와 2p $_{1/2}$ 의 Co (II)에 해당한다. 이때, 786.6 eV와 802 eV에서의 피크는 위성 피크로 판단된다. 그리고 이와 같은 결과는 금속 Co 및 Co_9S_8 의 특성 XPS 스펙트럼 결과와 일치하는 것이다..
- [0070] 도 5의 샘플들을 이용하여 라만 스펙트럼을 분석하였다.
- [0071] 도 6(a)는 질소 분위기 하에서 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해한 결과물의 라만 스펙트럼 분석 결과이며, 도 6(b) 및 도 6(c)는 이산화탄소 분위기 하에서 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 각각 760 $^{\circ}\text{C}$ 및 800

℃에서 열분해한 결과물의 라만 스펙트럼 분석 결과이다. 도 6(d)는 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기 및 760 ℃에서 수행된 열분해 결과물의 자성 히스테리시스 루프를 도시한 것이다. 도 6(d)의 결과인 자기적 성질은 교번 자력 자계(MicroMag 2900 시리즈)를 사용하여 측정되었다.

[0072] 라만 스펙트럼 결과를 살펴보면, 도 6(a) 및 도 6(b)에서는 1325와 1586 cm^{-1} 에서 두개의 주요 피크가 발견되었지만, 이와 같은 두개의 주요 피크는 도 6(c)에서는 명확하지 않음을 알 수 있다. 이와 같이, 이산화탄소 분위기 및 800 ℃ 온도에서 수행된 열분해 결과물의 라만 스펙트럼 결과에서 피크가 사라지는 것은 주입된 이산화탄소가 부다 반응을 통해 탄소 구조가 붕괴시킨 것과 관련이 있다.

[0073] 구체적으로 살펴보면, 1325 cm^{-1} 에서의 피크는 무질서한 sp^3 혼성화된 탄소 구조의 그래핀으로 인한 D 밴드를 나타내며, 1586 cm^{-1} 에서의 피크는 흑연 구조에서 C-C 결합의 신장으로 인한 G 밴드를 나타낸다. 이때, D와 G 사이의 강도 비율(I_D/I_G)은 탄소의 구조적 매트릭스의 결합 수준을 평가하는 데 널리 사용되는데, 결과적으로 이산화탄소 분위기 및 760 ℃에서 생성된 열분해 결과물의 I_D/I_G 값은 1.204로 질소 분위기 및 800 ℃에서 생성된 열분해 결과물의 I_D/I_G 값인 1.14보다 약간 높았다. 이는 육각형 탄소 격자의 그래파이트 구조가 이산화탄소 때문에 왜곡되었기 때문이다. 한편, 1000 cm^{-1} 이하의 피크는 금속성 Co_9S_8 에 기인한 것으로 보여진다.

[0074] 도 6(d)를 참조하면, 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기 및 760 ℃에서 수행된 열분해 결과물의 자성 히스테리시스 루프는 두 샘플 모두 강자성 특성을 가지고 있음을 나타낸다. 특히, 도 6(d)에 나타난 것과 같이, 코발트 산화물(Co_3O_4)은 무시할 만한 자성을 보였으므로, 열분해 결과물의 자기적 성질은 금속 Co 또는 Co_9S_8 에 기인한 것으로 판단된다.

[0075] 다만, 이산화탄소 분위기 하에서 생성된 열분해 결과물이 더욱 강한 자기 특성을 가지고 있는데, 이는 후술하는 바와 같이 이산화탄소 분위기 하에서 생성된 열분해 결과물의 바이오차의 기공 구조의 발달과 관련이 있다.

[0076] 바이오차의 기공구조 분석을 위해서, 표면적 및 기공 크기 분포를 BELSORP-mini II (MicrotracBEL, Japan)를 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0077] 도 7(a)는 질소 분위기하에서 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해하여 생성된 탄소지지체의 기공 구조를 분석한 것이며, 도 7(b) 내지 도 7(c)는 이산화탄소 분위기하에서 각각 온도를 달리하여 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해하여 생성된 탄소지지체의 기공 구조를 분석한 것이다.

[0078] 도 7의 측정결과를 아래의 표 1에 정리하였다.

표 1

[0080]

열분해 조건	표면적 [m^2/g]	총 기공부피 [cm^3/g]	평균기공지름 [nm]
질소분위기 및 800 ℃	0.78	1.7×10^{-3}	8.6
이산화탄소 분위기 및 700 ℃	564.3	0.26	1.8
이산화탄소 분위기 및 760 ℃	1173.5	0.56	1.9
이산화탄소 분위기 및 800 ℃	0.91	4.9×10^{-3}	21.6

[0082] 도 7(a) 및 표 1을 참조하면, 질소분위기 아래에서 생성된 바이오차는 기공구조가 제대로 발달하지 않음을 알 수 있다.

- [0083] 이와 달리, 도 7(b) 및 표 1을 참조하면, 이산화탄소 분위기 아래에서 700 °C의 온도 아래에서 생성된 바이오차는 표면적 564.3 m²/g, 총 기공부피 0.26 cm³/g 및 평균기공지름 1.8 nm로 기공구조가 상당한 수준으로 발달하였음을 알 수 있다. 700 °C는 부다 반응이 발생하는 730 °C에 도달하지 못하였는바, 이산화탄소 분위기 아래에서 700 °C의 온도 아래에서 생성된 바이오차의 기공은 이산화탄소 기체에 의해 발생하였음을 반추할 수 있다.
- [0084] 이와 같은 기공구조의 발달은 이산화탄소 분위기 아래에서 760 °C의 온도 아래에서 생성된 바이오차에서 현저히 두드러진다. 도 7(c) 및 표 1을 참조하면, 이산화탄소 분위기 아래에서 760 °C의 온도 아래에서 생성된 바이오차는 표면적 1173.5 m²/g, 총 기공부피 0.56 cm³/g 및 평균기공지름 1.9 nm로 기공구조가 상당한 수준으로 발달하였음을 알 수 있는데, 평균기공지름을 제외하고는 700 °C의 경우에 비해 약 2배정도의 기공발달을 나타내고 있다.
- [0085] 특히, 도 7(b) 및 도 7(c)의 히스테리시스 루프의 형상을 고려해보면, 기공구조의 발달이 부다 반응(Boudouard reaction)이 발생하기 이전부터 발생하였음을 알 수 있으며, 도 7(d)에서는 오히려 부다 반응에 의해 기공구조가 대부분 붕괴되었음을 알 수 있다.
- [0086] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조 방법에 있어서, 기공구조의 발달을 위해 열분해 온도를 800 °C 미만으로 하거나, 바람직하게는 760°C 이하로 할 수 있다. 또한, 부다 반응이 수행되는 730 °C 이상의 온도를 유지하는 시간을 120분 이하로 제한할 수 있다.
- [0087] 도 8은 질소 분위기 또는 이산화탄소 분위기 하에서 황을 포함하는 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 열분해하여 생성된 열분해 결과물의 촉매능을 평가한 것이다.
- [0088] 촉매능은 p-nitrophenol (PNP)의 촉매 환원 반응을 통해 확인하였다. 촉매능 평가 실험 전에, 먼저 PNP(p-nitrophenol) 및 NaBH₄의 스톡 용액을 각각 0.68 및 250 mM로 제조 하였다. 크라프트 리그닌과 코발트 산화물의 균질물을 주입하는 기체와 온도를 달리하여 열분해하여 열분해 결과물을 수득하였고, 각각의 열분해 결과물의 존재하에서 PNP의 촉매 환원 반응은 4 mL 석영 큐벳에서 수행되었다. 열분해 결과물(4 mg)을 큐벳에 첨가 한 후 2 mL 증류수를 첨가 하였고, 그 다음, 1 mL의 NaBH₄ 용액(250 mM)과 1 mL의 PNP 용액(0.68 mM)을 큐벳에 별도로 첨가 하였다. PNP의 농도 변화는 UV- 가시 분광계 (UV-1800, SHIMADZU, Japan)를 사용하여 일정 시간 간격으로 모니터링 하였다.
- [0089] 질소분위기 및 800 °C의 온도에서 수행된 열분해 결과물을 이용한 PNP 촉매 환원 실험 결과를 살펴보면, PNP는 20분 만에 제거되었으며, k_{obs} (pseudo-first order rate constant)는 of $3 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 였다. 질소분위기 및 800 °C의 온도에서 수행된 열분해 결과물을 이용한 PNP 촉매 환원 실험 결과는 금속 Co의 촉매능을 의미하며, 금속 Co의 촉매능은 후술하는 바와 같이 탄소지지체에 의해 지지되는 코발트 펜틀란다이트(Co₉S₈)의 촉매능에 비해 낮음을 알 수 있다.
- [0090] 이산화탄소 분위기 및 700 °C의 온도에서 수행된 열분해 결과물과 이산화탄소 분위기 및 760 °C의 온도에서 수행된 열분해 결과물을 이용한 PNP 촉매 환원 실험의 반응속도는 각각 $9 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 및 $18 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 으로, 질소 분위기 및 800 °C의 온도에서 수행된 열분해 결과물의 반응속도에 비해 각각 3배 및 6배 빠른 것을 알 수 있다.
- [0091] 특히, 이산화탄소 분위기 및 800 °C의 온도에서 수행된 열분해 결과물을 이용한 PNP 촉매 환원 실험 결과를 살펴보면, 반응속도가 $2 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 로 낮은데, 이와 같은 차이는 열분해 결과물의 탄소지지체의 기공 구조의 차이에 의한 것임을 알 수 있다.
- [0092] 이산화탄소 분위기 및 700 °C의 온도에서 수행된 열분해 결과물과 이산화탄소 분위기 및 760 °C의 온도에서 수행된 열분해 결과물을 이용한 PNP 촉매 환원 실험의 반응속도는 종래의 다른 연구에서 수행된 PNP 촉매 환원 실험의 반응속도에 비해 현저히 빠른 것이다.
- [0093] 예를 들어, “Y. Liu, P. Chen, W. Nie, Y. Zhou, Fabrication of a temperature-responsive and recyclable MoS₂ nanocatalyst through composting with poly (N-isopropylacrylamide), Applied Surface Science 436 (2018) 562-569”에서 밝힌 나노 분산 MoS₂에 의한 PNP 촉매 환원 반응 실험의 반응속도가 $1.7 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 에 불과하였으며, “I. Kitsou, P. Panagopoulos, T. Maggos, M. Arkas, A. Tsetsekou, Development of SiO₂@TiO₂ core-shell nanospheres for catalytic applications, Applied Surface Science 441 (2018) 223-

231.”에서 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 나노구에 의한 PNP 촉매 환원 반응 실험의 반응속도가 $2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 에 불과하였다.

[0094] 또한, 촉매능과 더불어 재사용성도 매우 중요한데, 이를 평가하기 위해 연속적인 PNP 촉매 환원 반응 실험을 수행하였다. 도 7(b)를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법으로 제조된 탄소지지 코발트 펜틀란다이트는 10회의 PNP 감소 싸이클에 대해서도 재사용성이 변함없이 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

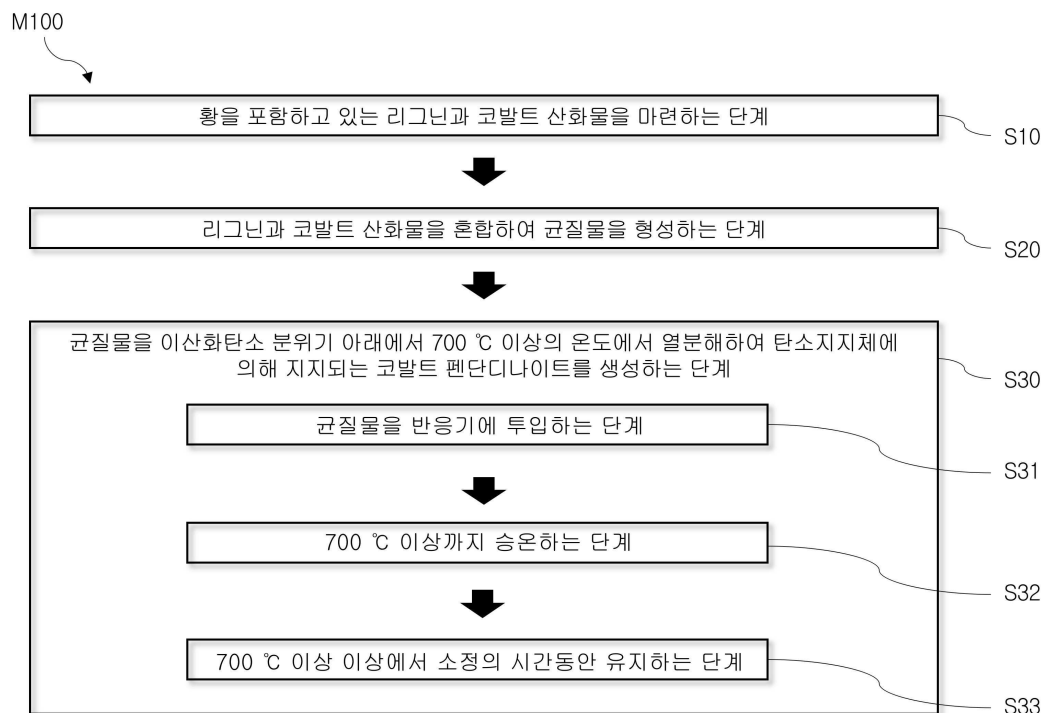
[0095] 이상에서 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법이 가지는 효과와 이 방법으로 제조된 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 촉매능에 대해 설명하였다.

[0096] 나아가 이상에서 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소지지 코발트 펜틀란다이트의 제조방법은 열분해 하는 단계에서 이산화탄소를 주입하므로 온실가스인 이산화탄소를 저감할 수 있다는 장점이 있다. 특히, 이산화탄소의 저감을 통해 기후거래소에서 거래되는 탄소배출권을 얻을 수 있다.

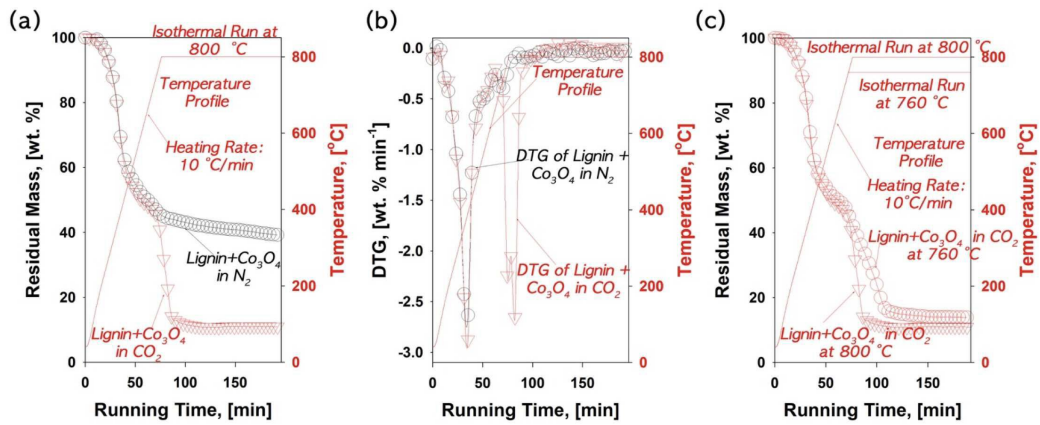
[0097] 발명의 보호범위가 이상에서 명시적으로 설명한 실시예의 기재와 표현에 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명이 속하는 기술분야에서 자명한 변경이나 치환으로 말미암아 본 발명이 보호범위가 제한될 수도 없음을 다시 한번 첨언한다.

도면

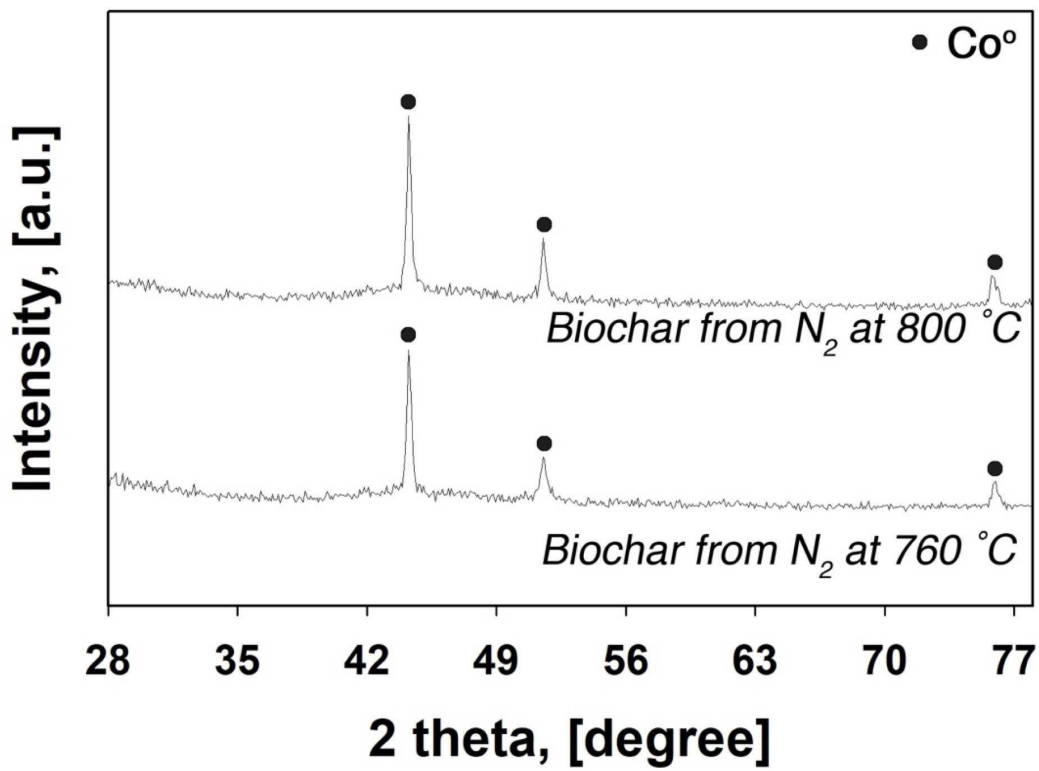
도면1



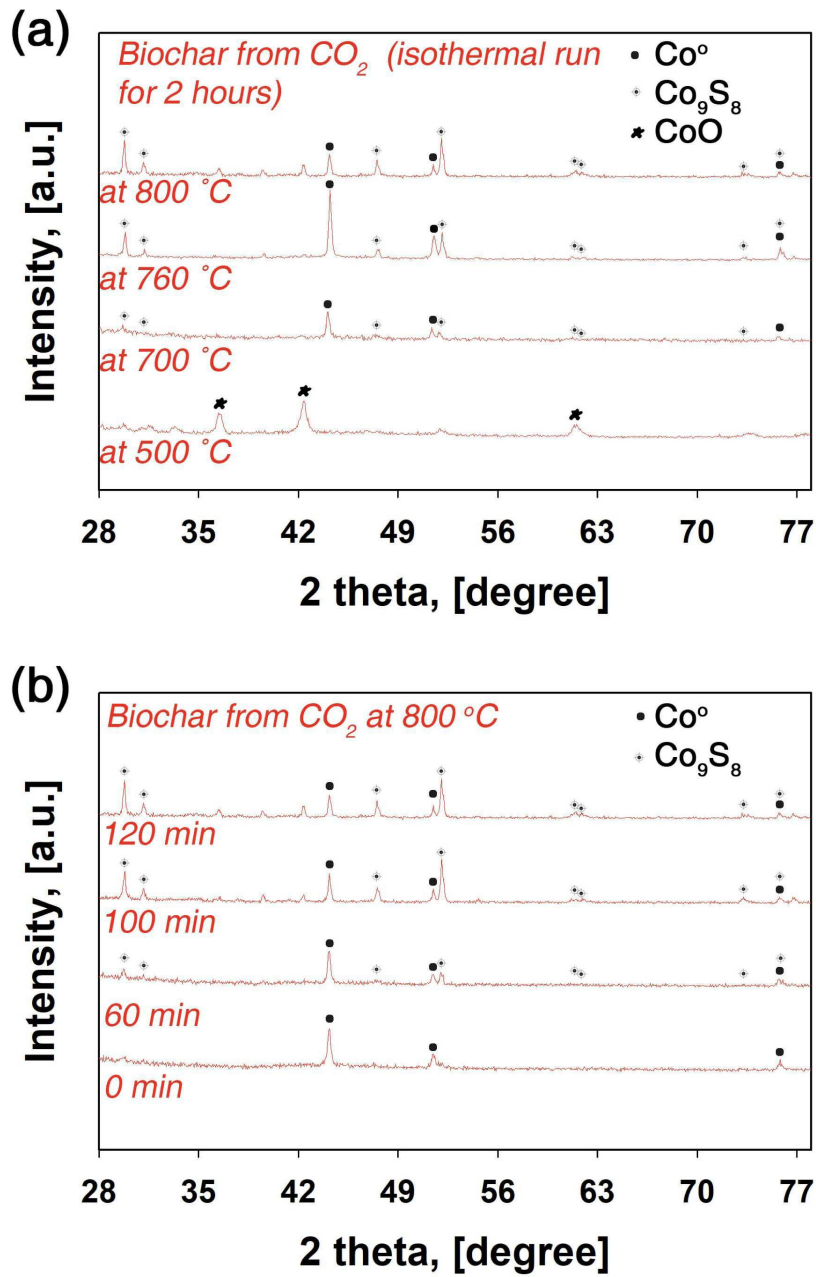
도면2



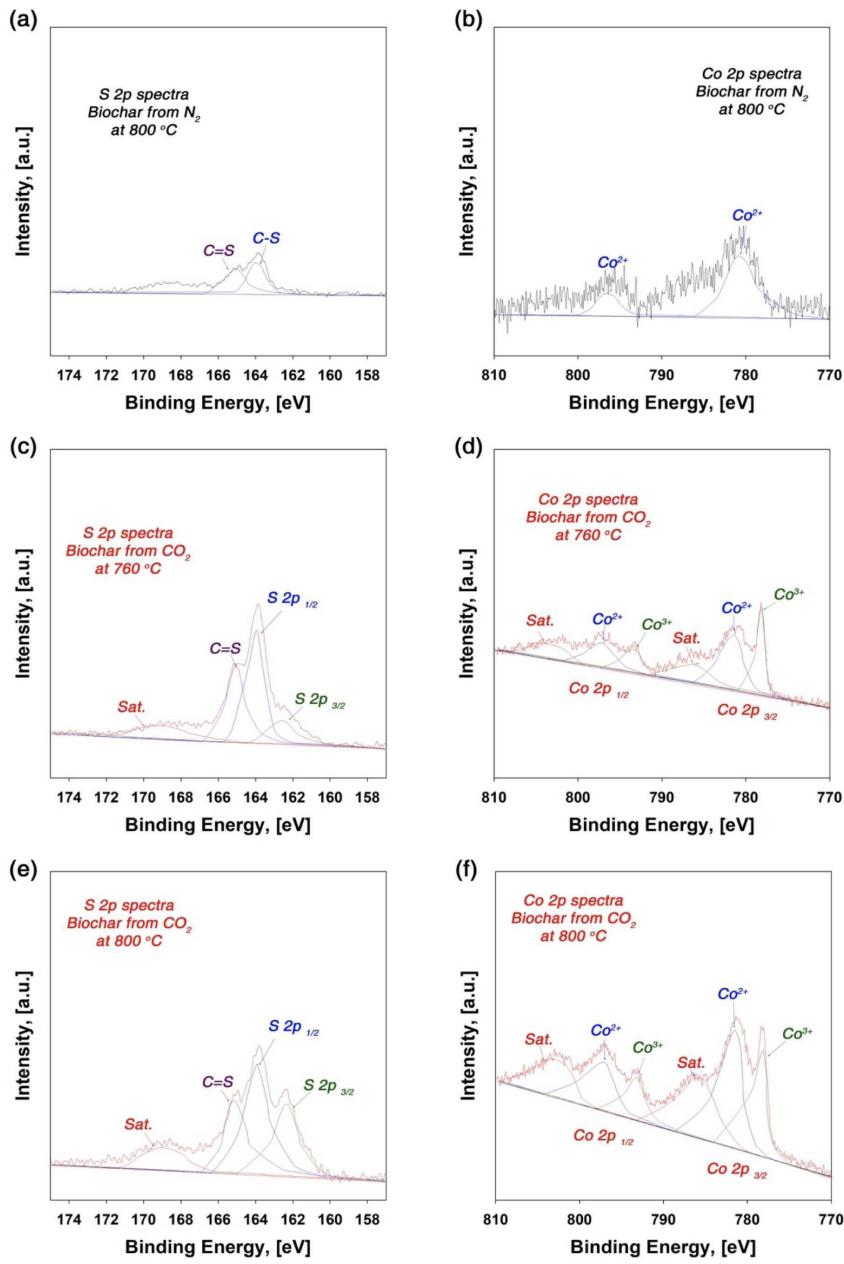
도면3



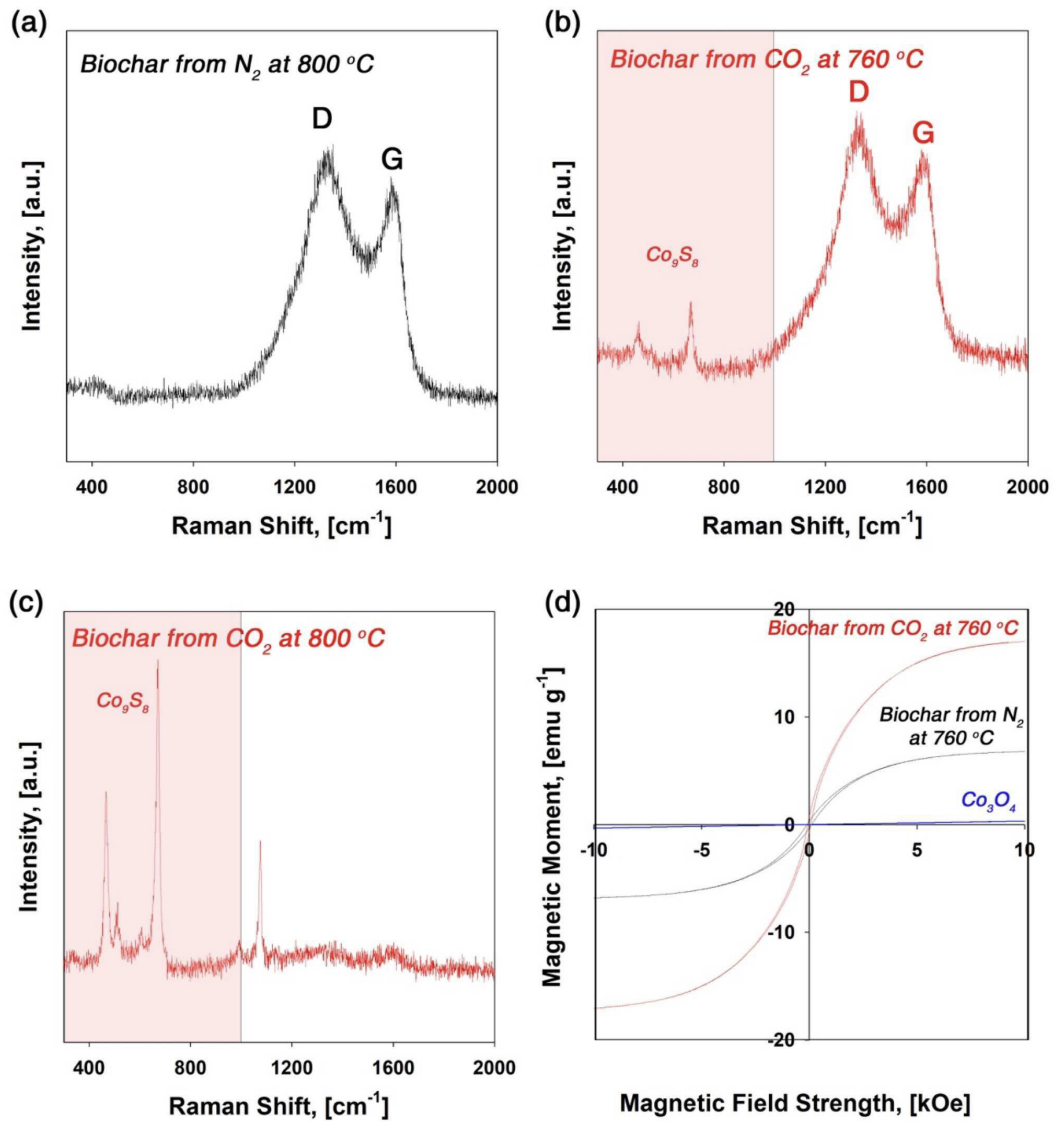
도면4



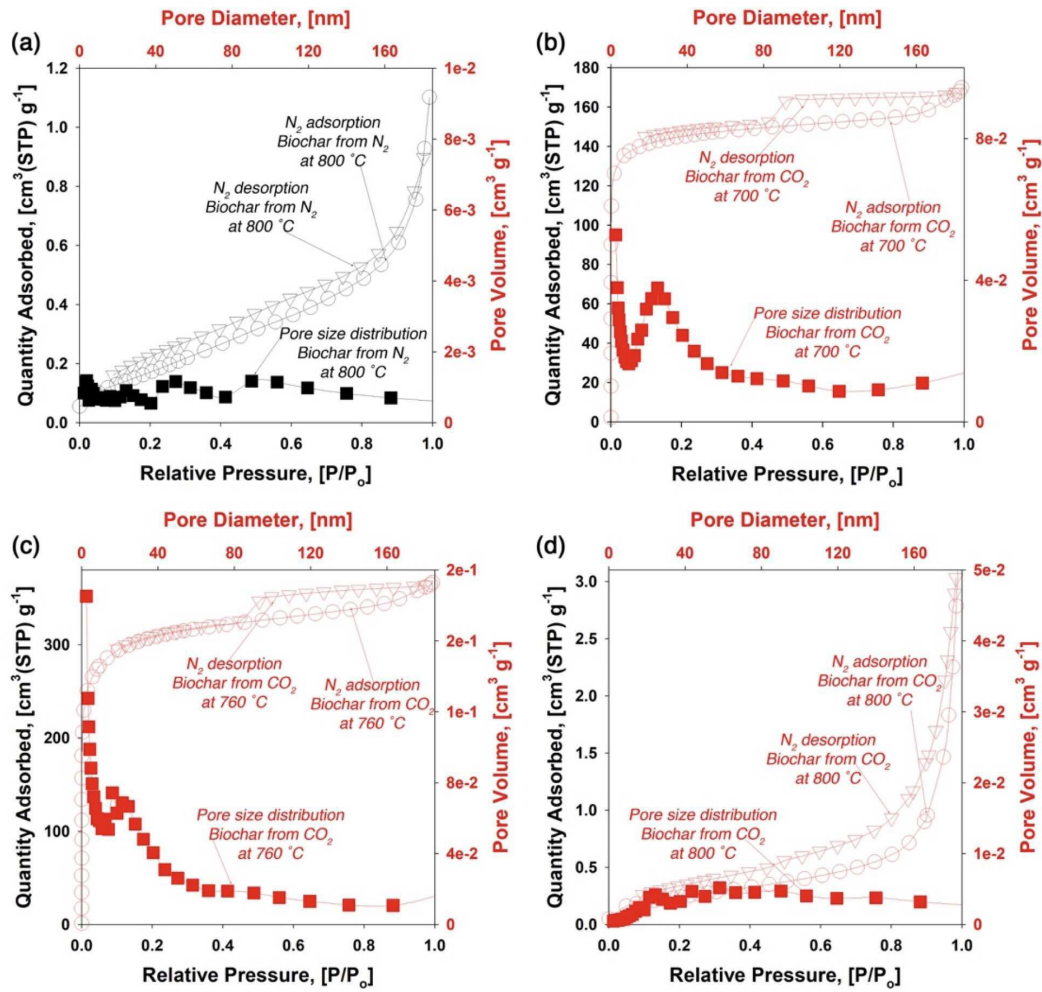
도면5



도면6



도면7



도면8

