(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0033918
(43) 공개일자 2019년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/755 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *C07C 29/94* (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 21/066 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0122662
(22) 출원일자 2017년09월22일
심사청구일자 2017년09월22일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
문준혁
서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호 (신정동, 양천중앙하이츠)
정민재
충청남도 천안시 서북구 서부16길 49, 8동 201호
(74) 대리인
특허법인 피씨알

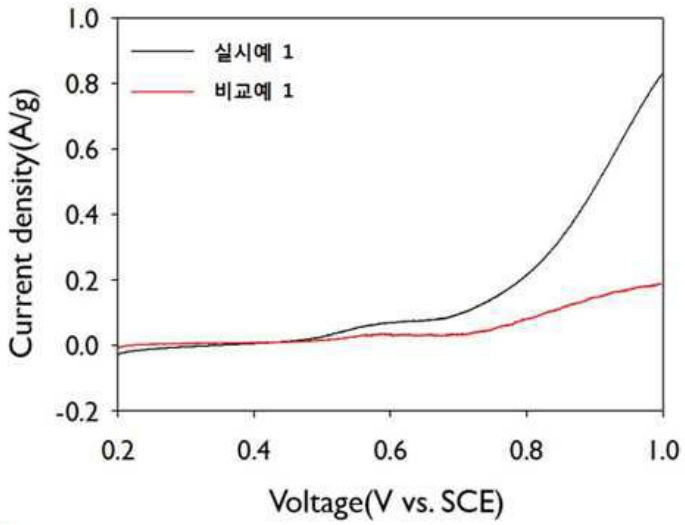
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 알코올의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 알코올 제조방법에 관한 것으로서, 상기 다공성 구조의 산화니켈-지르코니아 복합 촉매는 전기 화학반응을 통해 상온 및 상압 조건에서도 우수한 메탄 개질 반응을 수행하여 저비용으로 알코올을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도6



(52) CPC특허분류
B01J 35/0006 (2013.01)
B01J 35/10 (2013.01)
B01J 35/1009 (2013.01)
B01J 35/1014 (2013.01)
B01J 35/1019 (2013.01)
B01J 35/1023 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
C07C 29/94 (2013.01)
C07C 31/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 201732011
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 C1가스리파이너리사업
연구과제명 메탄 전환용 광/전기화학반응 촉매 기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 서강대학교
연구기간 2017.03.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매.

청구항 2

제1항에 있엇어, 상기 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매는 알코올, 포름알데히드, 아세트알데히드 또는 아세톤 생산용인 것인, 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 알코올은 메탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 또는 에탄올인 것인, 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매는 비표면적(BET)이 1 내지 1000㎡/g인 것인, 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매는 평균 공극 크기가 50 내지 100 nm 인 것인, 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매는 공극율이 1 내지 99 %인 것인, 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 복합 촉매는 산화니켈과 지르코니아의 몰비가 9.9:0.1 내지 4.0:6.0인 것인, 복합 촉매.

청구항 8

상기 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에서 지르코니아는 정방정 상(tetragonal phase) 형태인 것인, 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매

청구항 9

산화니켈 전구체 및 지르코니아 전구체를 고분자 주형틀에 주입하는 주입단계; 및

고분자 주형틀을 제거하는 소결 단계;

를 포함하는 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 고분자는 폴리메타크릴산 메틸[poly(methyl methacrylate); PMMA], 폴리메타크릴산 부틸[poly(butyl methacrylate); PBMA], 폴리(메타크릴산 메틸)(메타크릴산 부틸)[Poly(methyl methacrylate)(butyl methacrylate), 폴리메타크릴산 히드록시에틸 [poly(hydroxyethyl methacrylate); PHEMA] 및 폴리스티렌(polystyrene)으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 고분자인 것인, 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 산화니켈 전구체 및 지르코니아 전구체는 9.9:0.1 내지 4.0:6.0의 몰비로 주입하는 것인, 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 산화니켈 전구체는 아세트산 니켈 염(Acetic acid nickel salt), 프탈로시아닌 니켈 염(Phthalocyanine nickel salt), 프탈로시아닌 테트라설폰산 니켈 콤플렉스 테트라소듐 염(Phthalocyanine-tetrasulfonic acid Nickel complex tetrasodium salt), 2-에틸헥사노익산 니켈 염(2-Ethylhexanoic acid nickel salt), 옥탄산 니켈 염(Octanoic acid nickel salt hydrate), 1,4,8,11,15,18,22,25-옥타부톡시프탈로시아닌 니켈 염(1,4,8,11,15,18,22,25-Octabutoxyphthalocyanine nickel salt), 5,9,14,18,23,27,32,36-옥타부톡시-2,3-나프탈로시아닌 니켈 염(5,9,14,18,23,27,32,36-Octabutoxy-2,3-naphthalocyanine nickel salt) 및 니켈 클로라이드(Nickel chloride)로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것인, 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 지르코니아 전구체는 지르코늄 부톡시드(Zirconium butoxide), 지르코늄 황산염(Zirconium sulfate) 및 지르코늄 아세트산염(Zirconium acetate)으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것인, 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에서 지르코니아는 정방정 상(tetragonal phase) 형태인 것인, 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 제조방법.

청구항 15

다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 메탄을 포함하는 용액을 접촉시키는 단계를 포함하는 알코올의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 제조방법은 5 내지 40℃의 온도에서 수행되는 것인, 알코올의 제조방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 제조방법 1 내지 20 bar의 압력에서 수행되는 것인, 알코올의 제조방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 알코올은 메탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 또는 에탄올인 것인, 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 알코올 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 가스의 주성분인 메탄은 물리적인 특성상 액상의 석유자원과는 달리 수송과 저장의 문제를 안고 있어 산지가 시장과 멀리 떨어져 있는 경우 그 이용이 제한된다. 이렇게 이용이 제한되어 가치가 낮은 가스는 물리적인 액화(LNG) 또는 화학적인 전환에 의해 부가가치를 높일 수 있다.

[0003] 화학적인 메탄 전환 방법은 합성가스(syngas, CO/H_2)를 경유하는 간접 전환 경로를 이용한다. 간접 전환 경로에서 합성 가스의 제조를 위해서는 개질(reforming) 공정, 합성 가스로부터 올레핀 또는 액상의 탄화수소를 제조하는 Fischer-Tropsch(FT) 합성 공정, 합성 가스로부터 메탄올을 합성하는 공정, 메탄올을 경유하여 가솔린 또는 올레핀을 제조하는 공정 등이 있으며, 이들을 통해 메탄으로부터 기존 석유계 원료에서 얻을 수 있는 연료와

화학제품을 거의 모두 얻을 수 있다.

[0004] 요컨대 메탄의 전환 공정은 메탄의 부분 산화(partial oxidation) 반응으로 합성가스를 생성하는 건식 개질(dry reforming) 반응과 합성가스로부터 생성물을 생산하는 2단계 공정을 거친다. 건식 개질 반응의 표준 반응 엔탈피는 247 kJ/mol로 이러한 공정은 고온 조건에서 촉매를 필요로 한다. 따라서, 대부분의 메탄 전환 촉매 연구는 보다 낮은 온도에서 메탄의 합성가스로의 전환을 목표로 상업화된 공정의 비용감소 측면에서 연구되었다.

[0005] 그러나, 합성가스로의 전환은 CO를 중간물로 거치기 때문에 비효율적이다. 따라서 메탄을 직접 생성물로 전환하는 연구가 점차 중요해 지고 있다. 메탄의 직접 전환은 메탄을 부분 산화(partial oxidation of methane; 이하, POM) 또는 이량화(oxidative coupling of methane; 이하, OCM) 반응시켜 직접 생성물을 생산한다. 메탄의 직접 전환은 생성물을 직접 얻기 때문에 선별도(selectivity)가 중요한 포인트이다.

[0006] 이 중 부분 산화 반응은 일반적으로 OCM 반응에 비해 특정 생성물에 대한 높은 선별도를 나타내 특정 생성물을 얻는데 유리하다. 메탄의 직접 전환은 메탄올과 포름알데히드를 얻는 반응에 대해서 많은 연구가 진행되고 있다.

[0007] Vafajoo 등은 V_2O_5/SiO_2 촉매를 사용한 연구는 91.9 내지 93.4%의 메탄올 선별도를 달성하였으나, 0.66 내지 1.52%의 낮은 메탄 전환율을 보였으며 450 내지 500℃ 및 20 내지 120 bar의 고온 고압 공정을 필요로 한다.

[0008] 또한, Zhang 등은 63%의 메탄올 선별도와 7 내지 8%의 수득율을 달성하였으나, 430 내지 470℃의 고온 및 5 MPa의 고압 조건을 필요로 한다.

[0009] Ceri Hammond 등은 NO 조건에서 Cu-ZSM-5 촉매를 사용하여 메탄에서 메탄올로의 전환을 이루었으나, 여전히 150℃의 고온 조건을 필요로 하고, 낮은 선별도와 수득율을 나타낸다.

[0010] Jun Xu 등은 Cu^- 와 Fe^-로 개선한 ZSM-5 촉매를 사용하여 저온에서 92%의 메탄올 선별도를 달성했으나 0.5%의 매우 낮은 메탄 전환을 나타냈다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명자들은 우수한 메탄 전환율로 메탄 개질 반응을 수행할 수 있는 촉매를 개발하고자 연구한 결과, 다공성 구조의 산화니켈-지르코니아 복합 촉매가 전기 화학반응을 통해 상온 및 상압 조건에서도 우수한 메탄 개질 반응을 수행하여 알코올을 생산할 수 있다는 것을 실험적으로 규명하였다.

[0012] 따라서 본 발명의 목적은 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 제조방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 이용한 알코올 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 알코올 제조방법에 관한 것이다.

[0016] 본 발명자들은 3DOM 구조제어를 통해 반응성을 향상시키고 선별도 측면에서도 우수한 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 제조하였으며, 이를 이용하여 상온 및 상압 조건에서 메탄을 산화시켜 저비용으로 알코올을 제조하는 방법을 개발하였다.

[0017] 이하 본 발명을 더욱 자세히 설명하고자 한다.

[0018] 본 발명의 일 양태는 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 관한 것이다.

[0019] 상기 촉매는 알코올, 포름알데히드, 아세트알데히드 또는 아세톤 생산용, 예를 들어, 알코올 생산용인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0020] 상기 알코올은 하이드록시기(-OH)가 탄소 원자에 결합된 유기 화합물로서, $C_nH_{2n+1}OH$의 구조식으로 표시될 수 있

다.

[0021] 상기 알코올은 메탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 또는 에탄올, 예를 들어, C_2H_5OH의 구조식으로 표시되는 에탄올일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0022] 상기 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매는 비표면적(BET)이 1 내지 1000 ㎡/g, 10 내지 1000 ㎡/g, 20 내지 1000 ㎡/g, 30 내지 1000 ㎡/g, 40 내지 1000 ㎡/g, 50 내지 1000 ㎡/g, 60 내지 1000 ㎡/g, 70 내지 1000 ㎡/g, 1 내지 800 ㎡/g, 10 내지 800 ㎡/g, 20 내지 800 ㎡/g, 30 내지 800 ㎡/g, 40 내지 800 ㎡/g, 50 내지 800 ㎡/g, 60 내지 800 ㎡/g, 70 내지 800 ㎡/g, 1 내지 600 ㎡/g, 10 내지 600 ㎡/g, 20 내지 600 ㎡/g, 30 내지 600 ㎡/g, 40 내지 600 ㎡/g, 50 내지 600 ㎡/g, 60 내지 600 ㎡/g, 70 내지 600 ㎡/g, 1 내지 400 ㎡/g, 10 내지 400 ㎡/g, 20 내지 400 ㎡/g, 30 내지 400 ㎡/g, 40 내지 400 ㎡/g, 50 내지 400 ㎡/g, 60 내지 400 ㎡/g, 70 내지 400 ㎡/g, 1 내지 200 ㎡/g, 10 내지 200 ㎡/g, 20 내지 200 ㎡/g, 30 내지 200 ㎡/g, 40 내지 200 ㎡/g, 50 내지 200 ㎡/g, 60 내지 200 ㎡/g, 70 내지 200 ㎡/g, 1 내지 100 ㎡/g, 10 내지 100 ㎡/g, 20 내지 100 ㎡/g, 30 내지 100 ㎡/g, 40 내지 100 ㎡/g, 50 내지 100 ㎡/g, 60 내지 100 ㎡/g 또는 70 내지 100 ㎡/g, 예를 들어, 70 ㎡/g인 것일 수 있다.

[0023] 상기 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매는 평균 공극 크기가 50 nm 내지 100 nm, 55 nm 내지 100 nm, 60 nm 내지 100 nm, 65 nm 내지 100 nm, 70 nm 내지 100 nm, 50 nm 내지 95 nm, 55 nm 내지 95 nm, 60 nm 내지 95 nm, 65 nm 내지 95 nm, 70 nm 내지 95 nm, 50 nm 내지 90 nm, 55 nm 내지 90 nm, 60 nm 내지 90 nm, 65 nm 내지 90 nm, 70 nm 내지 90 nm, 50 nm 내지 85 nm, 55 nm 내지 85 nm, 60 nm 내지 85 nm, 65 nm 내지 85 nm, 70 nm 내지 85 nm, 50 nm 내지 80 nm, 55 nm 내지 80 nm, 60 nm 내지 80 nm, 65 nm 내지 80 nm, 70 nm 내지 80 nm, 예를 들어, 75 nm 인 것일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0024] 상기 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매는 공극율이 1 내지 99 %, 1 내지 90 %, 1 내지 80 %, 10 내지 99 %, 10 내지 90 %, 10 내지 80 %, 20 내지 99 %, 20 내지 90 %, 20 내지 80 %, 30 내지 99 %, 30 내지 90 %, 30 내지 80 %, 40 내지 99 %, 40 내지 90 %, 40 내지 80 %, 50 내지 99 %, 50 내지 90 %, 50 내지 80 %, 60 내지 99 %, 60 내지 90 %, 60 내지 80 %, 예를 들어, 70% 인 것일 수 있다.

[0025] 상기 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에서 평균 공극 크기 및 공극율은 고분자 주형틀의 입자크기에 따라 제어할 수 있다.

[0026] 상기 복합 촉매는 산화니켈과 지르코니아의 몰비가 9.9:0.1 내지 4.0:6.0, 9.0:1.0 내지 4.0:6.0, 예를 들어, 9.0:1.0, 8.0:2.0, 7.0:3.0 또는 6.0:4.0인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 본 발명의 다른 일 양태는 하기의 단계를 포함하는 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 제조방법에 관한 것이다:

[0028] 산화니켈 전구체 및 지르코니아 전구체를 고분자 주형틀에 주입하는 주입단계; 및

[0029] 고분자 주형틀을 제거하는 소결 단계.

[0030] 니켈은 메탄의 C-H 결합을 활성화 하는데 우수한 성능을 가지고 있다고 알려져 있다. 고온 조건에서는 메탄의 활성화와 더불어 산소 이온을 제공하면서 메탄을 산화시키는 것이 가능하다. 그러나 상온 조건에서는 메탄의 C-H 결합을 끊고 산소 이온을 제공하는 것이 어렵다. 알칼라인 용액 내에서 산화니켈은 Ni^{2+} 형태로 존재하며, 상온에서 p-타입 반도체로서 전류가 흐르는 특성을 가지고 있다.

[0031] 지르코니아는 탄산염(Carbonate)을 잘 흡착하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 지르코니아는 결합 간격이 5 eV 정도로 전자의 이동이 불가능하고 단독으로 쓰였을 경우 전기화학 반응이 불가능하다. 따라서, 지르코니아 단독으로 쓰일 경우 CO_3^{2-}가 전기화학적으로 CO_2로 환원되는 반응이 일어나기 어려워 메탄을 산화시키는 반응이 어렵다. 그러므로 상온에서의 메탄 산화반응은 메탄의 C-H 결합에 대하여 활성화 역할을 하는 산화니켈과 산화를 돕는 지르코니아 두 가지 요소가 필수적이다.

[0032] 상기 산화니켈 전구체는 니켈 염(nickel salt)일 수 있다.

[0033] 상기 니켈 염은 아세트산 니켈 염(Acetic acid nickel salt), 프탈로시아닌 니켈 염(Phthalocyanine nickel salt), 프탈로시아닌 테트라설폰산 니켈 콤플렉스 테트라소듐 염(Phthalocyanine-tetrasulfonic acid Nickel complex tetrasodium salt), 2-에틸헥사노익산 니켈 염(2-Ethylhexanoic acid nickel salt), 옥탄산 니켈 염

(Octanoic acid nickel salt hydrate), 1,4,8,11,15,18,22,25-옥타부톡시프탈로시아닌 니켈 염(1,4,8,11,15,18,22,25-Octabutoxyphthalocyanine nickel salt), 5,9,14,18,23,27,32,36-옥타부톡시-2,3-나프탈로시아닌 니켈 염(5,9,14,18,23,27,32,36-Octabutoxy-2,3-naphthalocyanine nickel salt) 및 니켈 클로라이드(Nickel chloride)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있으며, 예를 들어, 니켈 클로라이드일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 상기 지르코니아 전구체는 지르코니아 염일 수 있다.

[0035] 상기 지르코니아 염은 지르코늄 부톡시드(Zirconium butoxide), 지르코늄 황산염(Zirconium sulfate) 및 지르코늄 아세트산염(Zirconium acetate)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 수 있으며, 예를 들어, 지르코늄 아세트산염일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 상기 산화니켈 전구체 및 지르코니아 전구체는 9.9:0.1 내지 4.0:6.0의 몰비, 예를 들어, 9:1, 8.5:1.5, 8:2, 7.5:2.5, 7:3, 6.5:3.5, 6:4, 5.5:4.5, 5:5, 4.5:5.5 또는 4:6의 몰비로 주입하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 상기 산화니켈 전구체 및 지르코니아 전구체는 혼합하여 고분자 주형틀에 주입하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0038] 상기 고분자는 메타크릴산 메틸(methyl methacrylate), 메타크릴산 부틸(butyl methacrylate), 메타크릴산 히드록시에틸(hydroxyethyl methacrylate) 및 스티렌(styrene)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단위체를 중합반응 시킨 것일 수 있으며, 예를 들어, 스티렌을 중합반응 시킨 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 상기 고분자 주형틀은 폴리메타크릴산 메틸[poly(methyl methacrylate); PMMA], 폴리메타크릴산 부틸[poly(butyl methacrylate); PBMA], 폴리(메타크릴산 메틸)(메타크릴산 부틸)[Poly(methyl methacrylate)(butyl methacrylate); PMMABMA], 폴리메타크릴산 히드록시에틸 [poly(hydroxyethyl methacrylate); PHEMA] 및 폴리스티렌(polystyrene)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 중합체를 포함하는 것일 있으며, 예를 들어, 폴리스티렌인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 상기 폴리(메타크릴산 메틸)(메타크릴산 부틸)은 PMMA 및 PBMA의 공중합체이다.

[0041] 상기 고분자 주형틀은 고분자를 원심분리 한 후 건조하여 면심입방구조(face centered cubic; fcc)로 배열시킨 구형의 고분자 주형틀인 것일 수 있다.

[0042] 상기 산화니켈 전구체 및 지르코니아 전구체는 메탄올 또는 메탄올 용액을 용매로 사용하여 고분자 주형틀에 주입하는 것일 수 있다.

[0043] 상기 주입 단계는 메탄올 증발 및 건조 단계를 추가적으로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 상기 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에서 지르코니아는 정방정 상(tetragonal phase) 형태로 존재하는 것일 수 있다.

[0045] 전기화학적 반응에 의한 메탄 산화 반응은 지르코니아에 CO_3^{2-} 가 흡착되고 산화니켈에 의해 활성화된 메탄이 지르코니아 표면으로부터 전달된 O^{2-}에 의해 산화되는 과정을 거친다. 따라서 산화니켈과 지르코니아 원소가 균일하게 분산된 상태로 존재하는 것이 이상적이다.

[0046] 정방정 상의 지르코니아는 단사정 상(Monoclinic phase)의 지르코니아에 비해 대략 3.5배 더 많은 루이스산(lewis acid) 위치를 갖기 때문에 탄산염 이온 흡착 특성에 있어 전기화학적 메탄 산화 반응에 유리한 구조이다.

[0047] 정방정상의 지르코니아는 지르코니아의 가장 안정한 구조이며 따라서, 단독으로 제작될 때 고온의 소결 단계를 거치거나, 저온 소결에서는 장시간의 소결 단계를 거쳐 제조된다.

[0048] 상기 소결 단계는 400 내지 600℃, 400 내지 550℃, 400 내지 500℃, 450 내지 600℃, 450 내지 550℃ 또는 450 내지 500℃에서 수행하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 500℃에서 실시할 수 있다. 상기 범위보다 낮은 경우 고분자 주형틀이 불완전연소 할 가능성이 있으며, 상기 범위를 넘는 경우 너무 고온이라 구조가 무너질 가능성

도 있다.

[0049] 또한, 상기 소결 단계는 2시간 이상, 예를 들어, 2시간 동안 수행하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 본 발명의 또 다른 일 양태는 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 메탄과 접촉시키는 단계를 포함하는 알코올 제조방법에 관한 것이다.

[0051] 상기 알코올의 제조방법은 본 발명에 따른 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매와 메탄을 포함하는 용액을 반응시키는 것을 포함하여 이루어진다.

[0052] 상기 제조방법은 5 내지 40℃, 5 내지 35℃, 5 내지 30℃, 5 내지 25℃, 5 내지 20℃, 10 내지 40℃, 10 내지 35℃, 10 내지 30℃, 10 내지 25℃, 10 내지 20℃, 15 내지 40℃, 15 내지 35℃, 15 내지 30℃, 15 내지 25℃, 15 내지 20℃, 20 내지 40℃, 20 내지 35℃, 20 내지 30℃ 또는 20 내지 25℃에서 실시되는 것일 수 있고, 예를 들어, 20℃에서 실시되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 반응기와 전극이 손상되지 않는 온도 범위 내에서 실시될 수 있고, 온도가 높을수록 반응이 유리하나 메탄 포화도가 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[0053] 상기 제조방법은 1 내지 20 bar, 1 내지 15 bar, 1 내지 10 bar, 1 내지 5 bar, 1 내지 3 bar, 1 내지 2 bar 또는 1 내지 1.5 bar의 압력에서 실시되는 것일 수 있고, 예를 들어, 1 bar의 압력에서 실시되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 반응기가 손상되지 않는 범위에서 압력이 높을수록 용액 속 메탄 포화도가 증가하여 반응에 유리하나, 반응에 대한 경제성을 고려하여 상압에서 실시할 수 있다.

[0054] 상기 알코올은 메탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 또는 에탄올, 예를 들어, C_2H_5OH의 구조식으로 표시되는 에탄올일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0055] 본 발명은 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 알코올의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 다공성 구조의 산화니켈-지르코니아 복합 촉매는 전기 화학반응을 통해 상온 및 상압 조건에서도 우수한 메탄 개질 반응을 수행하여 저비용으로 알코올을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0056] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자 형태의 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 대한 고배율 전자현미경 이미지이다.

도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화니켈 전구체 및 지르코니아 전구체를 4:6의 몰비로 혼합하여 제조한 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 대한 고배율 전자현미경 이미지이다.

도 1c는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화니켈 전구체 및 지르코니아 전구체를 7:3의 몰비로 혼합하여 제조한 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 대한 고배율 전자현미경 이미지이다.

도 1d는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화니켈 전구체 및 지르코니아 전구체를 9:1의 몰비로 혼합하여 제조한 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 대한 고배율 전자현미경 이미지이다.

도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 IO(Inverse opal) 파티클에 대한 TEM(Transmission Electron Microscopy) 이미지이다.

도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 도 2a의 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 IO 파티클에 대한 TEM 이미지의 흰색 원형 표시부분을 확대한 이미지이다.

도 2c는 본 발명의 일 실시예에 따른 도 2a의 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 IO 파티클에 대한 TEM 이미지의 흰색 원형 표시부분에 대한 산소 원소의 분포를 나타낸 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석 결과 이미지이다.

도 2d는 본 발명의 일 실시예에 따른 도 2a의 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 IO 파티클에 대한 TEM 이미지의 흰색 원형 표시부분에 대한 니켈 원소의 분포를 나타낸 EDS 분석 결과 이미지이다.

도 2e는 본 발명의 일 실시예에 따른 도 2a의 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 IO 파티클에 대한 TEM 이미지의 흰색 원형 표시부분에 대한 지르코늄 원소의 분포를 나타낸 EDS 분석 결과 이미지이다.

도 2f는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 대한 d-스페이싱 패턴이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매 및 나노 입자 형태의 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 대한 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과 그래프이다.

도 4a는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 대한 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)(Ni 2p) 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 대한 XPS(Zr 3d) 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 5a는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화니켈의 순환전압 전류법 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따른 지르코니아의 순환전압 전류법 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 및 비교예의 산화니켈-지르코니아 복합 촉매의 메탄 포화 용액에 대한 순환전압 전류법 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 다른 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매의 질소 또는 메탄 포화 조건에서의 순환전압 전류법 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화니켈 전구체 및 지르코니아 전구체를 몰(mol) 비율별로 혼합하여 제조한 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매의 메탄 포화조건에서의 순환전압 전류법 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 9a는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 이용한 메탄 산화반응의 생성물을 GC/MS로 분석한 결과를 보여주는 그래프이다.

도 9b는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 이용한 메탄 산화반응 시간에 따른 에탄올 생성 농도를 분석한 결과를 보영주는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 이용한 에탄올 생산 메커니즘에 대한 공-막대 모형이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시 예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시 예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0059] **실시예. 다공성 산화니켈-지르코니아 촉매 제조**

[0060] 고분자 주형틀은 유화제를 사용하지 않는 스티렌을 사용하여 에멀젼 중합 방법으로 크기가 동일한 폴리스티렌을 중합하였다. 그 다음, 중합된 폴리스티렌을 8000rpm에서 15분간 원심분리한 뒤, 60도에서 12시간 건조하여 면심입방구조로 배열시킨 구형 고분자 주형틀을 제작하였다.

[0061] 그 다음, 니켈클로라이드 무수물 및 지르코니아 아세테이트 솔루션(Sigma Aldrich, 16 wt% Zr 용액)을 9:1, 7:3, 4:6의 몰비로 혼합하여 메탄올을 용매로 사용하여 구형 고분자 주형틀에 침투시켰다. 그 다음, 진공펌프(KNF LABOPRT 사)를 사용하여 메탄올을 증발시킨 후 건조하였다. 그 다음, 500℃ 조건에서 2시간 동안 소결하여 고분자 주형틀을 제거하여, 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 수득하였다.

[0063] **비교예. 나노 입자 산화니켈-지르코니아 촉매 제조**

[0064] 니켈클로라이드와 지르코니아 아세테이트를 9:1의 몰비로 메탄올 용매에 분산시켜 전구체를 제작하였다. 그 다음, 충분히 교반하여 건조시킨 뒤, 500 조건에서 2시간 동안 소결하여 나노 입자 형태의 산화니켈-지르코니아 촉매를 수득하였다.

[0066] **실험예 1. 전자 현미경 이미지 분석**

[0067] 전자 현미경(JEOL, 일본)을 이용하여 비교예 및 실시예의 촉매를 카본 테이프(carbon tape)위에 촉매 입자를 붙이고 금 코팅(gold coating) 후에 SEM으로 60,000배의 배율로 측정하여, 그 결과를 도 1a 내지 도 1d에 나타내었다.

[0068] 도 1a에서 확인할 수 있듯이, 비교예에서 제조한 산화니켈-지르코니아 복합 촉매는 나노 입자 형태를 나타내었으나, 도 1b 내지 도 1d에서 확인할 수 있듯이, 실시예에서 제조한 산화니켈-지르코니아 복합 촉매는 다공성 구조를 나타냄을 확인하였다.

[0070] **실험예 2. TEM(Transmission Electron Microscopy) 분석**

[0071] 실시예의 촉매 5 mg을 물 용매 1 ml에서 약 5분 동안 초음파로 분산시킨 뒤, TEM 그리드(greed)에 로딩하여 TEM 분석을 진행하여, 그 결과를 도 2a에 나타내었다.

[0072] 도 2a에서 확인할 수 있듯이, 니켈과 지르코니아 원소가 IO 골격을 따라서 균일하게 분포되어 있는 것을 HR-TEM 결정 격자(lattice)에서 확인하였다.

[0074] **실험에 3. EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 맵핑 분석**

[0075] TEM 분석 중 TEM 이미지를 촬영하고 해당 위치에서 EDS 분석기능을 통해 니켈, 지르코니아 및 산소 원소에 대한 EDS 맵핑 분석을 실시하여, 그 결과를 도 2b 내지 2e에 나타내었다.

[0076] 도 2b 내지 도 2e에서 확인할 수 있듯이, 실시예의 촉매에 산화니켈과 지르코니아가 혼재되어 존재하며, 니켈과 지르코니아 원소가 IO 골격을 따라서 균일하게 분포되어 있는 것을 EDS 이미지에서 확인하였다.

[0078] **실험예 4. XRD(X-ray diffraction) 분석**

[0079] 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 그리드에 도포한 뒤, X-ray 빔을 조사하면서 빔의 앵글을 2 theta/min으로 변경하면서 빔의 회절을 측정하여 해당 입자의 결정성을 분석하여, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0080] 도 3에서 확인할 수 있듯이, 37.2° (111), 43.2° (200), 62.7° (220), 75.2° (311), 79.3° (222)의 큐빅 상(cubic phase) 산화니켈 피크(peak)와 30.3° (101), 50.5° (200), 60.2° (211)의 정방정 상(tetragonal phase)의 지르코니아를 확인하였다.

[0082] **실험예 5. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석**

[0083] 니켈클로라이드와 지르코니아 아세테이트를 9:1의 몰비로 제작한 촉매를 MXR1 Gun - 400 ㎛ 15 kV의 X-ray 빔을 사용하여 XPS 분석을 진행하였다. 구체적으로, Thermo Fisher Scientific 사(영국)의 XPS기기를 사용하여, X-ray 원(source)는 단색의(monochromated) Al Ka (hv=1486.6eV)이고, 300eV의 에너지를 1eV, 50eV의 에너지를 0.1eV씩 스캔 하여 측정하여, 그 결과를 도 4a 및 도 4b에 나타내었다.

[0084] 도 4a 및 도 4b에서 확인할 수 있듯이, 니켈과 지르코니아 간의 화학적 상호작용이 존재함을 확인하였으며, 구체적으로, 산화니켈과 지르코니아의 물리적 혼합물(physical mixture)에서 지르코니아 원소의 XPS 피크는 185.5 eV, 183 eV 부근에서 두드러지게 나타나는 반면, 본원발명의 촉매에서는 피크가 184 eV, 181.8 eV 부근에서 나타난다. 이 결합 에너지는 물리적 상호작용이 아닌 화학적 상호작용에 의한 것으로 판단된다.

[0086] **실험예 6. 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry, CV) 전기 화학 평가**

[0087] **5-1. 산화니켈의 전기 화학 평가**

[0088] 0.5M NaCO3 용액에 각각 메탄, 비활성기체를 포화시킨 뒤 15ml 바이알(vial)에서 3전극 전기화학평가를 진행, 유리상 탄소(glassy carbon) 전극에 제작 촉매를 60ug 로딩한 뒤 작업 전극(working electrode)으로 사용하였

으며, 기준 전극(Reference electrode)으로 SCE전극, 상대 전극(counter electrode)으로 Pt를 사용하여, 0.2V 내지 1.0V까지 순환전류전압평가하여, 그 결과를 도 5a에 나타내었다.

[0089] 도 5a에서 확인할 수 있듯이, CO_3^{2-} 전해질 용액상에서 산화니켈의 CV 결과로 0.5 내지 0.6 V에서 Ni^{2+}/Ni^{3+} 산화환원쌍(redox couple) 반응을 확인할 수 있으며, 0.85 V 이상에서는 NiOOH에 의한 산소발생반응(Oxygen evolution reaction, OER)을 확인할 수 있었다. 위 반응은 Ar 포화 조건과 CH_4 포화 조건에서 모두 확인할 수 있었으며, 전압의 이동이 약간 존재하는 것을 제외하면, 도 5a에서 추가적인 산화반응에 의해 발생하는 전류를 확인하기 어려웠다.

[0091] **5-2. 지르코니아의 전기 화학 평가**

[0092] 0.5M $NaCO_3$ 용액에 각각 메탄, 비활성기체를 포화시킨 뒤 15ml 바이알(vial)에서 3전극 전기화학평가를 진행하였다. 유리상 탄소(glassy carbon) 전극에 제작 촉매를 60ug 로딩한 뒤 작업 전극(working electrode)으로 사용하였으며, 기준 전극(Reference electrode)으로 SCE전극, 상대 전극(counter electrode)으로 Pt를 사용하여, 0.2V 내지 1.0V까지 순환전류전압평가하여, 그 결과를 도 5b에 나타내었다.

[0093] 도 5b에서 확인할 수 있듯이, ZrO_2의 전기화학평가의 평가에서는 매우 낮은 전류값이 측정되었고, 이것은 전기화학촉매로서 리엑션(reaction)이 없기 때문에 단독촉매로서 사용할 수 없음을 의미한다.

[0095] **실험예 6: 산화 전류 값 비교**

[0096] 액상에서 메탄을 반응시키기 위하여 0.5 M 농도의 Na_2CO_3 용액에 순도 100% 메탄을 1시간 동안 공급하여 용액을 포화시키고, 반응기의 빈 공간을 메탄으로 가득 채웠다. 그 다음, 반응기의 양쪽에는 음극(Cathode)으로 Pt 전극을 연결하고 양극(Anode)으로 촉매가 균일하게 로딩된 카본지(carbon paper)를 연결하였다. 촉매를 물에 분산시켜 카본지 위에 올린 뒤 건조시키고, 바인더를 사용하여 촉매를 고정하여 카본지 전극에 촉매를 로딩하였으며, 반응기는 밀폐되어 외부와 단절되어 있다.

[0097] 양전극에 메탄 산화가 가능한 1.0 V 내지 2.0 V의 전압을 인가하여 메탄 산화 반응을 진행하였다. 메탄 산화 반응이 진행되는 동안, 용액의 내부를 스티어링(stirring)하여 전해질과 메탄의 이동을 활발하게 하였다. 또한, 용액 속에 소모된 메탄을 보충하여 산화 반응이 지속될 수 있도록 하였다. 반응기 외부의 조건은 상온 및 상압으로 특별한 제어를 가하지 않았다.

[0098] 니켈-지르코니아 촉매가 담지된 카본 전극을 메탄이 포화된 용액에 침지하고, 상대전극에 Pt를 침지하고, 두 전극 사이에 전압/전류를 인가하여 메탄 반응을 수행하여 비교예의 촉매와 실시예의 촉매에 대하여 CV를 실시하여, 그 결과를 도 6 및 표 1에 나타내었다.

표 1

[0099]

실시예		비교예	
Potential (V)	Current (A/g)	Potential (V)	Current (A/g)
0.200892177	-0.026530098	0.199666058	-0.009517098
0.300878444	-0.004671138	0.299959031	0.005537072
0.40086471	0.005656687	0.399638591	0.008375128
0.500850977	0.026651759	0.499624858	0.015337362
0.600223832	0.070061952	0.599304419	0.032398411
0.700210098	0.096070649	0.698983979	0.033645684
0.800196365	0.215042039	0.798970246	0.080970472
0.900182632	0.481017777	0.898956513	0.146646523
0.998328661	0.827698177	0.997409248	0.187182878

[0101] 도 6 및 표 1에서 확인할 수 있듯이, 1 V 기준으로 실시예의 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매가 비교예의

나노 입자 형태의 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 비해 0.6405 A/g 상승한 산화 전류 값을 나타냄을 확인하였다.

[0103] **실험예 7. 메탄 또는 질소 포화 전해질에서 산화 전류 값 측정**

[0104] SCE vs. 0.8 V 이후 CH_4 포화 조건에서의 산화 전류는 두 가지로 해석될 수 있다. 첫 번째는 산화니켈의 산화환원쌍 생성에 의해 촉진되는 산소 발생 반응(Oxygen evolution reaction, OER)과 두 번째는 CH_4와 그 산화 반응에 의해 생성된 유기화합물의 산화 반응이다.

[0105] 산소 발생 반응에서는 4개의 OH-가 반응하여 4개의 전자를 생성하는 반응이 일어난다. 따라서, 1개의 Ni 활성부위 당 1개의 전자가 나오는 반응이다. 반면, CH_4의 산화 반응의 경우 1개의 CH_4 산화 시 2개의 전자가 나오는 반응이다. N_2 포화 조건에서는 반응물이 존재하지 않기 때문에 산소 발생 반응만 일어난다. 반면 CH_4 조건에서는 반응물질로서 CH_4가 존재하며 이 산화 반응에 의한 추가적인 전류가 발생하고 이 반응은 메탄 산화 반응으로 해석될 수 있다.

[0106] 메탄 산화물로 확인할 수 있는 물질 중 메탄이 메탄올, 포름알데히드의 경로를 거치며 산화되는 것은 알려져 있다. 에탄올도 비슷한 경로로 아세트알데히드로 산화될 수 있다. 그러나 전기 화학적으로 메탄을 산화시켜 에탄올이 생성되는 반응과 프로판올이 생성되는 반응은 알려져 있지 않다. 예상되는 메커니즘은 메탄 산화 결과로 생성된 포름알데히드와 메탄의 친핵성 반응이다. 포름알데히드가 가진 공명구조와 활성화된 메탄(CH_4) 분자가 촉매 표면에서 반응하여 에탄올(EtOH)를 생성한다.

[0107] 구체적으로, 0.5M NaCO3 용액에 각각 메탄, 비활성기체를 포화시킨 뒤, 15ml 바이알(vial)에서 3전극 전기화학 평가를 진행, glassy carbon 전극에 제작 촉매를 60ug 로딩한 뒤, 작업 전극(working electrode)로 사용. 기준 전극(Reference electrode)으로 SCE전극 및 상대 전극(counter electrode)로 Pt를 사용하여 0.2V 내지 1.0V까지 순환전류전압평가하여, 그 결과를 도 7 및 표 2에 나타내었다.

표 2

[0108]

N_2		CH_4	
Voltage(V vs. SCE)	Current(A)	Voltage(V vs. SCE)	Current(A)
0.2009	-0.0265	0.2009	-0.0062
0.3000	-0.0052	0.3000	-0.0004
0.3999	0.0055	0.3999	0.0023
0.4996	0.0265	0.5002	0.0076
0.6002	0.0701	0.6002	0.0204
0.7002	0.0961	0.7002	0.0254
0.8002	0.2150	0.8002	0.0507
0.9002	0.4810	0.9002	0.1169
0.9983	0.8277	0.9986	0.2000

[0110] 도 7 및 표 2에서 확인할 수 있듯이, 메탄과 질소 포화 조건에서 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매의 CV 결과, 메탄 포화 조건에서 질소 포화 조건에 비해 더 높은 전류를 나타냄을 확인하였다.

[0112] **실험예 8. 산화니켈 및 지르코니아 혼합비에 따른 메탄 산화 반응 비교**

[0113] 도 8에서 확인할 수 있듯이, 산화니켈 및 지르코니아를 9:1, 7:3 및 4:6의 몰비로 혼합하여 제조한 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에 대하여 메탄 포화조건에서 CV를 실시하여, 그 결과를 도 8 및 표 3에 나타내었다.

표 3

[0114]

40% (4:6)		70% (7:3)		90% (9:1)	
Voltage (V vs. SCE)	Current (A/g)	Voltage (V vs. SCE)	Current (A/g)	Voltage (V vs. SCE)	Current (A/g)
0.1997	-0.0063	0.2000	-0.0100	0.2009	-0.0265
0.2997	0.0019	0.2997	0.0031	0.3009	-0.0047
0.4003	0.0039	0.4006	0.0061	0.4018	0.0055
0.5002	0.0055	0.5005	0.0116	0.5018	0.0270
0.5996	0.0074	0.5999	0.0164	0.6011	0.0695
0.7002	0.0104	0.7002	0.0216	0.7017	0.0960
0.7996	0.0246	0.7999	0.0564	0.8011	0.2164
0.8996	0.0504	0.8999	0.1778	0.9011	0.4869
0.9974	0.0940	0.9974	0.4392	0.9983	0.8277

[0116] 도 8 및 표 3에서 확인할 수 있듯이, 니켈 전구체의 비율이 상승함에 따라서 산화 전류가 상승하는 것을 확인하였다. 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매에서 니켈의 비율이 높아짐에 따라, 표면에 더 많은 산화니켈을 제공하고 이를 통해 더 많은 CH_4의 활성화 부위를 제공하기 때문이다.

[0118] **실험예 9. 메탄 산화 반응 생성물 분석**

[0119] **9-1. 반응 생성물 분석**

[0120] 산화니켈 및 지르코니아를 9:1의 몰비로 혼합하여 제조한 다공성 산화니켈-지르코니아 복합 촉매를 가지고 메탄 산화 반응 상온 및 상압 조건에서 6시간 반응을 진행한 후에 반응 생성물을 GC/MS로 분석하여, 그 결과를 도 9a 및 표 4에 나타내었다.

표 4

[0121]

생성물	EtOH	2-PrOH	MeOH	Formaldehyde	Acetone
생성양 (mg/L)	104.7844	0.49	0.31	0.128	0.015

[0123] 도 9a 및 표 4에서 확인할 수 있듯이, 메탄 산화 반응 생성물로는 에탄올(EtOH), 2-프로판올(2-PrOH), 메탄올(MeOH), 포름알데히드(Formaldehyde), 아세트알데히드 및 아세톤(Acetone) 등이 검출되었으며, 에탄올이 주요 생성물로서 높은 비율로 검출되었다.

[0125] **9-2. 에탄올 생성량 측정**

[0126] 전압을 인가한 뒤 시간 별로 액상의 시료를 뽑아낸 뒤, 20ml 헤드스페이스바이알(headspace vial)에 10ml 용액을 담았다. 그 다음, 이를 헤드스페이스 샘플러(Headspace sampler)가 장착된 GC/MS를 사용하여 에탄올의 농도를 측정하여, 그 결과를 도 9b 및 표 5에 나타내었다.

표 5

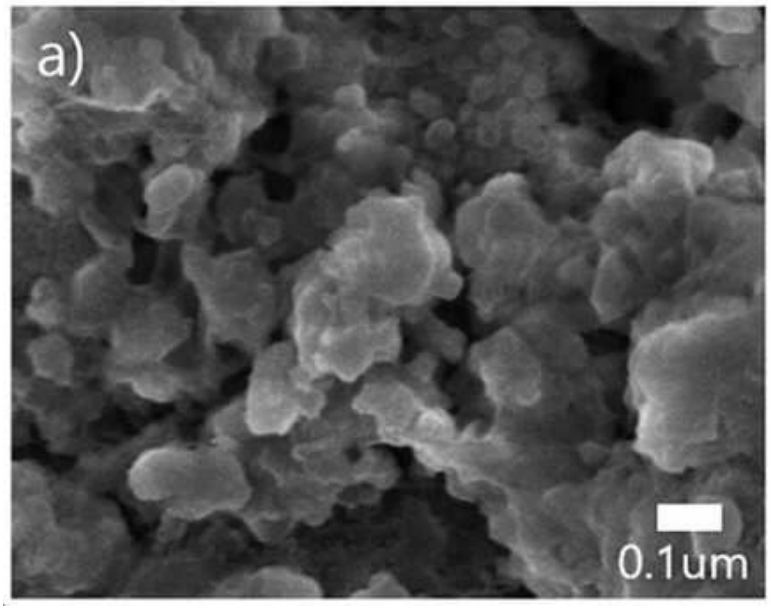
[0127]

시간(hr)	0	3	6	9	12
생성양 (mg/L)	0	0.62	0.99	1.16	1.54

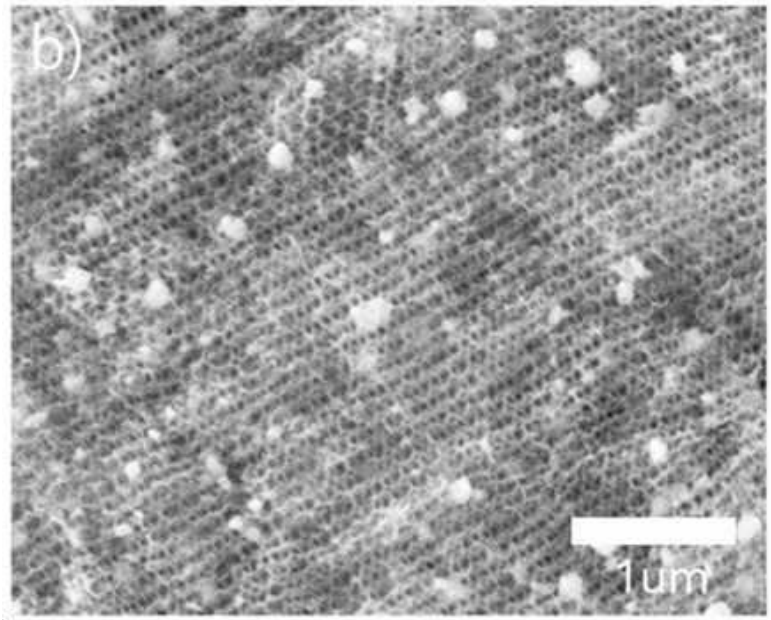
[0129] 도 9b 및 표 5에서 확인할 수 있듯이, 반응 시간이 증가할수록 에탄올의 양이 증가함을 확인하였다.

도면

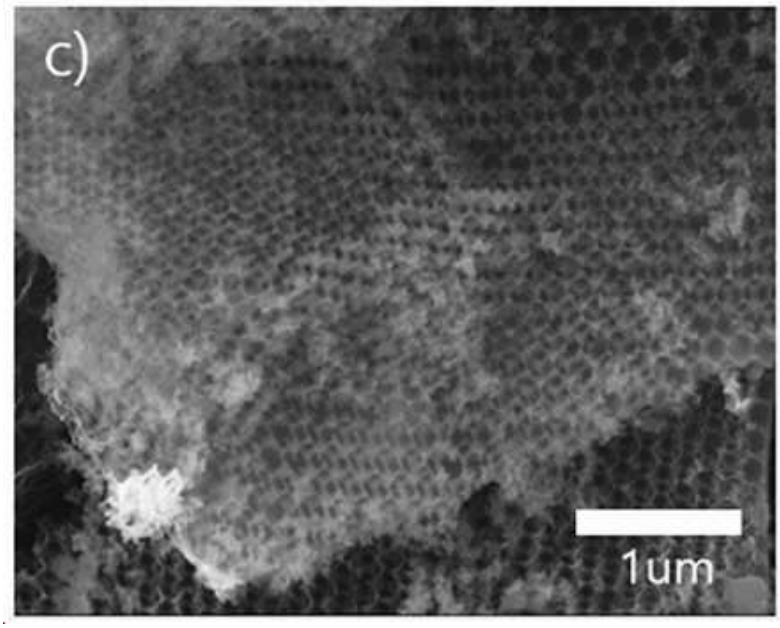
도면1a



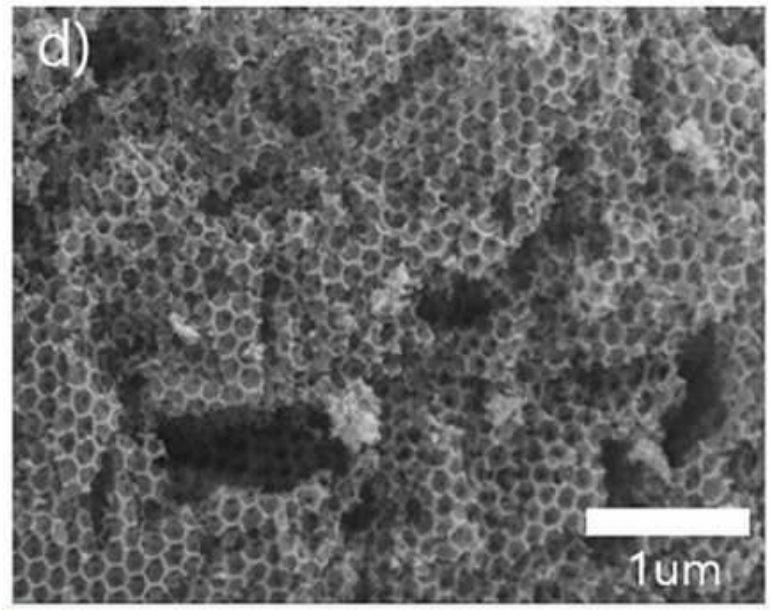
도면1b



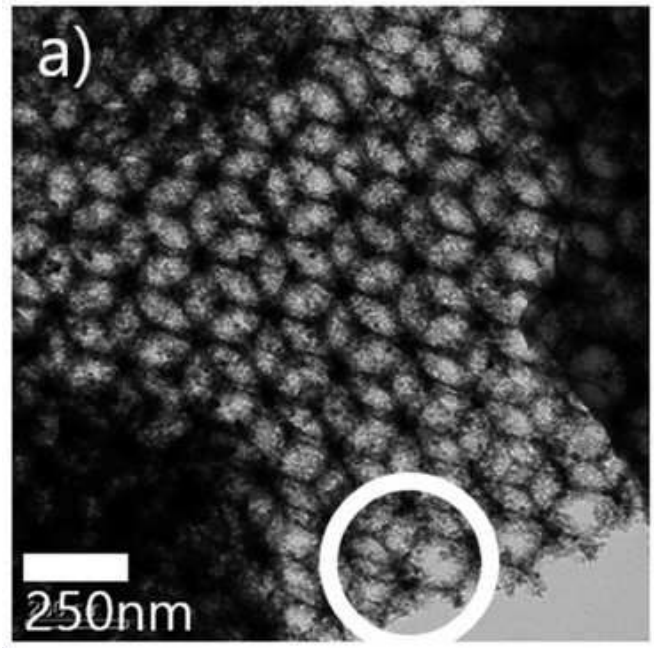
도면1c



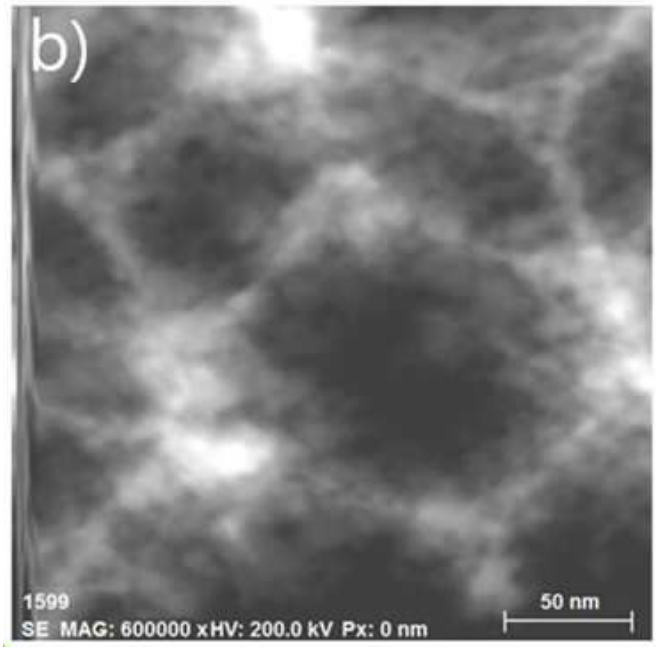
도면1d



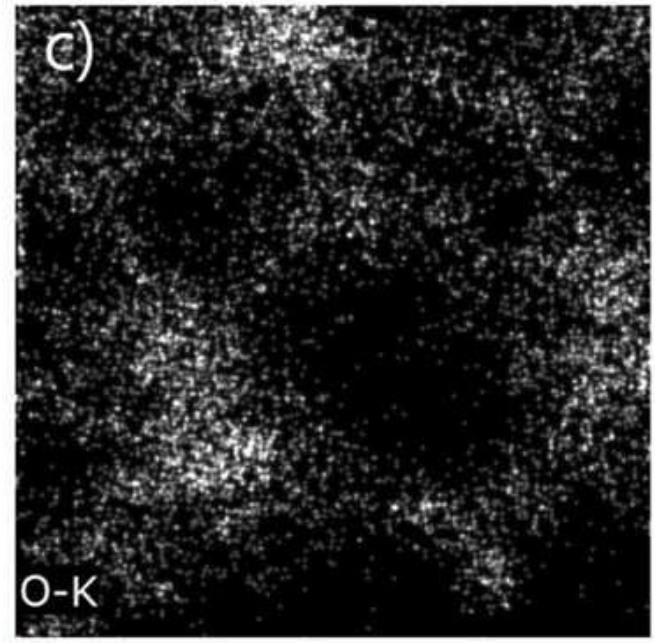
도면2a



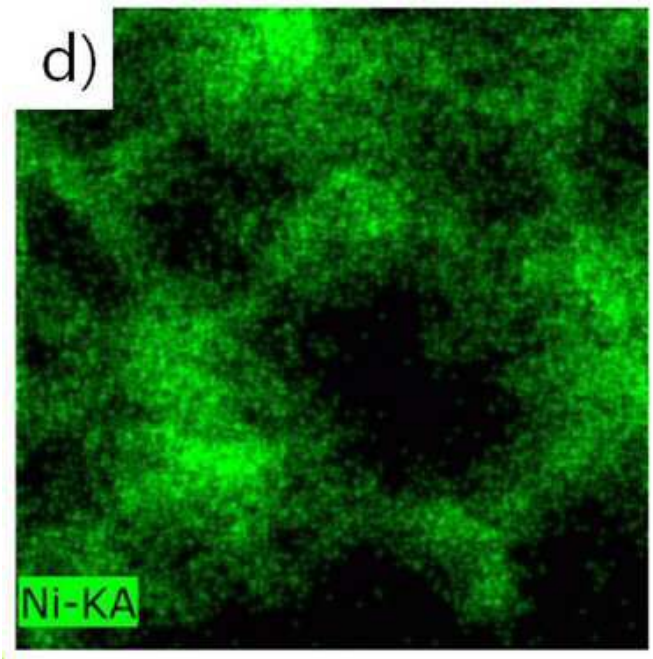
도면2b



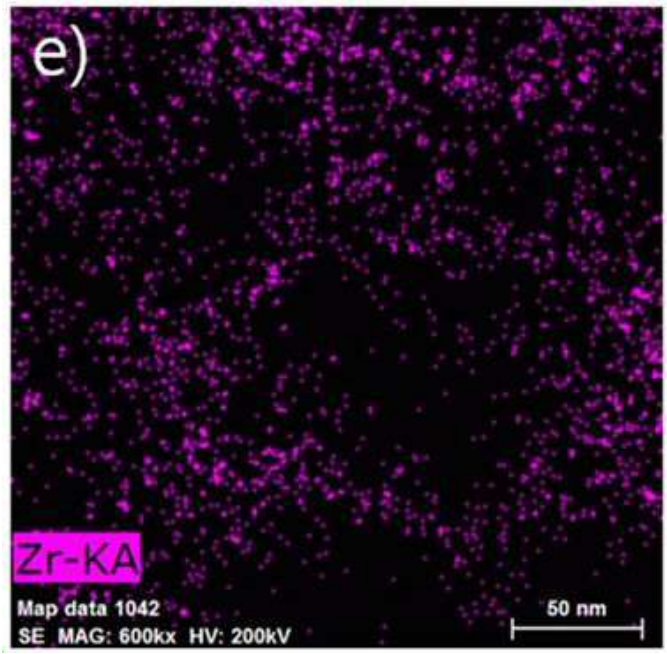
도면2c



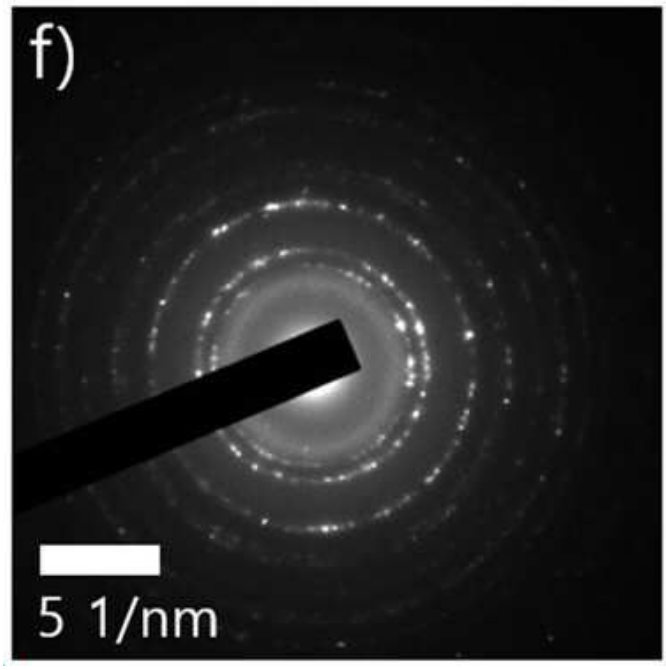
도면2d



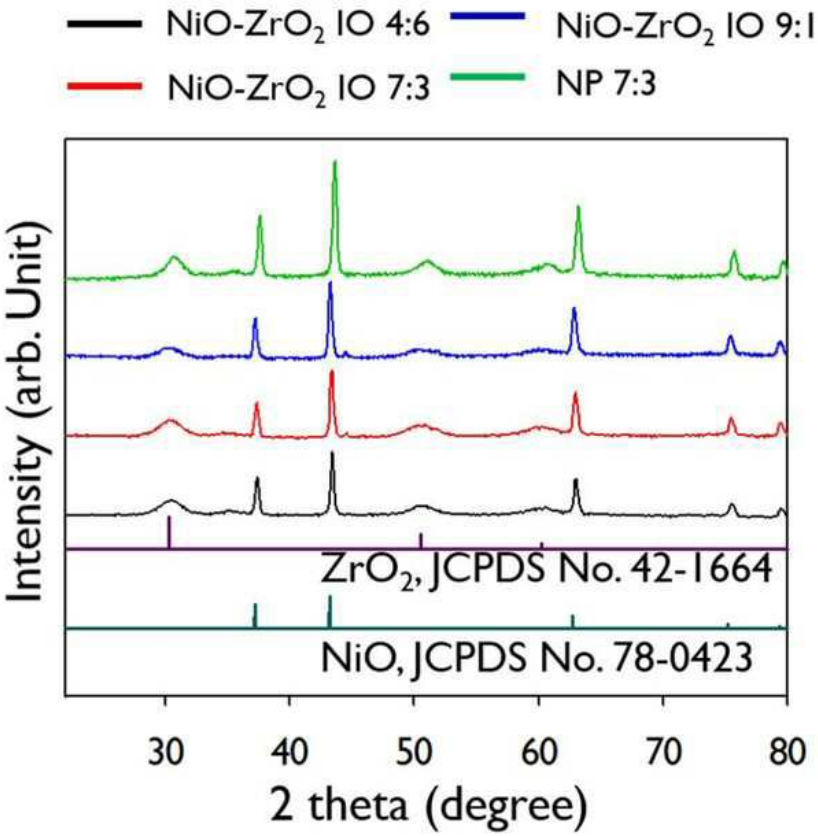
도면2e



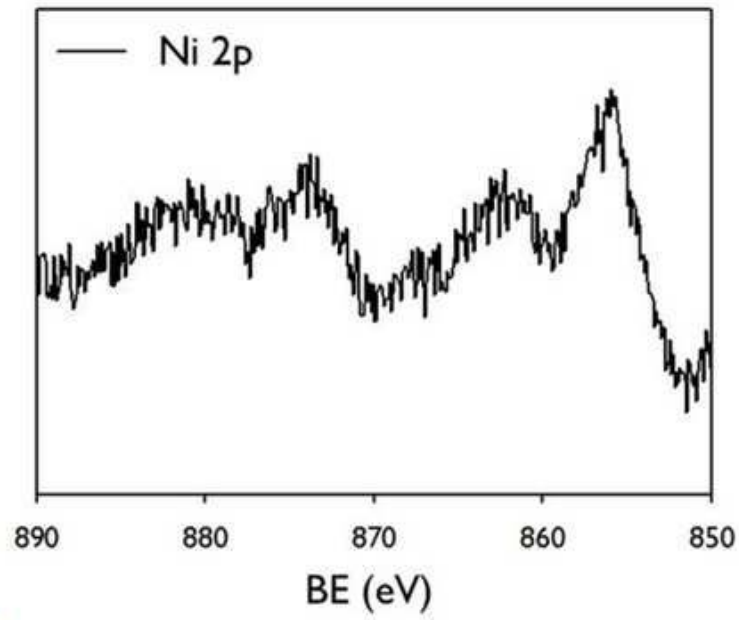
도면2f



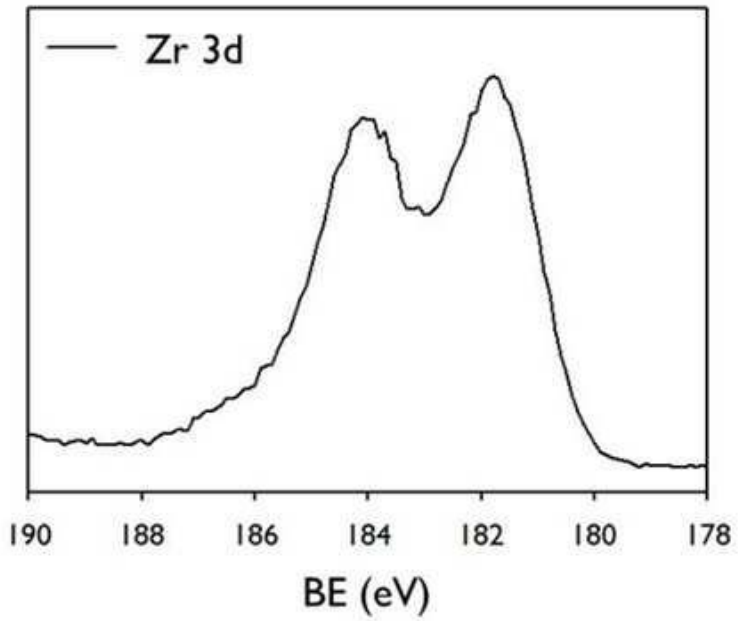
도면3


NiO-ZrO2 IO 4:6
NiO-ZrO2 IO 9:1
NiO-ZrO2 IO 7:3
NP 7:3
Intensity (arb. Unit)
ZrO2, JCPDS No. 42-1664
NiO, JCPDS No. 78-0423
30
40
50
60
70
80
2 theta (degree)

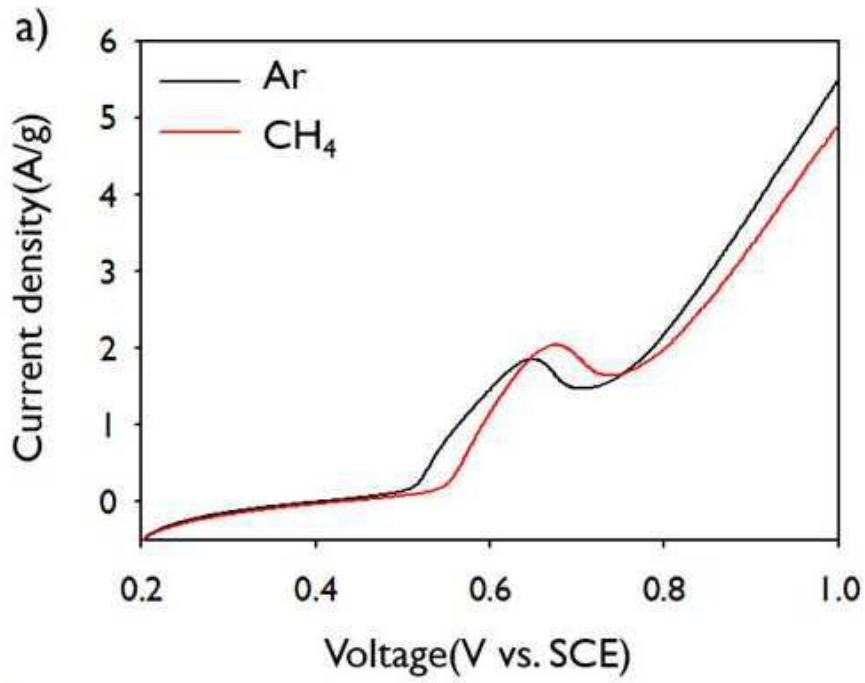
도면4a


Ni 2p
890
880
870
860
850
BE (eV)

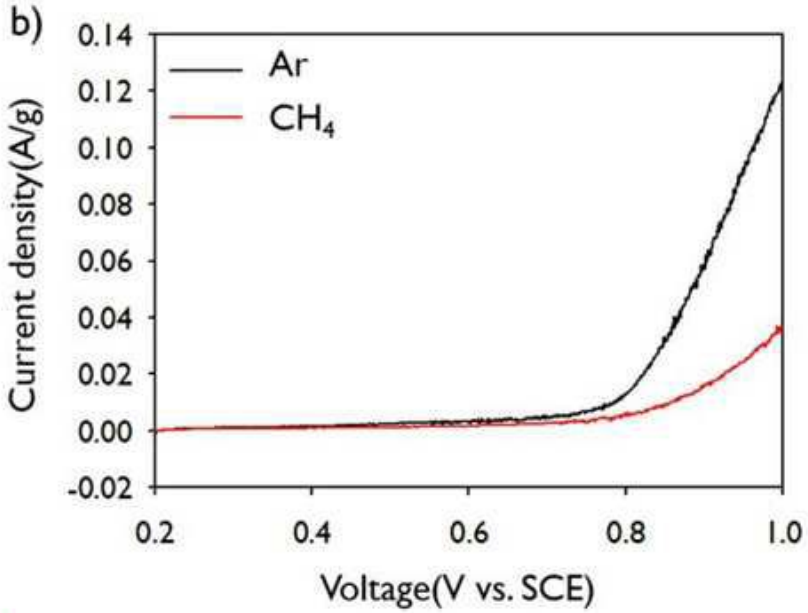
도면4b


Zr 3d
190
188
186
184
182
180
178
BE (eV)

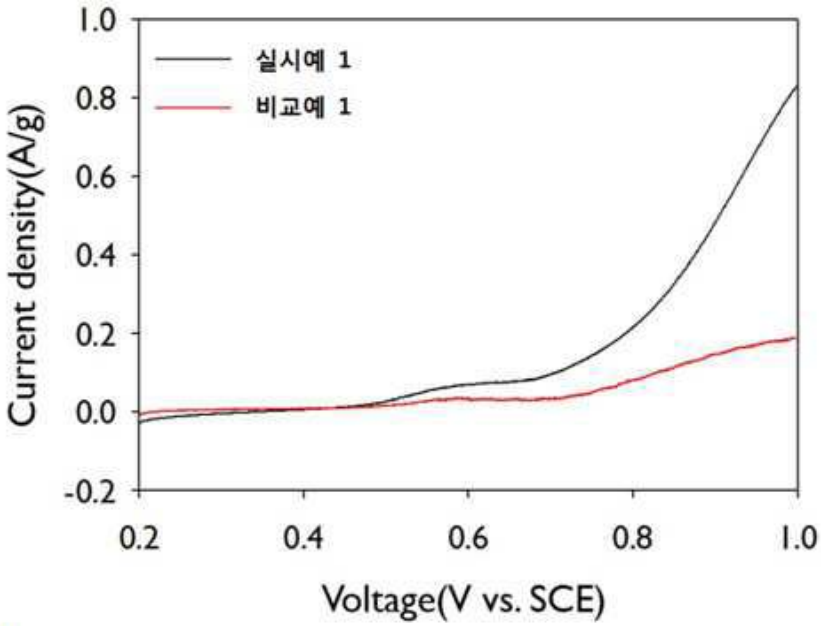
도면5a


a)
Ar
CH4
Current density(A/g)
0
1
2
3
4
5
6
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Voltage(V vs. SCE)

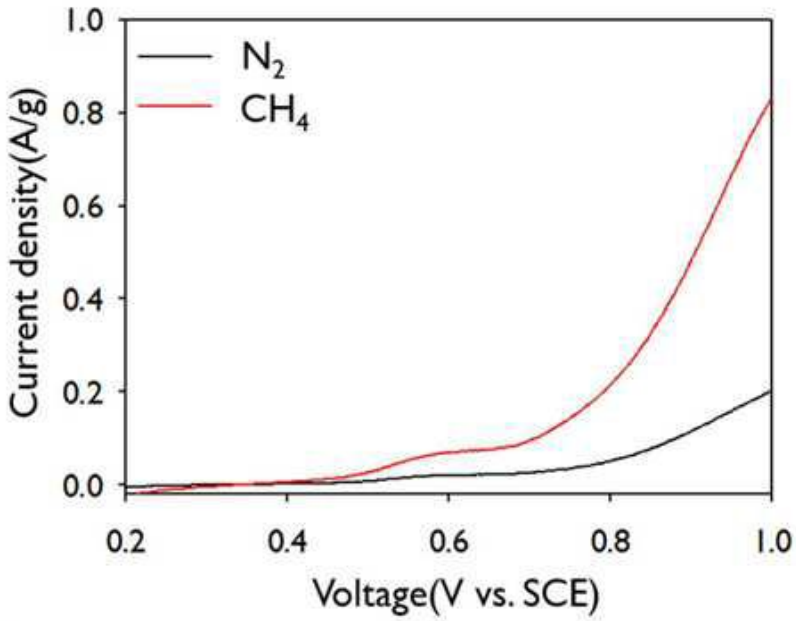
도면5b


b)
Ar
CH_4
Current density(A/g)
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
-0.02
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Voltage(V vs. SCE)

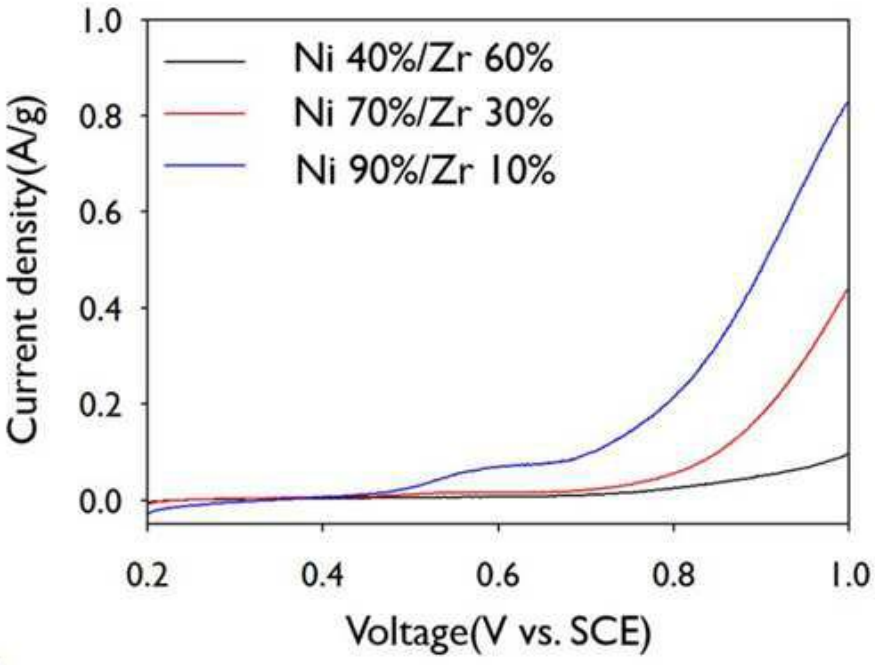
도면6


실시예 1
비교예 1
Current density(A/g)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Voltage(V vs. SCE)

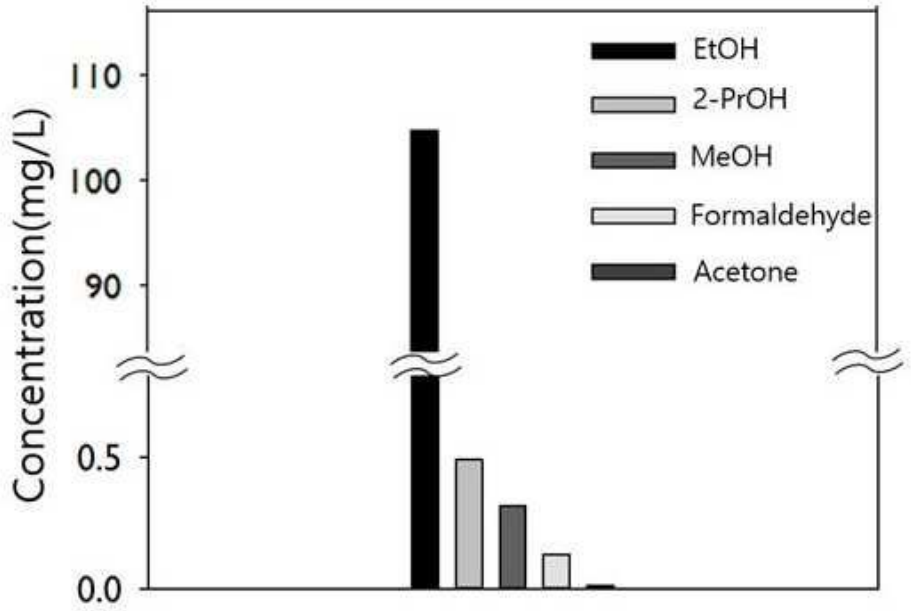
도면7


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Current density(A/g)
N2
CH4
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Voltage(V vs. SCE)

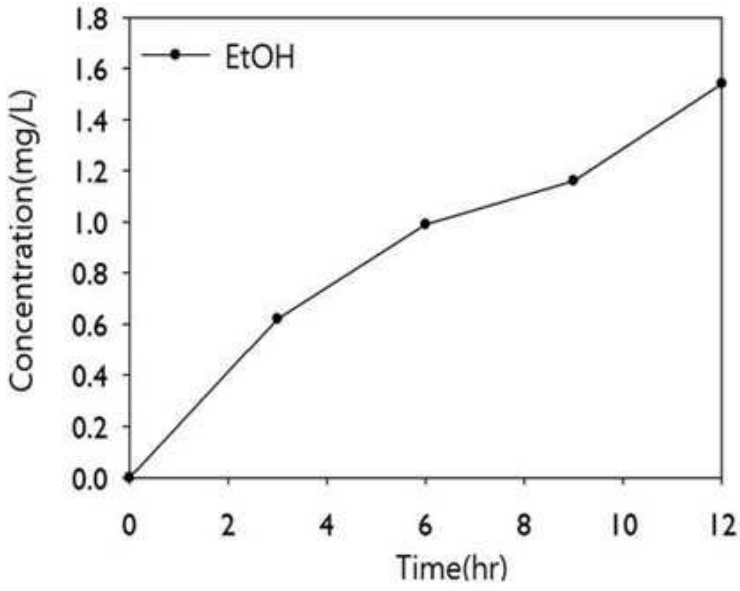
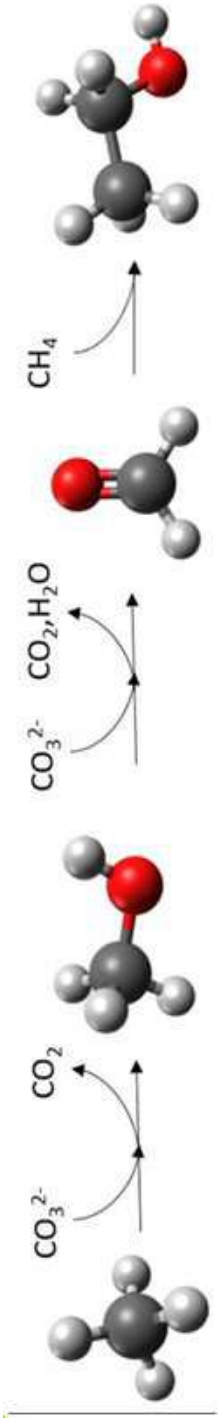
도면8


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Current density(A/g)
Ni 40%/Zr 60%
Ni 70%/Zr 30%
Ni 90%/Zr 10%
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Voltage(V vs. SCE)

도면9a


Concentration(mg/L)
110
100
90
0.5
0.0
EtOH
2-PrOH
MeOH
Formaldehyde
Acetone

도면9b


Concentration(mg/L)
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
EtOH
0
2
4
6
8
10
12
Time(hr)

도면10