(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0176279
(43) 공개일자 2024년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/407 (2006.01) *G01N 27/416* (2006.01)
G01N 33/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/4075 (2013.01)
G01N 27/4162 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0076831
(22) 출원일자 2023년06월15일
심사청구일자 2023년06월15일

(71) 출원인
한양대학교 산학협력단
서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대학교내)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
장윤정
서울특별시 성동구 왕십리로 222 한양대학교 204동 319호
이재성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원 801-4호
김지혜
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원 104동 808호
(74) 대리인
최훈식

전체 청구항 수 : 총 28 항

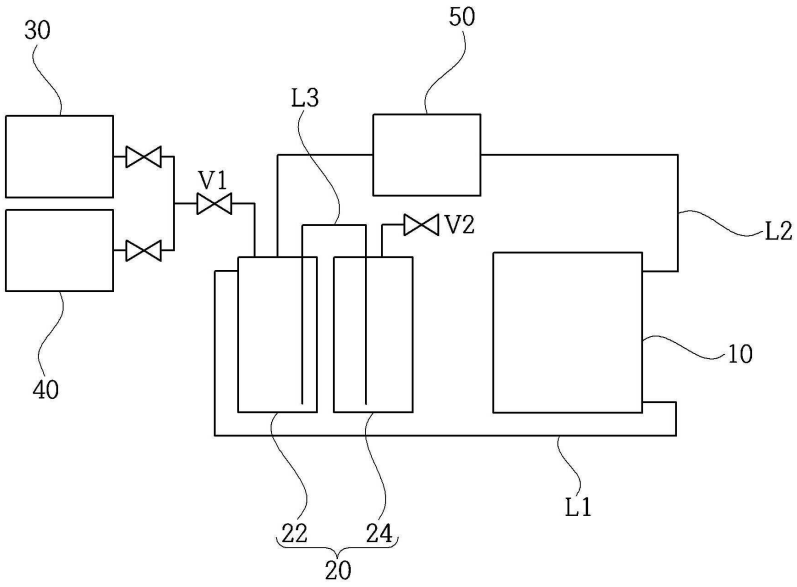
(54) 발명의 명칭 **암모니아 생성율 측정 시스템 및 방법**

(57) 요 약

본 발명은 암모니아 생성율의 분석을 저해하는 요소를 미리 제거하여 측정 오차를 최소할 뿐만 아니라 매우 고가의 반응물 기체를 원하는 양만큼만 주입가능하고 반응물 기체의 재순환에 의해 소모를 방지할 수 있는 암모니아 생성율 측정 시스템 및 방법에 관한 것으로, 상기 암모니아 생성율 측정 시스템은 전기화학적 질소 환원 반응을

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



통해 암모니아를 생성하도록 구성된 반응기; 및 일단이 제1 유체공급라인으로 상기 반응기의 입구에 연결되고 타단이 제2 유체공급라인으로 상기 반응기의 출구에 연결되어, 미리 결정된 양의 반응물 가스를 상기 반응기에 공급하기 위한 반응물 가스 정량 공급부를 포함하고, 상기 반응물 가스 정량 공급부는 밀폐 가능한 내부 공간을 가지고 하나의 공통 연결라인으로 서로 연결되는 한 쌍의 제1 및 제2 챔버를 포함하고, 상기 제1 챔버는 암모니아 생성을 위한 반응물 기체와 퍼지를 위한 비활성 기체를 공급하도록 서로 분리된 제1 기체 공급부 및 제2 기체 공급부와 연결되어 구성될 수 있다.

(52) CPC특허분류
G01N 33/0054 (2024.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711160356
과제번호 2022H1D3A3A01081140
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 인재활용확산지원
연구과제명 소재 한계 극복형 친환경 카본프리 수소생산용 텐덤 시스템 개발 및 대면적 소자 실증 BrainLink 사업단
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415180004
과제번호 ******-*******0
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지수요관리핵심기술개발(에특)
연구과제명 정밀화학산업 반응-분리·정제 에너지절감 공정 기술 개발 및 실증
과제수행기관명 한국화학연구원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415181309
과제번호 ******-*******0
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지핵심기술개발(전력)
연구과제명 직접 암모니아 연료용 고체산화물 연료전지 개발
과제수행기관명 한국에너지기술연구원
연구기간 2023.04.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711158825
과제번호 2019M1A2A2065612
부처명 기획재정부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 온사이트 수소충전소를 위한 광전기화학 수소생산기술 및 시스템 개발
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1055001326
과제번호 2019M1A2A2065612
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 온사이트 수소충전소를 위한 광전기화학 수소생산기술 및 시스템 개발
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

전기화학적 질소 환원 반응을 통해 암모니아를 생성하도록 구성된 반응기; 및

일단이 제1 유체공급라인으로 상기 반응기의 입구에 연결되고 타단이 제2 유체공급라인으로 상기 반응기의 출구에 연결되어, 미리 결정된 양의 반응물 가스를 상기 반응기에 공급하기 위한 반응물 가스 정량 공급부를 포함하고,

상기 반응물 가스 정량 공급부는 밀폐 가능한 내부 공간을 가지고 하나의 공통 연결라인으로 서로 연결되는 한 쌍의 제1 및 제2 챔버를 포함하고,

상기 제1 챔버는 암모니아 생성을 위한 반응물 기체와 퍼지를 위한 비활성 기체를 공급하도록 서로 분리된 제1 기체 공급부 및 제2 기체 공급부와 연결되고,

상기 제1 챔버와 상기 제2 기체 공급부와의 연결을 통해 상기 제1 및 제2 챔버와 상기 반응기 내부로 비활성 기체를 공급하여 불활성 분위기를 형성한 후에, 상기 제1 챔버와 상기 반응기 내부에 전해액을 주입하고,

상기 제1 챔버와 상기 제1 기체 공급부와의 연결을 통해 상기 제1 챔버와 상기 반응기 내부로 미리 결정된 양의 반응물 가스를 공급하는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 챔버와 상기 제1 기체 공급부 및 상기 제2 기체 공급부 각각과의 연결을 선택적으로 전환시키는 제어밸브에 의해 상기 반응물 기체와 상기 비활성 기체가 상기 제1 챔버에 선택적으로 공급되도록 구성되고, 상기 제2 챔버의 일단에는 대기와 연통하는 대기밸브가 구비되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 시스템.

청구항 3

제2항에 있어서,

전해액 주입시, 상기 제어밸브는 상기 제1 챔버와 상기 제2 기체 공급부와의 연결 및 상기 제1 챔버와 상기 제1 기체 공급부와의 연결을 차단하도록 폐쇄되는 반면, 상기 대기밸브는 개방 상태로 유지되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 시스템.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 챔버와 상기 반응기 내부로 미리 결정된 양의 반응물 가스를 공급할 때, 상기 제1 챔버 내의 전해액이 미리 결정된 반응물 가스의 양과 동일하게 상기 제2 챔버로 이동하는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 시스템.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2 유체공급라인에는 상기 반응기에서 발생한 잔여 기체를 상기 제1 챔버로 재순환시키기 위한 재순환 펌프가 설치되고, 상기 재순환 펌프에 의해 상기 반응기에서 발생한 잔여 기체가 상기 제1 챔버로부터 상기 반응기로 재순환되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 시스템.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 잔여 기체가 상기 제1 챔버 및 상기 반응기로 재순환할 때, 제어밸브 및 대기밸브는 모두 폐쇄되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 시스템.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 반응물 기체는 $^{15}N_2$ 기체이고,

상기 비활성 기체는 아르곤, 헬륨, 크립톤 및 네온 중 적어도 하나로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 시스템.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 반응기 내에는 작업 전극 또는 카운터 전극로서 전기화학적 질소 환원 반응용 전기촉매가 구비되되, 상기 전기촉매는,

카본 페이퍼 상에 금속을 전착하여 금속 전착된 전극(CuED-AP)을 형성하는 과정;

상기 금속 전착된 전극 상에 수산화구리($Cu(OH)_2$) 층을 형성하도록 상기 금속 전착된 전극을 양극산화(anodized;(AD))하여 양극산화된 전극(CuAD-AP)을 형성하는 과정;

상기 양극산화된 전극을 인산화(phosphidized; PD)하여 인산화된 전극(CuPD-AP)을 형성하는 과정; 및

상기 인산화된 전극을 가스 확산 전극(gas diffusion electrodes; GDEs)에 로딩하여 인산화된 전극 로딩된 가스 확산 전극(CuPD/GDE)을 얻는 과정을 포함하여 형성되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 시스템.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 전기촉매는 상기 인산화된 전극 로딩된 가스 확산 전극을 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)으로 코팅하는 과정을 더 포함하여 형성되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 시스템.

청구항 10

제8항에 있어서,

금속 전착된 전극의 형성은 0.3M ~ 0.8M의 H_2SO_4 및 0.06M ~ 0.26M의 $CuSO_4$를 도금 용액으로 사용하여 크로노포텐시오메트리(chronopotentiometry)를 통해 -40 ~ -60 mA cm^{-2}의 정전류에서 590 ~ 610초 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 시스템.

청구항 11

제8항에 있어서,

양극산화된 전극의 형성은 1M ~ 4M의 수산화칼륨(KOH) 용액을 사용하여 15 ~ 35 mA cm^{-2}의 정전류에서 90~ 110초 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 시스템.

청구항 12

제8항에 있어서,

인산화된 전극의 형성은 0.08M ~ 0.2M의 수산화칼륨(KOH) 용액을 사용하여 0.1~ 0.4g의 적인(red phosphorus)과 열수 반응을 통해 170 ~ 190℃에서 1시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 시스템.

청구항 13

제9항에 있어서,

PTFE의 코팅은 핫 플레이트(hot plate)에서 100 ~ 120℃로 중간 건조하면서 0, 1, 3 및 5 사이클로 물에 분산된 PTFE 분산액에 담가 수행되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 시스템.

청구항 14

제13항에 있어서,

PTFE 분산액은 물 100 중량부를 기준으로 PTFE 20 ~ 40 중량부를 적용하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 시스템.

청구항 15

전기화학적 질소 환원 반응을 통해 암모니아를 생성하도록 구성된 반응기; 및 일단이 제1 유체공급라인으로 상기 반응기의 입구에 연결되고 타단이 제2 유체공급라인으로 상기 반응기의 출구에 연결되어, 미리 결정된 양의 반응물 가스를 상기 반응기에 공급하기 위한 반응물 가스 정량 공급부를 포함하고, 상기 반응물 가스 정량 공급부는 밀폐 가능한 내부 공간을 가지고 하나의 공통 연결라인으로 서로 연결되는 한 쌍의 제1 및 제2 챔버를 포함하고, 상기 제1 챔버는 암모니아 생성을 위한 반응물 기체와 퍼지를 위한 비활성 기체를 공급하도록 서로 분리된 제1 기체 공급부 및 제2 기체 공급부와 연결되는 암모니아 생성율 측정 시스템에 있어서,

상기 제1 챔버와 상기 제2 기체 공급부와의 연결을 통해 상기 제1 및 제2 챔버와 상기 반응기 내부로 비활성 기체를 공급하여 불활성 분위기를 형성한 후에, 상기 제1 챔버와 상기 반응기 내부에 전해액을 주입하는 단계; 및

상기 제1 챔버와 상기 제1 기체 공급부와의 연결을 통해 상기 제1 챔버와 상기 반응기 내부로 미리 결정된 양의 반응물 가스를 공급하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 제1 챔버와 상기 제2 기체 공급부와의 선택적 연결 또는 상기 제1 챔버와 상기 제1 기체 공급부와의 선택적 연결은 상기 제1 챔버와 상기 제1 기체 공급부 및 상기 제2 기체 공급부 각각과의 연결을 선택적으로 전환시키는 제어밸브에 의해 제어되고, 상기 제2 챔버의 일단에는 대기와 연통하는 대기밸브가 구비되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

전해액 주입시, 상기 제어밸브는 상기 제1 챔버와 상기 제2 기체 공급부와의 연결 및 상기 제1 챔버와 상기 제1 기체 공급부와의 연결을 차단하도록 폐쇄되는 반면, 상기 대기밸브는 개방 상태로 유지되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 제1 챔버와 상기 반응기 내부로 미리 결정된 양의 반응물 가스를 공급할 때, 상기 제1 챔버 내의 전해액이 미리 결정된 반응물 가스의 양과 동일하게 상기 제2 챔버로 이동하는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 방법.

청구항 19

제15항에 있어서,

상기 제2 유체공급라인에는 상기 반응기에서 발생한 잔여 기체를 상기 제1 챔버로 재순환시키기 위한 재순환 펌프가 설치되고, 상기 재순환 펌프에 의해 상기 반응기에서 발생한 잔여 기체가 상기 제1 챔버로부터 상기 반응기로 재순환되는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 잔여 기체가 상기 제1 챔버 및 상기 반응기로 재순환할 때, 제어밸브 및 대기밸브는 모두 폐쇄되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 방법.

청구항 21

제15항에 있어서,

상기 반응물 기체는 $^{15}N_2$ 기체이고,

상기 비활성 기체는 아르곤, 헬륨, 크립톤 및 네온 중 적어도 하나로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 방법.

청구항 22

제15항에 있어서,

상기 반응기 내에는 작업 전극 또는 카운터 전극로서 전기화학적 질소 환원 반응용 전기촉매가 구비되되, 상기 전기촉매는,

카본 페이퍼 상에 금속을 전착하여 금속 전착된 전극(CuED-AP)을 형성하는 과정;

상기 금속 전착된 전극 상에 수산화구리($Cu(OH)_2$) 층을 형성하도록 상기 금속 전착된 전극을 양극산화(anodized;(AD))하여 양극산화된 전극(CuAD-AP)을 형성하는 과정;

상기 양극산화된 전극을 인산화(phosphidized; PD)하여 인산화된 전극(CuPD-AP)을 형성하는 과정; 및

상기 인산화된 전극을 가스 확산 전극(gas diffusion electrodes; GDEs)에 로딩하여 인산화된 전극 로딩된 가스 확산 전극(CuPD/GDE)을 얻는 과정을 포함하여 형성되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 전기촉매는 상기 인산화된 전극 로딩된 가스 확산 전극을 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)으로 코팅하는 과정을 더 포함하여 형성되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 방법.

청구항 24

제22항에 있어서,

금속 전착된 전극의 형성은 0.3M ~ 0.8M의 H_2SO_4 및 0.06M ~ 0.26M의 $CuSO_4$를 도금 용액으로 사용하여 크로노포텐시오메트리(chronopotentiometry)를 통해 -40 ~ -60 mA cm^{-2}의 정전류에서 590 ~ 610초 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 방법.

청구항 25

제22항에 있어서,

양극산화된 전극의 형성은 1M ~ 4M의 수산화칼륨(KOH) 용액을 사용하여 15 ~ 35 mA cm^{-2}의 정전류에서 90~ 110초 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 방법.

청구항 26

제22항에 있어서,

인산화된 전극의 형성은 0.08M ~ 0.2M의 수산화칼륨(KOH) 용액을 사용하여 0.1~ 0.4g의 적인(red phosphorus)과 열수 반응을 통해 170 ~ 190℃에서 1시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 방법.

청구항 27

제23항에 있어서,

PTFE의 코팅은 핫 플레이트(hot plate)에서 100 ~ 120℃로 중간 건조하면서 0, 1, 3 및 5 사이클로 물에 분산된 PTFE 분산액에 담가 수행되는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 방법.

청구항 28

제27항에 있어서,

PTFE 분산액은 물 100 중량부를 기준으로 PTFE 20 ~ 40 중량부를 적용하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 암모니아 생성율 측정 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 암모니아 생성율 측정방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 암모니아 생성율의 분석을 저해하는 요소를 미리 제거하여 측정 오차를 최소할 뿐만 아니라 매우 고가의 반응물 기체를 원하는 양만큼만 주입가능하고 반응물 기체의 재순환에 의해 소모를 방지할 수 있는 암모니아 생성율 측정 시스템 및 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 암모니아(NH_3)는 전 세계적으로 연간 생산량이 2억 톤을 초과하는 두 번째로 큰 합성 화학 물질로, 비료 및 기타 중요한 산업용 화학 물질을 생산하는 데 널리 사용된다. 최근, NH_3는 기체 수소(H_2)를 쉽게 저장하고 운송할 수 있는 유망한 액체 에너지 캐리어로서 새롭게 주목받고 있다. 100년 역사의 하버보쉬(Haber-Bosch) 공정은 고온(350-500 ℃)과 고압(200-400 기압)에서 N_2와 H_2(주로 CH_4 개질로부터 생산됨)로부터 산업용 NH_3를 합성하는 공정이다. 이 공정은 매우 에너지 집약적(energy-intensive)이고, NH_3 생산이 현재 전 세계 CO_2 배출량의 약 2%를 차지하고 있다.

[0003] 온화한(mild) 조건에서 재생 가능한 전기로 구동되는 전기화학적 질소 환원 반응(electrochemical nitrogen reduction reaction; ENRR)은 무시할 수 있는 탄소 발자국으로 NH_3를 생성하는 새로운 '녹색' 반응이다. ENRR은 대기(ambient) 조건에서 원료인 N_2와 H_2O(양성자 소스)로부터 최종 생성물인 NH_3와 O_2를 생산한다. 그러나, ENRR의 실제 적용은 낮은 NH_3 생성률과 열악한 선택성, 즉 낮은 패러데이 효율(Faradaic efficiency; FE)로 인해 상당히 방해를 받는다. 이러한 문제는 매우 안정적인 N≡N 삼중 결합(940.95 kJ mol^{-1}) 및 수용액에서 경합하는 수소 발생 반응(hydrogen evolution reactions; HERs)의 발생에서 비롯된다. ENRR($N_2(g) + 8H^+ + 6e^- \Leftrightarrow 2NH_4^+$, E_0 = 0.275 V_{SHE})에는 6개의 양성자-결합 전자 이동(transfer)이 포함되는 반면, HER($2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2$, E_0 = 0 V_{SHE})에는 2개의 전자 이동만 필요하다. 따라서, HER은 표준 감소 잠재력이 크게 다르지 않지만 ENRR보다 운동학적으로 더 쉽다.

[0004] 또한, 기존 ENRR 셋업(setup)의 일반적인 전극은 낮은 용해도의 N_2보다 H_2O에 더 쉽게 접근할 수 있어, ENRR보다 HER를 구동하기가 더 쉽다. N_2 흡착 및 수소화 공정을 촉진하고 튜닝(tuning)하여 전극의 본질적인 촉매 능력을 향상시키는 것이 중요하다. 또한, 농축된 N_2 분자를 촉매에 직접 공급할 수 있도록 반응기 셋업을 설계하는 것이 바람직하다. 이를 위해서는, 효율적인 3상 경계(three-phase boundary(TPB); 고체 촉매 - 액체 물 - 기체 N_2)를 개발하기 위한 전략이 필요하다.

[0005] Cu, Fe 및 Mo와 같은 전이 금속은 ENRR을 위한 매력적인 전기촉매로 알려져 있다. 이러한 전이 금속의 빈 d 오비탈(orbitals)은 N_2의 흡착 및 활성화를 촉진할 수 있다. 흡착된 N_2의 양은 분자와 금속 표면 사이의 결합 에너지를 증가시키고 흡착된 N_2 분자의 분극 정도(extent of polarization)를 개선함으로써 개선될 수 있다. 전이 금속 중에서, Cu($3d^{10}$ $4s^1$)는 조정 가능한(tunable) 전자 구조, 풍부한 매장량 및 비용 효율성 때문에 ENRR에 가장 유망한 촉매 중 하나이다. 결함 공학(defect engineering)이 전자 구조와 Cu의 표면 특성을 변형하여 촉매의 N_2 흡착 능력을 조정할 수 있다는 것이 최근 보고되었다. 표면 변형으로 인한 전자 밀도의 변화는 N_2 환원을 위한 활성 사이트의 수를 증가시킬 수 있다.

[0006] 수성 매질(aqueous media)에서 기체성(gaseous) N_2의 낮은 용해도는 ENRR을 크게 방해한다. NH_3가 전해질에 용해된 N_2로부터 형성되는, 전형적인 전해 셀에서, NH_3 생산 속도는 매우 낮은데, N_2의 낮은 용해도(solubility)와 낮은 확산 계수로 인해 전극의 촉매 사이트로 가스 반응물(reactant)의 전달(delivery)이 제한되기 때문이다. 낮은 N_2 공급(supply)으로 인해 발생하는 문제는 가스 확산 전극(gas diffusion electrodes; GDEs)으로 제작된 플로우 셀(flow cell)을 사용하여 해결할 수 있다. 기체성 N_2는 플로우 셀에 존재하는 기체 확산층(diffusion layer)을 가로질러 촉매로 직접 전달될 수 있다. 이로 인해 N_2 접근성이 증가하고, 결국 효율적인 TPB 형성 가능성이 향상된다.

[0007] 한편, ENRR의 활성이 굉장히 낮기 때문에, 부가적으로는 암모니아 생성율을 검출하고, 결과의 신뢰도를 확보하는데도 어려움이 많다. 실제 ENRR 촉매에 의해 생성되는 암모니아의 양이 굉장히 작기 때문에 극소량의 불순물로도 ENRR 활성값이 크게 바뀔 수 있다. 극단적으로는 사람이 내쉬는 숨에 포함된 암모니아 양으로도 결과가 바뀔 수 있다는 연구 결과도 있다.

[0008] 암모니아 생성율을 측정하는 방법에는 지시약법, ^{1}H NMR(nuclear magnetic resonance; 핵자기공명) 분석법들이 있다.

[0009] 지시약법은 용액 중 암모니아 농도에 따라서 색이 변하는 지시약을 ENRR이 일어난 용액에 첨가한 후, 자외선 분광법(UV spectrometry)으로 흡광 스펙트럼을 측정하여 지시약의 정확한 색깔을 측정하고, Beer-Lambert 법칙을 이용하여 암모니아 농도를 측정하는 방식이나, 해당 방법만으로 측정한 암모니아 생성율의 신뢰성을 확보할 수 없다는 단점이 있다.

[0010] ^{1}H NMR 분석법은 ENRR 실험 중에 일반적인 N_2 기체 대신 $^{15}N_2$ 기체를 반응물로 넣어주고 생성되는 암모니아가 ^{15}N 동위원소를 포함한 암모니아인지를 측정한다. 측정으로 생성된 암모니아가 불순물에 의한 효과가 아닌지를 판별하는 것이다.

[0011] 또한, NMR 스펙트럼에서 나타난 $^{15}NH_3$ 피크의 적분값을 이용해서, 암모니아 농도를 알고 있는 표준용액들을 이용한 교정(calibration)을 통해서 암모니아 생성율을 정량적으로 판별할 수도 있다.

[0012] 하지만, ^{1}H NMR 분석법이나 NMR 스펙트럼에서 나타난 $^{15}NH_3$ 피크의 적분값을 이용하는 방법은 $^{15}N_2$ 기체가 매우 고가이기 때문에 사용한 $^{15}N_2$ 기체를 재활용할 수 있는 실험 환경 구축이 필수적이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0013] (비특허문헌 0001) Jaecheol Choi, Bryan H. R. Suryanto, Dabin Wang, Hoang-Long Du, Rebecca Y. Hodgetts, Federico M. Ferrero Vallana, Douglas R. MacFarlane & Alexandr N. Simonov, Identification and elimination of false positives in electrochemical nitrogen reduction studies, Nature Communications volume 11, Article number: 5546 (2020)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 기술적 과제는 암모니아 생성율의 분석을 저해하는 요소를 미리 제거하여 측정 오차를 최소할 뿐만 아니라 매우 고가의 반응물 기체를 원하는 양만큼만 주입가능하고 반응물 기체의 재순환에 의해 소모를 방지할 수 있는 암모니아 생성율 측정 시스템 및 방법을 제공하는 데 있다.

[0015] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 전술한 것에 제한되지 않는다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명에 따른 암모니아 생성율 측정 시스템은, 전기화학적 질소 환원 반응을 통해 암모니아를 생성하도록 구성된 반응기; 및 일단이 제1 유체공급라인으로 상기 반응기의 입구에 연결되고 타단이 제2 유체공급라인으로 상기 반응기의 출구에 연결되어, 미리 결정된 양의 반응물 가스를 상기 반응기에 공급하기 위한 반응물 가스 정량 공급부를 포함하고, 상기 반응물 가스 정량 공급부는 밀폐 가능한 내부 공간을 가지고 하나의 공통 연결라인으로 서로 연결되는 한 쌍의 제1 및 제2 챔버를 포함하고, 상기 제1 챔버는 암모니아 생성을 위한 반응물 기체와 퍼지를 위한 비활성 기체를 공급하도록 서로 분리된 제1 기체 공급부 및 제2 기체 공급부와 연결되고, 상기 제1 챔버와 상기 제2 기체 공급부와의 연결을 통해 상기 제1 및 제2 챔버와 상기 반응기 내부로 비활성 기체를 공급하여 불활성 분위기를 형성한 후에, 상기 제1 챔버와 상기 반응기 내부에 전해액을 주입하고, 상기 제1 챔버와 상기 제1 기체 공급부와의 연결을 통해 상기 제1 챔버와 상기 반응기 내부로 미리 결정된 양의 반응물 가스를 공급하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 암모니아 생성율 측정 방법은, 전기화학적 질소 환원 반응을 통해 암모니아를 생성하도록 구성된 반응기; 및 일단이 제1 유체공급라인으로 상기 반응기의 입구에 연결되고 타단이 제2 유체공급라인으로 상기 반응기의 출구에 연결되어, 미리 결정된 양의 반응물 가스를 상기 반응기에 공급하기 위한 반응물 가스 정량 공급부를 포함하고, 상기 반응물 가스 정량 공급부는 밀폐 가능한 내부 공간을 가지고 하나의 공통 연결라인으로 서로 연결되는 한 쌍의 제1 및 제2 챔버를 포함하고, 상기 제1 챔버는 암모니아 생성을 위한 반응물 기체와 퍼지를 위한 비활성 기체를 공급하도록 서로 분리된 제1 기체 공급부 및 제2 기체 공급부와 연결되는 암모니아 생성율 측정 시스템에 있어서, 상기 제1 챔버와 상기 제2 기체 공급부와의 연결을 통해 상기 제1 및 제2 챔버와 상기 반응기 내부로 비활성 기체를 공급하여 불활성 분위기를 형성한 후에, 상기 제1 챔버와 상기 반응기 내부에 전해액을 주입하는 단계; 및 상기 제1 챔버와 상기 제1 기체 공급부와의 연결을 통해 상기 제1 챔버와 상기 반응기 내부로 미리 결정된 양의 반응물 가스를 공급하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 일실시예에서, 상기 제1 챔버와 상기 제1 기체 공급부 및 상기 제2 기체 공급부 각각과의 연결을 선택적으로 전환시키는 제어밸브에 의해 상기 반응물 기체와 상기 비활성 기체가 상기 제1 챔버에 선택적으로 공급되도록 구성되고, 상기 제2 챔버의 일단에는 대기와 연통하는 대기밸브가 구비될 수 있다.

[0019] 일실시예에서, 전해액 주입시, 상기 제어밸브는 상기 제1 챔버와 상기 제2 기체 공급부와의 연결 및 상기 제1 챔버와 상기 제1 기체 공급부와의 연결을 차단하도록 폐쇄되는 반면, 상기 대기밸브는 개방 상태로 유지될 수 있다.

[0020] 일실시예에서, 상기 제1 챔버와 상기 반응기 내부로 미리 결정된 양의 반응물 가스를 공급할 때, 상기 제1 챔버 내의 전해액이 미리 결정된 반응물 가스의 양과 동일하게 상기 제2 챔버로 이동할 수 있다.

[0021] 일실시예에서, 상기 제2 유체공급라인에는 상기 반응기에서 발생한 잔여 기체를 상기 제1 챔버로 재순환시키기 위한 재순환 펌프가 설치되고, 상기 재순환 펌프에 의해 상기 반응기에서 발생한 잔여 기체가 상기 제1 챔버로부터 상기 반응기로 재순환될 수 있다.

[0022] 일실시예에서, 상기 잔여 기체가 상기 제1 챔버 및 상기 반응기로 재순환할 때, 제어밸브 및 대기밸브는 모두 폐쇄될 수 있다.

[0023] 일실시예에서, 상기 반응물 기체는 $^{15}N_2$ 기체이고, 상기 비활성 기체는 아르곤, 헬륨, 크립톤 및 네온 중 적어도 하나로부터 선택될 수 있다.

[0024] 일실시예에서, 상기 반응기 내에는 작업 전극 또는 카운터 전극로서 전기화학적 질소 환원 반응용 전기촉매가 구비되되, 상기 전기촉매는, 카본 페이퍼 상에 금속을 전착하여 금속 전착된 전극(CuED-AP)을 형성하는 과정; 상기 금속 전착된 전극 상에 수산화구리($Cu(OH)_2$) 층을 형성하도록 상기 금속 전착된 전극을 양극산화(anodized;(AD))하여 양극산화된 전극(CuAD-AP)을 형성하는 과정; 상기 양극산화된 전극을 인산화(phosphidized; PD)하여 인산화된 전극(CuPD-AP)을 형성하는 과정; 및 상기 인산화된 전극을 가스 확산 전극(gas diffusion electrodes; GDEs)에 로딩하여 인산화된 전극 로딩된 가스 확산 전극(CuPD/GDE)을 얻는 과정을 포함하여 형성될 수 있다.

[0025] 일실시예에서, 상기 전기촉매는 상기 인산화된 전극 로딩된 가스 확산 전극을 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)으로 코팅하는 과정을 더 포함하여 형성될 수 있다.

[0026] 일실시예에서, 금속 전착된 전극의 형성은 0.3M ~ 0.8M(바람직하게, 0.6M)의 H_2SO_4 및 0.06M ~ 0.26M(바람직하

게, 0.16M)의 $CuSO_4$를 도금 용액으로 사용하여 크로노포텐시오메트리(chronopotentiometry)를 통해 -40 ~ -60 mA cm^{-2}의 정전류에서 590 ~ 610초 동안 수행될 수 있다.

[0027] 일실시예에서, 양극산화된 전극의 형성은 1M ~ 4M(바람직하게, 3M)의 수산화칼륨(KOH) 용액을 사용하여 15 ~ 35 mA cm^{-2}의 정전류에서 90~ 110초 동안 수행될 수 있다.

[0028] 일실시예에서, 인산화된 전극의 형성은 0.08M ~ 0.2M(바람직하게, 0.1M)의 수산화칼륨(KOH) 용액을 사용하여 0.1~ 0.4g의 적인(red phosphorus)과 열수 반응을 통해 170 ~ 190℃에서 1시간 동안 수행될 수 있다.

[0029] 일실시예에서, PTFE의 코팅은 핫 플레이트(hot plate)에서 100 ~ 120℃로 중간 건조하면서 0, 1, 3 및 5 사이클로 물에 분산된 PTFE 분산액에 담가 수행될 수 있다.

[0030] 일실시예에서, PTFE 분산액은 물 100 중량부를 기준으로 PTFE 20 ~ 40 중량부를 적용하여 얻어질 수 있다.

발명의 효과

[0031] 이상 살펴본 바와 같은 본 발명의 암모니아 생성율 측정 시스템 및 방법에 따르면, 암모니아 생성율의 분석을 저해하는 요소를 미리 제거하여 측정 오차를 최소할 뿐만 아니라 매우 고가의 반응물 기체를 원하는 양만큼만 주입가능하고 반응물 기체의 재순환에 의해 소모를 방지할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 암모니아 생성율 측정 시스템의 개략도이다.

도 2a 내지 도 2d는 본 발명의 일실시예에 따른 암모니아 생성율 측정 방법을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 CuPD 전극의 제조과정 및 특성을 보여주는 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 CuPD 전극의 NH_3 생성 실험결과를 보여주는 도면이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 CuPD 전극의 결정구조의 특성을 보여주는 도면이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에서 직접 N_2 흐름 조건에서 ENRR을 수행한 결과를 나타낸다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 PTFE 코팅의 특징에 대해 설명하기 위한 도면이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 CuED-AP 전극의 ENRR 성능을 나타내는 그래프이다. 모든 전기화학적 측정은 N_2 포화된 0.1M Kpi(pH 7)에서 수행되었다.

도 9의 (a), (b)는 (a) CuPD-AP의 순환 전압전류법 및 (b) -0.1 V_{RHE}에서 CuPD-AP 및 CuPD의 J-t 곡선을 보여주는 그래프이다.

도 10의 (a), (b), (c)는 (a) CuED, (b) CuAD 및 (c) CuPD의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 11의 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h)는 (a)-(d) CuPD-AP 및 (e)-(h) CuPD의 STEM-EDX 원소 매핑을 보여주는 이미지이다.

도 12는 동위원소 제품 테스트를 위한 개략도이다.

도 13의 (a), (b), (c), (d)는 (a) CuED, (b) CuAD 및 (c) CuPD 전극에 대해 20, 40, 60, 80 및 100 mV s^{-1}의 서로 다른 스캔 속도에서 비패러데이(non-faradaic) 영역의 CV 곡선, (d) $\Delta J(=j_a-j_c)$와 스캔 속도 사이의 선형 기울기에서 계산된 이중층 커패시턴스(C_{dl})를 보여주는 그래프이다.

도 14는 CuAD-AP 및 CuAD에 대한 XRD 결과를 보여주는 그래프이다.

도 15의 (a), (b)는 (a) CuED, CuAD 및 CuPD의 Cu K-edge XANES 스펙트럼, 및 (b) 해당 1차 미분 스펙트럼을 보여주는 도면이다.

도 16의 (a), (b), (c), (d)는 (a) CuED-AP 및 CuED, 및 (b) CuPD-AP 및 CuPD의 Cu 2p XPS 스펙트럼을 보여주는 도면이다.

도 17은 CuPD를 사용한 장기 안정성 테스트 결과를 보여주는 그래프이다.

도 18의 (a), (b)는 (a) -0.2 V_{RHE}에서 유속 최적화, 및 (b) 40 mL min^{-1}로 흐르는 N_2 하에서 적용된 전위 최적화의 크로노포텐시오메트리(Chronoamperometry) 곡선이다.

도 19의 (a), (b), (c)는 (a) 비코팅(uncoated), (b) 1 사이클, 및 (c) CuPD 전극의 PTFE 코팅 3 사이클에서 0.1M Kpi 액적(droplet)의 접촉각 측정 결과를 보여주는 이미지이다.

도 20은 CuPD/GDE의 PTFE 코팅 공정 최적화를 위한 크로노포텐시오메트리 곡선을 보여주는 그래프이다.

도 21은 PTFE/CuPD/GDE의 주기적 안정성 테스트를 위한 크로노포텐시오메트리 곡선을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0034] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.

[0035] 또한, 본 명세서의 다양한 실시예 들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시예는 그것의 상보적인 실시예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.

[0036] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다.

[0037] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[0039] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 암모니아 생성율 측정 시스템의 개략도이다.

[0040] 도 2a 내지 도 2d는 본 발명의 일실시예에 따른 암모니아 생성율 측정 방법을 설명하기 위한 도면이다.

[0041] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 CuPD 전극의 제조과정 및 특성을 보여주는 도면이다. 도 3(a)는 3단계(전착, 양극 산화 및 인산화) CuPD-AP 준비 공정의 개략도이고, 도 3(b)는 CuED-AP, CuAD-AP 및 CuPD-AP에 대해 기록된 XRD 패턴이고, 도 3(c)는 각 제조 단계에 해당하는 확대된 Cu(111) 피크이고, Cu(빨간색), $Cu(OH)_2$(주황색), Cu_2O(파란색) 및 Cu_3P(녹색)는 각각 JCPDS 01-089-2838, JCPDS 01-072-0140, JCPDS 01-080-0076 및 JCPDS 01-071-2261에 해당하고, 도 3(d)는 CuED-AP, CuAD-AP 및 CuPD-AP에 대해 기록된 SEM 이미지이다.

[0042] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 CuPD 전극의 NH_3 생성 실험결과를 보여주는 도면이다. 도 4(a)-(c)는 각각 CuED, CuAD 및 CuPD 전극에 대해 기록된 LSV 곡선(서로 다른 가스 포화 조건에서 기록됨; 실선, N2; 점선, Ar), FE, 및 NH_3 생성율을 나타낸다. 도 4(d)는 $^{15}N_2$ 분석에 사용된 실험 장치의 이미지이고, 도 2(e)는 전해질에 대해 기록된 ^{1}H NMR 스펙트럼 프로파일이다. 모든 전기화학적 측정은 N_2-포화된 0.1M KPi 버퍼(pH 7) 시스템에서 수행되었다.

[0043] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 CuPD 전극의 결정구조의 특성을 보여주는 도면이다. 도 5(a)는 CuED-AP 및 CuED에 해당하는 XRD 패턴 및 확대된 Cu(111) 피크(삽입)를 나타내고, 도 5(b)는 CuPD-AP 및 CuPD에 해당하는 XRD 패턴 및 확대된 Cu(111) 피크(삽입)를 나타낸다. 여기서, Cu(빨간색), Cu_2O(파란색) 및 Cu_3P(녹색)는 각각 JCPDS 01-089-2838, JCPDS 01-080-0076 및 JCPDS 01-071-2261에 해당한다. 도 5(c)는 CuPD에 대해 기록된 Cu K-에지 XANES 프로파일을 나타내고, 도 5(d)는 CuED 및 CuPD 전극에 대해 기록된 Cu 2p XPS 프로파일을 나타낸다. 도 5(e)는 CuPD에 대해 얻어진 Cu 2p 프로파일의 깊이 프로파일링(Depth profiling)이고, 도 5(f)는 CuPD에 대해 얻어진 P 2p 프로파일의 깊이 프로파일링이다.

[0044] 도 6은 본 발명의 일실시예에서 직접 N_2 흐름 조건에서 ENRR을 수행한 결과를 나타낸다. 도 6(a)는 GDE로 구성된 직접 N_2 흐름 ENRR 셋업의 개략도이다. 도 6(b) 및 도 6(c)는 각각 GDE 시스템에서 N_2 공급 가스의 유량과 FE 및 NH_3 생성 속도 사이의 관계를 나타낸다. 도 6(d)는 다양한 N_2 유량 조건에서 CuPD의 간접(indirect) N_2 흐름과 CuPD/GDE의 직접 N_2 흐름의 영향을 이해하기 위해 기록된 LSV 곡선을 나타낸다. 도 6(e) 및 도 6(f)는 인가된 전위에 따른 FE 및 NH_3 생성 속도의 변화를 나타낸다. 모든 전기화학적 측정은 N_2 가스가 흐르는 분위기에서 0.1M Kpi(pH 7)에서 수행되었다. 유속은 다양했다. 전기 분해 과정에서, 5C의 전하가 시스템을 통과했다.

[0045] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 PTFE 코팅의 특징에 대해 설명하기 위한 도면이다. 도 7(a) 및 도 7(b)는 각각 PTFE 코팅 사이클 수와 FE 및 PTFE/CuPD/GDE 시스템에 해당하는 NH_3 생산 속도 사이의 관계를 나타낸다. 도 7(c)는 PTFE 기반 코팅의 형성과 관련된 3상 계면 수정 과정의 개략도이다. 도 7(d) 및 도 7(e)는 각각 PTFE/CuPD/GDE 시스템에 대해 수행된 리사이클링(recycling) 안정성 테스트 횟수의 변화에 따른 FE 및 NH_3 생산 속도의 변화를 나타낸다. PTFE 코팅은 3번째 사이클 후에 복구될 수 있다. 모든 전기화학적 시험은 0.1M Kpi(pH 7)에서 수행하였으며, N_2 유속은 40mL min^{-1}로 유지하였다. 전기분해 동안 통과된 전하량은 5 C로 유지되었다.

[0046] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 CuED-AP 전극의 ENRR 성능을 나타내는 그래프이다. 모든 전기화학적 측정은 N_2 포화된 0.1M Kpi(pH 7)에서 수행되었다.

[0047] 도 9의 (a), (b)는 (a) CuPD-AP의 순환 전압전류법 및 (b) -0.1 V_{RHE}에서 CuPD-AP 및 CuPD의 J-t 곡선을 보여주는 그래프이다. 모든 전기화학적 측정은 N_2 포화된 0.1M Kpi(pH 7)에서 수행되었다.

[0048] 도 10의 (a), (b), (c)는 (a) CuED, (b) CuAD 및 (c) CuPD의 SEM 이미지를 나타낸다.

[0049] 도 11의 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h)는 (a)-(d) CuPD-AP 및 (e)-(h) CuPD의 STEM-EDX 원소 매핑을 보여주는 이미지이다.

[0050] 도 12는 동위원소 제품 테스트를 위한 개략도이다. 도 10(a)는 시스템의 전체 체계이다. 도 10(b)에서는 밸브 1을 통한 Ar 퍼지 동안 전해질이 반응기 및 챔버 1에 채워졌다. 대기 및 밸브 1을 닫았다(atmosphere and close the valve 1). 도 10(c)에서는 밸브 2가 열린 상태에서 $^{15}N_2$가 챔버 1로 유입되었다. 주입된 $^{15}N_2$ 부피의 물은 챔버 1에서 챔버 2로 이동한다. 도 10(d)에서는 밸브 2를 닫고 펌프를 켜서 $^{15}N_2$와 Ar의 혼합물이 전기분해 동안 시스템에서 순환되도록 한다.

[0051] 도 13의 (a), (b), (c), (d)는 (a) CuED, (b) CuAD 및 (c) CuPD 전극에 대해 20, 40, 60, 80 및 100 mV s^{-1}의 서로 다른 스캔 속도에서 비패러데이(non-faradaic) 영역의 CV 곡선, (d) $\Delta J(=j_a-j_c)$와 스캔 속도 사이의 선형 기울기에서 계산된 이중층 커패시턴스(C_{dl})를 보여주는 그래프이다. 모든 전기화학적 측정은 N_2 포화된 0.1M Kpi(pH 7)에서 수행되었다.

[0052] 도 14는 CuAD-AP 및 CuAD에 대한 XRD 결과를 보여주는 그래프이다.

[0053] 도 15의 (a), (b)는 (a) CuED, CuAD 및 CuPD의 Cu K-edge XANES 스펙트럼, 및 (b) 해당 1차 미분 스펙트럼을 보여주는 도면이다.

[0054] 도 16의 (a), (b), (c), (d)는 (a) CuED-AP 및 CuED, 및 (b) CuPD-AP 및 CuPD의 Cu 2p XPS 스펙트럼을 보여주는 도면이다.

[0055] 도 17은 CuPD를 사용한 장기 안정성 테스트 결과를 보여주는 그래프이다.

[0056] 도 18의 (a), (b)는 (a) -0.2 V_{RHE}에서 유속 최적화, 및 (b) 40 mL min^{-1}로 흐르는 N_2 하에서 적용된 전위 최적화의 크로노포텐시오메트리(Chronoamperometry) 곡선이다. 모든 전기화학 측정은 GDE를 사용하여 0.1M Kpi(pH 7)에서 수행되었다.

[0057] 도 19의 (a), (b), (c)는 (a) 비코팅(uncoated), (b) 1 사이클, 및 (c) CuPD 전극의 PTFE 코팅 3 사이클에서 0.1M Kpi 액적(droplet)의 접촉각 측정 결과를 보여주는 이미지이다.

[0058] 도 20은 CuPD/GDE의 PTFE 코팅 공정 최적화를 위한 크로노포텐시오메트리 곡선을 보여주는 그래프이다. 모든 전기화학적 측정은 0.1M Kpi(pH 7) 및 40 mL min^{-1}의 N_2 흐름에서 수행되었다.

[0059] 도 21은 PTFE/CuPD/GDE의 주기적 안정성 테스트를 위한 크로노포텐시오메트리 곡선을 보여주는 그래프이다. 각 주기마다 1C의 전하가 수집되었습니다. 모든 전기화학적 측정은 0.1M Kpi(pH 7) 및 40 mL min^{-1}의 N_2 흐름에서 수행되었다.

[0061] 여러 전기화학적 실험 과정 중 실제로 공급한 반응물로 반응이 진행되는지 확인하기 위하여 동위원소를 이용한 생성물 분석 실험을 진행하게 된다.

[0062] 실험에 앞서, 반응기 내부를 비활성 환경으로 만들어 주는 것은 실험 결과의 오차를 줄이는 데에 중요한 요소이고, 비활성 환경을 조성해주었다고 해도 반응물 주입 과정에 외부의 반응물이 유입되는 문제가 있다.

[0063] 동위원소를 이용한 생성물 분석의 한 예는 $^{15}N_2$를 이용하여 $^{15}NH_3$가 생성되었음을 ^{1}H NMR(nuclear magnetic resonance; 핵자기공명) 분석법을 통해 분석하는 것이 있다. 이때, $^{15}N_2$는 수계에서 용해도가 극히 낮기 때문에 반응 전 과정동안 끊임없이 전해액과 전극에 공급되어야 한다. 이러한 특성은 매우 고가인 $^{15}N_2$의 다량 소모를 수반한다.

[0065] 이에, 본 발명에서는 상기한 단점 없이 전기화학적인 생성물 분석 시스템에서 실험 과정 뿐만아니라 실험 전단계의 처리부터 정확한 생성물의 분석을 저해하는 요소를 제거하고, 고가의 반응물 기체를 원하는 양만큼만 시스템 내로 주입하는 방안을 제시하고 있다.

[0067] 본 발명에 있어서, CuED-AP는 카본 페이퍼 상에 금속을 전착(electrodeposited(ED))하여 형성된 전극을 지칭하는 것으로 사용된다. 본 발명에서, 상기 금속은 구리를 사용하고 있으나, 몰리브덴, 철, 및 니켈 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수도 있다,

[0068] 또한, CuAD-AP는 상기 금속 전착된 전극을 양극산화(anodized(AD))하여 형성된 전극을 지칭하는 것으로 사용된다.

[0069] 또한, CuPD-AP는 상기 양극산화된 전극을 인산화(phosphidized(PD))하여 형성된 전극을 지칭하는 것으로 사용된다.

[0070] 또한, CuPD/GDE는 상기 인산화된 전극을 가스 확산 전극(gas diffusion electrodes; GDEs)에 로딩하여 형성된 전극을 지칭하는 것으로 사용된다.

[0071] 또한, PTFE/CuPD/GDE는 CuPD/GDE 상에 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 코팅을 형성한 전극을 지칭하는 것으로 사용된다.

[0072] 또한, 접미사 "-AP"는 "as-prepared"의 약자로서, "제조된 상태"를 의미한다.

[0073] 모든 전극은 ENRR 직전에 인시튜(in-situ)로 사전 환원되며(pre-reduced), 이 경우에는 접미사 "-AP" 없이 CuED, CuAD 및 CuPD로 표시되었다.

[0075] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 암모니아 생성율 측정 시스템은 반응기(10), 반응물 가스 정량 공급부(20), 서로 분리된 제1 기체 공급부(30) 및 제2 기체 공급부(40), 재순환 펌프(50)를 포함하여 구성될 수 있다.

[0076] 반응기(10)는 전기화학적 질소 환원 반응을 통해 암모니아를 생성하도록 구성된다.

[0077] 반응물 가스 정량 공급부(20)는 일단이 제1 유체공급라인(L1)으로 상기 반응기(10)의 입구(inlet)에 연결되고 타단이 제2 유체공급라인(L2)으로 상기 반응기(10)의 출구(outlet)에 연결되어, 미리 결정된 양의 반응물 가스를 상기 반응기(10)에 공급하도록 구성된다.

[0078] 상기 반응물 가스 정량 공급부(20)는 밀폐 가능한 내부 공간을 가지고 하나의 공통 연결라인(L3)으로 서로 연결되는 한 쌍의 제1 및 제2 챔버(22, 24)를 포함하여 구성된다.

[0079] 상기 제1 챔버(22)는 암모니아 생성을 위한 반응물 기체와 퍼지를 위한 비활성 기체를 공급하도록 서로 분리된 제1 기체 공급부(30) 및 제2 기체 공급부(40)와 연결된다.

[0080] 바람직하게, 상기 제1 유체공급라인(L1)은 유체흐름이 원활하도록 일단이 제1 챔버(22)의 측면 상단부에 결합되고 타단이 반응기(10)의 측면 하단부에 결합될 수 있다.

[0081] 바람직하게, 제2 유체공급라인(L2)은 유체흐름이 원활하도록 일단이 제1 챔버(22)의 상단부에 결합되고 타단이 반응기(10)의 측면 상단부에 결합될 수 있다.

[0082] 후술되는 바와 같이, 상기 제1 챔버(22)와 상기 제2 기체 공급부(40)와의 연결을 통해 상기 제1 및 제2 챔버(22, 4)와 상기 반응기(10) 내부로 비활성 기체를 공급하여 불활성 분위기를 형성한 후에, 상기 제1 챔버(22)와 상기 반응기(10) 내부에 전해액(60)을 주입하고, 상기 제1 챔버(22)와 상기 제1 기체 공급부(30)와의 연결을 통해 상기 제1 챔버(22)와 상기 반응기(10) 내부로 미리 결정된 양의 반응물 가스를 공급할 수 있다.

[0083] 일실시예에서, 상기 제1 챔버(22)와 및 상기 제2 기체 공급부(40) 각각과의 연결을 선택적으로 전환시키는 제어밸브(V1)에 의해 상기 반응물 기체와 상기 비활성 기체가 상기 제1 챔버(22)에 선택적으로 공급되도록 구성될 수 있다.

[0084] 상기 제2 챔버(24)의 일단에는 대기와 연통하는 대기밸브(V2)가 구비될 수 있다.

[0085] 상기 제1 기체 공급부(30)는 반응물 기체로서 $^{15}N_2$ 기체를 공급할 수 있다. $^{15}N_2$ 기체는 매우 고가이기 때문에 사용한 $^{15}N_2$ 기체를 재활용할 수 있는 실험 환경 구축이 필수적이다.

[0086] 상기 제2 기체 공급부(40)는 비활성 기체로서 아르곤, 헬륨, 크립톤 및 네온 중 적어도 하나의 기체를 공급할 수 있다.

[0087] 다른 실시예에서, 상기 제1 기체 공급부(30) 및 상기 제2 기체 공급부(40)가 자동으로 개폐하는 솔레노이드밸브를 별도로 구비하여 제어밸브(V1)에 의해 그 구동이 제어되도록 할 수 있다.

[0088] 상기 제2 유체공급라인(L2)에는 반응기(10)에서 발생한 잔여 기체를 제1 챔버(22)로 재순환시키기 위한 재순환 펌프(50)가 설치되어 있다. 따라서, 상기 재순환 펌프(50)에 의해 상기 반응기(10)에서 발생한 잔여 기체가 상기 제1 챔버(22)로부터 상기 반응기(10)로 재순환될 수 있다.

[0090] 도 2a 내지 도 2d에는 본 발명에 따른 암모니아 생성율 측정 방법이 도시되어 있다.

[0091] 도 2a를 참조하면, 제어밸브(V1)에 의한 제1 챔버(22)와 제2 기체 공급부(40)와의 연결을 통해 제1 및 제2 챔버(22, 24)와 반응기(10) 내부로 비활성 기체를 공급하여 불활성 분위기를 형성하고 있다. 이와 같이, 반응기(10) 내부의 환경을 비활성 분위기로 조성해줌으로써 실험 결과의 오차를 줄일 수 있게 된다.

[0092] 다음에, 도 2b를 참조하면, 제1 및 제2 챔버(22, 24)와 반응기(10) 내부로 비활성 기체를 공급하여 불활성 분위기를 형성된 후에, 제1 챔버(22)와 반응기(10) 내부에 전해액을 주입한다. 이때, 전해액 주입시, 제어밸브(V1)는 제1 챔버(22)와 제2 기체 공급부(40)와의 연결 및 제1 챔버(22)와 제1 기체 공급부(30)와의 연결을 차단하도록 폐쇄되는 반면, 대기밸브(V2)는 개방 상태로 유지될 수 있다. 즉, 제어밸브(V1)에 의해 제1 기체 공급부(30) 및 제2 기체 공급부(40)로부터의 기체 공급은 완전히 차단될 수 있다. 상기 전해액은 물로 대체가능하다.

[0093] 다음에, 도 2c를 참조하면, 제어밸브(V1)에 의한 제1 챔버(22)와 제1 기체 공급부(30)와의 연결을 통해 제1 챔버(22)와 반응기(10) 내부로 미리 결정된 양의 반응물 가스를 공급한다. 여기서, 제1 챔버(22)와 반응기(10) 내부로 미리 결정된 양의 반응물 가스를 공급할 때, 제1 챔버(22) 내의 전해액이 미리 결정된 반응물 가스의 양과 동일하게 제2 챔버(24)로 이동할 수 있다. 이를 통하여, 주입된 반응물 가스의 정확한 양을 파악할 수 있게 된다.

[0094] 예를 들면, 도 2(c)의 과정에서, 20 mL의 동위원소 $^{15}N_2$를 반응기 내부로 흘려주는 경우, 이때 제1 챔버(22)에서 제2 챔버(24)로 이동한 전해액의 양은 흘려준 동위원소 $^{15}N_2$의 양과 동일하게 20 mL일 수 있다.

[0095] 다음에, 도 2d를 참조하면, 상기 제2 유체공급라인(L2) 상에 설치된 재순환 펌프(50)에 의해 반응기(10)에서 발생한 잔여 기체가 제1 챔버(22)로부터 반응기(10)로 재순환될 수 있다. 이와 같이, 동위원소 $^{15}N_2$ 기체 등과 같은 고가의 반응물을 반응기에 재순환 과정을 통해 흘려줌으로써 반응물 기체의 소모를 방지하여 과도한 비용이 발생하는 문제를 해결할 수 있다. 또한, 반응물인 $^{15}N_2$ 기체를 반응기(10) 내의 전해액과 전극에 끊임없이 공급하여 $^{15}N_2$ 기체가 갖는 수계에서의 낮은 용해도라는 한계를 해결할 수 있다.

[0096] 여기서, 상기 잔여 기체가 상기 제1 챔버(22) 및 상기 반응기(10)로 재순환할 때, 제어밸브(V1) 및 대기밸브(V2)는 모두 폐쇄될 수 있다.

[0098] 이상과 같이, 본 발명의 암모니아 생성율 측정 시스템 및 방법에 의하면, 반응 전단계에서 반응기와 시스템 내부를 비활성 Ar 기체로 채우고, 밸브를 컨트롤 하는 것만으로 반응물 기체를 수월하게 주입할 수 있다는 장점이 있다. 이를 통하여, 외부 기체의 유입을 줄일 수 있으며 보다 정확한 생성물 분석이 가능하게 한다. 또한 반응기에서 발생한 잔여 기체의 재순환 구성에 의해, 수계에서의 낮은 용해도로 인한 지속적인 반응물 주입이 필요한 고가의 동위원소 반응물 기체($^{15}N_2$)의 소모량을 획기적으로 줄여줄 수 있다.

[0100] 상기 반응기(10) 내에는 후술되는 바와 같은 작업 전극으로서 전기화학적 질소 환원 반응용 전기촉매가 구비될 수 있다.

[0102] 이하에서, 우리는 효율적인 NH_3 생산을 위해 GDE에 사용되는 효과적인 인(P)-활성화된 Cu 전기촉매(phosphorous (P)-activated Cu electrocatalyst; CuPD)를 보고한다. Cu 표면에 Cu_3P 상을 형성하고 Cu 격자(lattice)에 P를 도핑하여 Cu의 전자 구조를 변형함으로써 ENRR의 효율을 향상시킬 수 있다. P의 전기 음성도가 Cu보다 훨씬 높기 때문에, P-활성화는 촉매에서 전자-결핍 Cu 사이트의 형성을 유도한다. CuPD의 촉매 성능은 GDEs 상에 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 코팅된 CuPD 시스템을 증착(PTFE/CuPD/GDE)함으로써 향상될 수 있다. 이 시스템은 전극 표면에 대한 N_2의 직접 공급을 허용하고 PTFE의 소수성(hydrophobicity)을 사용하여 효율적인 TPB를 형성한다. 이러한 이중 변형 전략은 PTFE/CuPD/GDE의 특성과 활성을 최적화하기 위해 적용되었다. 변형된 전극은 -0.2 V_{RHE}에서 13.15%의 FE와 7.69 $\mu g h^{-1} cm^{-2}$의 NH_3 생성률을 기록했다. 이 값은 일반적인 전해 셀에서 원시(pristine) Cu 전극에 대해 기록된 값보다 3.56배 및 59.2배 향상되었음을 나타낸다. 여기에 보고된 결과는 촉매의 전자적 변형(electronic modification)과 효율적인 TPB의 구성에서의 유용한 통찰력을 제공하여 ENRR 활성 및 선택성(selectivity)을 촉진할 수 있다.

[0104] **재료 및 방법**

[0105] **PTFE/CuPD/GDE 전기촉매의 준비**

[0107] 카본 페이퍼는 사용하기 전에 오염 물질의 흔적을 모두 제거하기 위해 에탄올에서 10분 동안 초음파 처리하여 세척했다. Cu 전극(electrodeposited Cu electrode(CuED)-AP(as-prepared))은 전착 공정에 따라 준비되었다. 실험을 수행하기 위해 전형적인 2전극 시스템이 사용되었다. 2.5 × 3.5 cm^2 크기의 카본 페이퍼를 작업 전극으로 사용하고 0.25mm 두께의 Cu 호일을 카운터 전극으로 사용했다. 실험은 도금 용액으로 H_2SO_4(0.6M) 및 $CuSO_4$(0.16M)를 사용하여 수행되었다. CuED-AP는 -50 mA cm^{-2}의 정전류(시간: 600초)에서 크로노포텐시오메트리(chronopotentiometry) 기술을 사용하여 제작되었다. 전착 공정 후, CuED-AP 시스템은 $Cu(OH)_2$(CuAD-AP)를 형성하기 위해 25mA cm-2(시간: 100초)에서 KOH(3M)에서 양극 산화되었다. 그 후, CuAD-AP는 KOH(0.1M) 및 적인(red phosphorus)(0.3g)을 사용하는 열수법(hydrothermal method)에 따라 인화되었다. CuPD-AP를 형성하기 위해 180℃에서 1시간 동안 실험을 수행하였다. 준비된 모든 샘플을 탈이온수로 헹구고 실온에서 건조시켰다. CuPD/GDE 시스템은 PTFE로 코팅되었다. 샘플을 0, 1, 3 및 5 사이클에 걸쳐 코팅하였다. 준비된 CuPD/GDE 시스템을 H_2O에 분산된 PTFE(30wt.%)에 담갔다. 그 후, 핫 플레이트에서 110℃로 건조시켰다. 이 사이클을 1, 3, 5회 반복했다.

[0109] **재료 특성화**

[0111] 냉전계(cold-field) 방출 주사 전자 현미경(SEM, SU8220 Hitachi High-Techonologies)을 사용하여 전기촉매(electrocatalysts)의 형태(morphology)를 관찰하였다. 전기촉매의 결정 구조는 회전 카운터 전극 소스(X'pert PRO MPD, PANalytical, 30mA, 40kV)에서 발생하는 Ni-필터링된 Cu-Kα 방사선을 사용한 X선 회절(X-ray diffraction; XRD)로 연구되었다. 전기촉매의 표면 전자 상태는 X선 광전자 분광법(XPS; Thermo Fisher Scientific K-Alpha$^+$)을 사용하여 분석되었다. X-선 흡수 미세 구조(X-ray absorption fine structure; XAFS) 스펙트럼은 한국의 포항 가속기 연구소(PLS-Ⅱ, 3.0 GeV; 7D 빔라인)에서 촬영되었다. 방사선은 Si(111) 이중 결정 모노크로메이터(double-crystal monochromator)를 사용하여 단색화되었고, Cu의 K-에지 스펙트럼(E_0 = 8979 eV)은 실온에서 형광 모드로 기록되었다. 입사 빔은 더 높은 고조파를 거부하기 위해 10% 디튜닝되었다(detuned). ex-situ XAFS 측정을 위해, He-충전된 IC 사양 이온화 챔버(He-filled IC spec ionization chamber)를 사용하여 빔의 강도를 모니터링했다. IFEFFIT 소프트웨어 프로그램 제품군의 ATHENA를 사용하여 얻은 데이터를 분석했다. 물 접촉각(Water contact angles)은 Phoenix 150 접촉각 분석기를 사용하여 측정되었다.

[0113] **전기화학적 측정**

[0115] 원래 준비된(as-prepared) 모든 전기촉매는 ENRR 전에 10 분 동안 -0.6 V_{RHE}에서 전기 화학적으로 환원되어 이들 표면의 자연 산화 종(species)을 제거했다. 모든 전기화학적 테스트는 준비된 전극, 탄소 막대, 및 Ag/AgCl(3M KCl)을 각각 작업(working), 카운터(counter), 및 기준 전극으로 하는 기존의 3전극 시스템을 사용하여 수행되었다. 전해질(0.1M 인산칼륨 완충액(KPi), pH 7.0)은 실험 동안 고순도 N_2(99.999%)를 사용하여 지속적으로 퍼징하였다. 작업 전극(기하학적 면적: 1×1 cm^2)이 분할되지 않은 밀폐(sealed) 셀에 사용되었을 때, 전해질에 N_2가 지속적으로 공급되었다. GDE(기하학적 면적: 2 × 2 cm^2)가 10~80 mL min^{-1}의 유속으로 사용되었을 때 기체성 N_2가 작업 전극에 직접 주입되었다. ENRR은 원하는 전위를 인가하고 0.1 C의 전하를 분할되지 않은 셀에 통과시키고 5 C의 전하를 GDE에 통과시켜 수행되었다. LSVs(Linear Sweep Voltammograms)는 5 mV s^{-1}의 스캔 속도에서 전위를 0에서 -0.6 V_{RHE}로 스위핑하면서 기록되었다.

[0117] **생성된 NH_3의 정량화**

[0119] ENRR 동안 생성된 NH_3의 농도는 변형된 인도페놀 블루(indophenol blue) 방법으로 정량화되었다. 먼저, 2mL의 전해질을 원심분리기 튜브에 넣었다. 이어서, 살리실산(5 wt.%) 및 구연산나트륨(5 wt.%)을 포함하는 2 mL의 NaOH(1 M) 용액, 1 mL의 NaClO(0.05 M) 용액 및 0.2 mL의 나트륨 니트로페리시아나이드 탈수화물(sodium nitroferricyanide dehydrate)(1 wt.%)를 원심분리기 튜브의 용액에 첨가했다. 혼합물을 실온에서 2시간 동안 방치하고, 자외선-가시광도계(ultraviolet-visible; UV-vis)를 사용하여 655 nm에서 혼합 용액의 흡광도(absorbance)를 측정했다. 물(0~40 μmol L^{-1})에 용해된 NH_4Cl의 표준 용액을 준비하여 NH_3를 정량화하기 위한 검량선(calibration curve)을 생성했다.

[0120] ENRR은 또한 동위원소 표지된(isotopically labeled) $^{15}N_2$(98 atom%, $^{15}N_2$)를 사용하여 위에서 설명한 것과 동일한 조건에서 공급된 N_2 가스에서 NH_3가 생성되었는지 확인하기 위해 수행되었다. 용액은 처음에 Ar로 30분 동안 퍼징하여 시스템에서 모든 기체 불순물을 제거했다. 그 후, 30 mL의 $^{15}N_2$를 시스템에 공급하고 ENRR 동안 시스템을 지속적으로 퍼지했다. 생성된 전해질을 수집하고 H_3PO_4를 사용하여 pH 3으로 산성화하였다. 이어서, 전해질을 감압 증류 조건 하에 2 mL의 부피로 농축하였다. 이어서, 트리메틸실릴 프로판산(trimethylsilyl propanoic acid)을 함유하는 D_2O (5 vol.%, Sigma-Aldrich Chemistry)를 용액에 첨가하였다. $^{15}NH_4$+의 이중 커플링은 NMR(nuclear magnetic resonance) 분광계(Bruker Advance III, 600MHz)를 사용하는 ^{1}H-NMR 분광법을 사용하여 정량화하였다.

[0122] **결과 및 논의**

[0123] **Cu 기반 전극의 ENRR 성능에 대한 전구체로서의 Cu_3P의 영향**

[0125] Cu는 고유한 전자 구조를 특징으로 하는 자연계에 풍부하게 존재하고 빈 d 오비탈을 포함하기 때문에 잠재적으로 ENRR의 전기 촉매로 사용될 수 있다. 탄소 페이퍼(CuED-AP)에 Cu를 전착한 시스템을 사용하여 ENRR을 수행했을 때 기록된 FE는 -0.1 V_{RHE}에서 3.69%로 낮았으며, 이 조건에서 기록된 NH_3 생성률은 -0.2 V_{RHE}에서 0.13 μg h^{-1} cm^{-2}이었다(도 8). 시스템의 본질적인 촉매 활동을 개선하기 위해 N_2 흡착 및 활성화 프로세스(속도 결정 단계)에 영향을 미치기 때문에 Cu의 전자 구조를 수정하는 것이 중요하다.

[0126] 도 3a는 탄소 페이퍼 상의 혼합된 CuPD 시스템(CuPD-AP)을 개발하기 위해 따르는 합성 공정을 보여준다. 프로세스는 세 단계(전착, 양극 산화 및 인산화)에 걸쳐 진행된다. 각 단계 후에 형성된 결정의 구조는 XRD 기술을 사용하여 조사되었다(도 3b 및 3c). 신호를 효율적으로 분석하기 위해, 42°~44° 영역에 나타나는 패턴을 확대하였다. Cu(JCPDS 01-089-2838)에 해당하는 매우 강렬하고 날카로운 회절 피크는 전착 동안 43.3° 및 50.5°에서 나타났고, Cu2O(JCPDS 01-078-2076)에 기인한 작은 숄더 피크는 42.6°에서 나타났다. 34.1°와 35.9°에서 나타나는 피크는 Cu(OH)2(JCPDS 01-072-0140)에 해당하며, -25 mA cm^{-2}에서 수행된 양극 산화 공정 후에 나타났다. 양극 산화 공정은 CuAD-AP 시스템에 대해 10분에 걸쳐 수행되었다. CuAD-AP에서 Cu가 주상(dominant phase)을 형성하는 것이 관찰되었고, 이는 전극의 코어가 양극산화 과정 동안 변하지 않은 채 남아있음을 나타내었다. 인산화 과정은 수열법에 따라 수행되었으며, 피크는 인산화 후 36.4°, 46.2° 및 47.3°에서 나타났다. 이들 피크는 Cu3P(JCPDS 01-071-2261)에 해당하고, Cu2O 및 Cu(OH)2에 해당하는 피크는 사라졌다. SEM 기술이 샘플 분석에 사용되었으며, SEM 이미지의 분석은 시스템의 결정 구조와 형태가 반응 중에 변경되었음을 나타낸다(도 3d). CuED-AP에 존재하는 불규칙한 벌크 Cu 입자는 양극산화 공정 후에 나노로드 $Cu(OH)_2$로 변환된다. 나노로드는 인산화 동안 벌크 입자로 변했다.

[0127]

[0128] ENRRs 분석에는 일반적인 3전극 시스템이 사용되었다. Cu 기반 시스템을 작업 전극으로 사용하고, 기준 전극으로 Ag/AgCl(3.0 M, KCl)을 사용하고, 카운터 전극으로 흑연 막대를 사용하였다. 실험은 전해질로 사용된 N_2-포화된 0.1M 인산칼륨(Kpi) 버퍼(pH 7)에서 수행되었다. 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry; CV) 기술을 사용

하여 CuPD-AP 전극을 분석했다(도 9a). 첫 번째 주기 동안 -0.7 V_{RHE}에서 비가역적인 넓은 피크의 출현은 Cu_2O의 존재 하에서 불안정한 표면 환원 반응의 진행을 나타낸다. 피크의 생성은 또한 오염 물질의 존재에 기인할 수 있다. 전류 밀도-시간(J/t) 곡선의 분석은 계획되지 않은 환원 반응의 진행을 나타냈다. CuPD-AP 시스템에 대해 기록된 전류 밀도는 시간이 지남에 따라 점차 감소했고, 결국 정체기에 도달했다. 계획되지 않은 환원 반응의 영향을 무효화하기 위해 ENRR 전에 -0.6 V_{RHE}에서 10분 동안 사전 환원 반응을 수행했다. 사전 환원된 전극은 CuED, CuAD 및 CuPD로 표시되었다. 이들은 각각 CuED-AP, CuAD-AP 및 CuPD-AP에 해당한다. CuPD와 CuPD-AP에 대해 기록된 J-t 곡선(도 9b)을 비교한 결과, 사전 환원 단계의 전도(conduction)가 비가역적 환원 반응의 발생을 피하는 데 도움이 된다는 것이 밝혀졌다. 사전 환원 단계는 모든 샘플의 표면에서의 기공 생성에 도움이 되었다. 기공의 형성은 오리지널 전구체로 채워진 영역에서 빈 공간이 생성되었기 때문이다(도 10). STEM-EDS(Scanning Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray) 기술을 이용하여 시료를 분석하였으며, 시료 내 원소의 분포는 사전 환원 단계를 수행한 후에도 변하지 않는 것으로 관찰되었다(도 11).

[0130] LSV(linear sweep voltammetry) 기술을 사용하여 CuED, CuAD 및 CuPD를 분석했다. 실험은 Ar- 또는 N_2-포화된 Kpi (pH 7) 전해질에서 수행되었다(도 4a). Ar 분위기에서 기록된 LSV 프로파일은 N_2 분위기에서 기록된 것과 크게 다르지 않았다. 이것은 준비된 Cu 기반 전극이 실험에 사용되었을 때 HER 및 ENRR 동안 비슷한 전자 이동 속도가 달성되었음을 나타낸다. CuAD 및 CuPD를 사용했을 때 양으로 이동한(Positively-shifted) 개시 전위 및 전류 밀도를 기록했다. CuED 시스템에 대해 기록된 전위 및 밀도와 관련하여 비교가 이루어졌다. 또한 N_2 포화된 전해질이 존재하는 상태에서 -0.1, -0.2 및 -0.3 V_{RHE}에서 0.1 C의 전하를 통과시켜 ENRR을 수행하고 생성된 NH_3를 정량화했다. FE와 NH_3 생성 속도는 다른 촉매를 사용했을 때 상당히 다양하다는 것이 관찰되었다(도 2b 및 도 2c). 최대 FE(-0.1 V_{RHE}에서 6.08%) 및 NH_3 생성률(-0.2 V_{RHE}에서 0.95 $\mu g\ h^{-1}\ cm^{-2}$)이 CuPD에 대해 기록되었다.

[0131] ENRR을 수행하기 위해 가스 순환 시스템에서 동위원소 표지된(isotope-labeled) $^{15}N_2$ 가스를 사용했다. 이 방법은 결과의 정확성을 개선하고 NH_3 오염 물질의 영향을 제거하는 데 도움이 되었다(도 4d 및 도 12). 인도페놀 블루(indophenol blue) 및 기타 정량화 방법의 잘못된 평가는 이 방법에 따라 제거될 수도 있다. 전해질에서 생성된 $^{15}NH_4+$ 단위는 ^{1}H-NMR 기술을 사용하여 정량화되었다(도 2e). 그 결과 NH_3는 다른 오염물질이나 질소원이 아닌 N_2에서 생성된 것으로 나타났다.

[0132] ENRR의 효율성에 영향을 미치는 주요 파리미터를 분석하고 CuPD와 관련된 ENRR의 효율성을 CuED 및 CuAD와 관련된 ENRR의 효율성과 비교했다. 처음에는 시스템의 활성 표면적(active surface areas)을 분석했다. 활성 표면적은 전기화학적 촉매 성능에 상당한 영향을 미치며, 이 특성은 비패러데이(non-faradaic) 전위 영역에서 CV 기술을 사용하여 조사되었다. 전위 스캔 속도(v)는 20-100 mV/s 범위에서 변경되었다(도 13). Δj-v 플롯을 분석하고, 이중층 정전용량(double-layer capacitance; Cdl)에 해당하는 기울기를 기준으로 3개 전극의 표면 거칠기를 비교했다. 표면 거칠기의 순서(CuAD > CuPD > CuED)는 ENRR의 효율성 순서(CuPD > CuED > CuAD)를 반영하지 않는 것으로 관찰되었다. 결과는 표면적이 ENRR 효율성(특히 CuPD의 경우) 개선에 도움이 되는 효과적인 요소 중 하나가 아님을 나타낸다.

[0133] XRD는 인산화 효과에 대한 통찰력을 얻기 위해 샘플의 결정 구조를 분석하는 데 사용되었다(도 5a 및 도 5b; 도 14). CuPD에 대해 기록된 XRD 패턴은 CuPD-AP에 대해 기록된 것과 잘 일치했다. 패턴 분석을 통해 사전 환원 단계 동안 전극에 Cu_3P 및 Cu 결정이 존재함을 알 수 있었다. 또한, Cu에 해당하는 피크는 CuED-AP 및 CuED에 비해 최대 0.1° 까지 음의 이동을 하였으며, 이는 P 도핑 과정에 기인할 수 있다. 벌크 시스템의 미세 원자 규모 전자 구조를 나타내는 XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure) 프로파일을 분석했으며, 결과는 XRD 기술을 사용하여 얻은 결과와 잘 일치했다(도 5c 및 도 15). 모든 Cu 기반 샘플에 대해 기록된 프로필에서 약 8981.9 eV에서 가장자리 전(Pre-edge) 흡수 피크가 나타났다. 이 피크는 1s에서 4p와 3d로 구성된 혼합 상태로의 쌍극자 전이(dipole transition)의 현상을 나타낸다. CuPD 시스템의 고유한 특성은 Cu K-edge XANES 프로파일의 1차 도함수(derivative)를 분석하여 관찰되었다. 프로필의 첫 번째 도함수는 8979.5 eV에서 CuPD에 해당하는 피크의 존재를 나타냈다. 이 피크는 Cu(8979.1 eV) 및 Cu_3P(8979.8 eV)에 해당하는 참조 피크로 둘러싸인 영

역에서 나타났다. 결과는 CuPD 시스템이 Cu(Cu0, 부분적으로 산화된 $Cu^{\delta+}$ 및 1가 Cu+)의 혼합된 산화 상태를 포함한다는 것을 밝혔다. 부분적으로 산화된 $Cu^{\delta+}$ 시스템의 생성은 P 도핑에 기인할 수 있으며, 1가 Cu+ 단위는 Cu_3P에서 비롯된다. CuAD 및 CuED 시스템은 Cu^0 상태로만 구성된다. 샘플 분석을 위해 XRD 및 XAFS와 같은 X선 분석 도구를 사용했으며, 그 결과 사전 환원 단계를 포함하는 공정을 통해 제작된 Cu_3P 유래 Cu 기반 전극이 다수의 전자 결핍 결함 사이트를 대량으로 포함하고 있음이 밝혀졌다. 결함 사이트는 ENRR의 발전에 중요한 역할을 한다는 가설이 있다.

[0134] 촉매 반응의 효율성은 주로 촉매 표면의 상태에 의해 영향을 받기 때문에, XPS는 촉매 표면에서 Cu의 산화 상태를 분석하는 데 사용되었다. 이 기술은 전극의 표면에 민감한 영역을 분석하는 데 사용되었다. CuPD에 대해 기록된 Cu 2p XPS 프로파일은 Cu^0, Cu^+ 및 Cu^{2+}에 해당하는 피크로 분리되었다(도 5d). 932.8 eV의 피크는 Cu^0의 $Cu\ 2p_{3/2}$에 해당한다. 이 피크는 CuED에 해당하는 피크에 대해 상당한 양의 이동(최대 0.7eV)을 나타내는 것으로 관찰되었다(도 16). 피크 위치의 양의 이동(positive shift)은 전자 결핍에 기인할 수 있다. 따라서, Cu_3P의 환원이 Cu의 부분적인 환원을 가져온다는 가설을 세울 수 있다. Cu^+ 및 Cu^{2+}는 공기 중에서 쉽게 산화되는 전형적인 비귀금속(non-noble metal)에서 자연 산화 조건 하에서 형성될 수 있으므로, 산화된 Cu 상태에 해당하는 피크가 전극에서 유래하는지 여부는 명확히 밝혀져야 한다. 계획되지 않은 표면 산화 반응의 발생을 피하고 XPS 기술을 사용하여 Cu 2p 및 P 2p에 해당하는 데이터를 얻었다(각각 도 5e 및 도 5f). 데이터는 Ar 에칭 공정 후 표면 아래 0-200 nm 깊이에서 수집되었다. CuPD에 대해 기록된 프로파일은 연구된 영역 전체에서 Cu_3P에서 유래한 Cu^+ 단위 및 P-도핑된 Cu 단위에서 유래한 부분적으로 산화된 Cu^0 단위의 존재를 나타냈다. P는 표면 아래의 0-200 nm에 존재하는 것으로 관찰되었다.

[0135] Cu_3P 유래(derived) Cu 전극에 대해 관찰된 벌크 및 표면 산화 상태는 서로 명백하게 달랐다. CuPD 시스템의 분석은 $Cu^{\delta+}$(P 도핑에 기인), Cu^+(Cu_3P에서 발생)에 해당하는 다수의 전자 결핍 결함 부위의 존재를 밝혀냈다. Cu^0도 시스템에 존재하는 것으로 밝혀졌다. Cu 표면에 존재하는 전자 결핍 결함은 N_2의 분자 흡착 과정을 보조한다. 이 공정은 실현된 흡착 정도와 흡착된 N_2 분자의 분극 정도를 개선함으로써 촉진된다. 결함의 안정화는 ENRR의 첫 번째 속도 결정 단계를 촉진하는 데 도움이 된다. 또한 혼합된 결함 부위의 존재로 인한 ENRR 활동은 전기분해 동안 13시간 동안 변하지 않은 채로 유지되는 것으로 관찰되었다(도 17).

[0137] **기체확산전극(GDEs) 및 효과적인 3상 경계(TPB)의 형성**

[0139] 잘 발달된 TPB(액체(물)-기체(N_2)-고체(촉매))가 에너지 전환 과정에 미치는 긍정적인 효과가 최근에 보고되었다. 일반적인 N_2-포화된 ENRR 셋업에서, TPB 형성 과정은 N_2가 수성 전해질에서 낮은 용해도(20℃ 및 1bar에서 약 1mM)를 나타낸다는 사실로 인해 상당히 방해를 받는다. 이 문제는 CuPD/GDE 시스템으로 구성된 셋업에서 직접 N_2 흐름(direct N_2 flow) 조건에서 ENRR을 수행하여 해결할 수 있다(도 6a).

[0140] 직접(direct) N_2 흐름이 ENRR의 효율성에 미치는 영향을 이해하기 위해 CuPD/GDE 시스템을 사용하여 -0.2 V_{RHE}에서 정전위 전기분해를 수행하였다. N_2의 유속을 변경하고 5 C의 전하를 시스템에 통과시켰다(도 16a). 다른 조건에서 기록된 FE 및 생성 속도를 비교했다(도 6b 및 도 6c). 1.64%의 최대 FE는 N_2의 유속이 40 mL min^{-1}일 때 얻어졌다. 이러한 조건에서 기록된 FE는 간접 N_2 공급에 대해 동일한 유량이 유지되었을 때 CuPD/GDE 시스템에 대해 기록된 것보다 ≥2배 더 높았다. 최적의 N_2 흐름 조건에서 기록된 N_2 농도는 효과적인 TBD의 형성을 촉진하지 않았다. 과량의 N_2를 사용하고 최적 유속을 초과하면 촉매의 수분 접근성(water accessibility) 정도가 감소했다. 이로 인해 비효율적인 TPB가 형성되었다.

[0141] CuPD/GDE 시스템에 대해 기록된 LSV 곡선은 다양한 N_2 흐름 조건에서 기록되었고 그 결과가 분석되었다(도 6d).

GDE의 넓은 표면적은 시스템을 특징짓는 다공성 구조에 기인할 수 있다. 상당히 높은 전류 밀도는 기록된 전위가 N_2에서 NH_3로의 환원과 관련된 이론적 전위보다 더 긍정적인 충전 과정 동안 기록되었다. 넓은 범위의 전위를 스캔한 결과, 가스 유량이 증가함에 따라 전류 밀도가 크게 감소하는 것이 관찰되었다. 최대 전류 밀도는 간접 N_2 흐름 조건에서 기록되었다. N_2가 전극으로 직접 흐를 수 있다는 사실은 전극 내부에 N_2 가스 포켓이 생성되었음을 나타낸다. 이로 인해, 시스템의 활성 표면적(전해질과 접촉하는)이 감소한다. 최적의 유속은 40mL min^{-1}로 기록되었으며, 이러한 조건에서 N_2 농도가 증가했다. 이는 TPB의 효율적인 형성에 도움이 되었다. 고유 활성 표면적은 이러한 조건에서 감소했다.

[0142] 인가된 전위는 -0.05에서 -0.3 V_{RHE}에 이르는 범위에서 다양했다. ENRR은 최적의 N_2(직접) 흐름 조건에서 수행되었다(도 18b). 이러한 조건에서 기록된 FE 및 생성 속도는 도 6e 및 도 6f에 요약되어 있다. 최대 FE(1.64)는 CuPD/GDE 시스템에 대해 기록되었으며 NH_3 생성의 최대 속도는 -0.2 V_{RHE}에서 2.76 $\mu g\ h^{-1}\ cm^{-2}$이었다. 최적의 N_2 흐름 조건에서 실험을 수행하더라도 최상의 성능을 얻을 수 없음이 관찰되었다. 이것은 불완전한 TPB의 형성에 기인할 수 있다. CuPD/GDE 시스템을 소수성 PTFE 층으로 코팅하면 이러한 문제를 해결할 수 있다는 가설을 세웠다. 유리는 촉매의 표면에 소수성 층을 도입하면 효율적인 TPB 생성에 도움이 될 수 있다고 제안한다. 또한 ENRR의 효율성을 향상시킬 수 있다.

[0144] **PTFE 존재 시 이상적인 TPB 형성**

[0146] PTFE는 마찰 계수가 상당히 낮은 것이 특징이며, 이는 코팅된 표면의 소수성(hydrophobicity)을 효율적으로 제어하는 데 도움이 된다. CuPD/GDE의 표면을 PTFE로 코팅하여 코팅의 층수를 변경하여 (PTFE/CuPD/GDE)를 생성했다. 코팅은 PTFE 용액(30wt%; H_2O에서)을 사용하여 형성되었다. 각 층의 도입에 따라 시스템의 소수성이 변화하였고, 접촉각을 분석하여 소수성의 변화를 연구하였다. 접촉각은 물방울과 전극 표면 사이에 형성된 각도를 측정하여 결정되었다(도 19). 원시(pristine) CuPD/GDE 시스템에 대해 기록된 접촉각은 59° 였으며, PTFE 코팅 공정이 1회 및 3회 수행되었을 때 각각 118° 및 122° 로 증가했다. 효율적인 ENRR을 달성하기 위한 최적의 PTFE 코팅 수를 확인했다(도 7a 및 도 7b). 실험은 -0.2 V_{RHE} 및 5 C에서 일정한 전위 전기분해 조건에서 수행되었습니다(전하 통과, 도 20). PTFE/CuPD/GDE 시스템에 대해 기록된 FE는 13.15%였으며, NH_3 생성률은 PTFE 코팅의 3 사이클 후 7.69 $\mu g\ h^{-1}\ cm^{-2}$이었다. 코팅 공정은 최적의 조건에서 진행되었다. 이 값은 코팅되지 않은 CuPD/GDE 시스템에 대해 기록된 값보다 각각 8배 및 2.8배 더 높았다. 흥미롭게도, CuPD/GDE가 PTFE로 코팅되었을 때 전류 밀도가 크게 감소했으며, 이는 시스템과 물의 접촉 면적이 감소했기 때문일 수 있다. 또한 FE는 세 번째 사이클까지 코팅 사이클(PTFE/CuPD/GDE 시스템의 경우)의 수와 함께 증가하는 것으로 관찰되었다. 따라서, 전기화학적 활성 영역과 반응물 투과성(소수성 PTFE에 의해 제어됨, 도 7c 및 7f) 사이의 균형이 관찰되었다.

[0147] 촉매의 안정성은 촉매의 성능을 좌우하는 가장 중요한 요소 중 하나이다. 시스템 이해를 돕기 위해 PTFE/CuPD/GDE 시스템의 라사이클링과 안정성을 연구했다. 전기분해 과정 동안 통과된 전하는 1 C로 고정되었다. PTFE/CuPD/GDE에 대해 기록된 J-t 곡선의 분석(도 21)은 전류 밀도에 해당하는 평평하고 반복적인 프로파일의 존재를 나타낸다. 이는 전기분해 동안 실현된 촉매 열화(degradation)의 정도가 무시할 만하다는 것을 나타낸다. FE 및 NH_3 생산 속도의 현저한 감소는 세 번째 사이클 이후부터 관찰되었다. 사용된 PTFE/CuPD/GDE 시스템은 성능 저하를 유발하는 요인을 식별하기 위해 3사이클 후에 PTFE로 재코팅되었다. 복구된(recovered) 시스템을 사용하여 실험을 수행했으며, PTFE 코팅 형성 후 FE 및 NH_3 생산 속도가 복구될 수 있음이 관찰되었다. 이러한 조건에서 기록된 값은 첫 번째 사이클 후에 기록된 값과 비슷했다(도 5d 및 5e). 결과는 안정성의 손실이 촉매에서 활성 종의 수 또는 용해에 기인할 수 없음을 나타낸다. 대신에, 손실은 PTFE 층의 용해에 기인할 수 있다. PTFE 코팅의 열화는 투수성(water permeability) 정도의 개선으로 이어지고, 이는 ENRR보다 HER을 촉진하는 것으로 추론할 수 있다. 결과는 효율적인 ENRR을 촉진하기 위해 이상적인 TPB를 개발하는 것이 중요함을 시사한다.

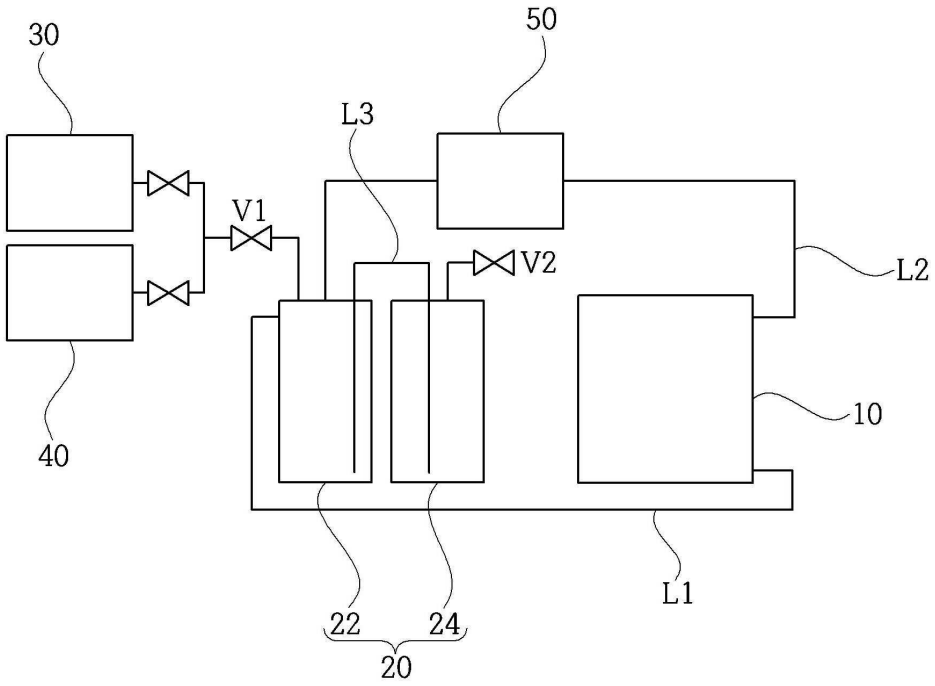
[0149] **결론**

[0151] Cu의 고유한 촉매 능력을 향상시키기 위해 전착, 양극 산화 및 인산화를 포함하는 3 단계에 걸쳐 ENRR을 위한 전기화학적으로 환원된 CuPD 전극을 준비했다. 제조된 CuPD 전극을 사용하여 실험을 수행했을 때 기록된 FE 및 NH_3 생성률은 전착된 Cu 전극에 대해 기록된 값보다 각각 1.64 및 7배 더 높았다. 인산화 공정이 전극의 특성에 미치는 영향은 X선 기반 분광 기술을 사용하여 얻은 결과에 반영된다. Cu_3P 및 P-도핑된 Cu 단위는 인산화 공정에 따라 합성되었다. Cu_3P 단위 및 P 도펀트의 존재는 촉매의 전자 구조에 변화를 가져왔다. 활성 촉매 중심으로 기능하는 전자 결핍 사이트는 이러한 조건에서 안정화되었다. CuPD/GDE 전극은 TPBs를 개발하기 위한 반응물로 기상 N_2를 직접 활용하기 위해 플로우 타입 셀을 제조하는 데 사용되었다. CuPD/GDE 시스템은 낮은 마찰 계수를 특징으로 하는 화합물인 소수성 PTFE로 코팅되었다. 이 프로세스는 시스템의 소수성을 증가시켜 물 접근성(water accessibility)을 제어하고 TPBs의 TPB의 형성 과정과 기능을 최적화하는 데 도움이 되었다. 수정 사항은 우수한 ENRR 성능을 달성하는 데 도움이 되었다. PTFE/CuPD/GDE 시스템에 대해 기록된 FE는 13.15%로 증가했고, NH_3 생산 속도는 -0.2 V_{RHE}에서 7.69 $\mu g\ h^{-1}\ cm^{-2}$로 기록되었다. 이 값은 전형적인 전해 셀 제조에 사용된 전착된 Cu 전극에 대해 기록된 FE 및 NH_3 생산 속도보다 각각 3.56배 및 59.2배 더 높았다. 우리가 아는 한, 이것은 여러 수정 단계의 실행이 촉매의 본질적인 촉매 활동을 개선하는 데 어떻게 도움이 될 수 있는지 설명하는 첫 번째 보고서이다. Cu_3P 및 P-도핑된 Cu로 구성된 혼합상 시스템이 사용되었으며, ENRR 활성을 개선하기 위해 촉매 시스템의 설계가 동시에 조정되었다. 결과는 전기촉매에 존재하는 Cu_3P 유래 전자 결핍 Cu 종(species)이 ENRR 성능 향상에 중요한 역할을 한다는 것이 밝혀졌다. 결과는 또한 촉매 구조를 개선하고 효율적인 TPBs를 개발할 수 있는 플랫폼을 제시한다. 소수성 층의 안정성은 더욱 향상될 수 있지만, 본 발명은 플로우 타입 전기분해 시스템에서 ENRR 성능을 향상시키기 위한 결함 및 인터페이스 엔지니어링의 중요성을 제공한다.

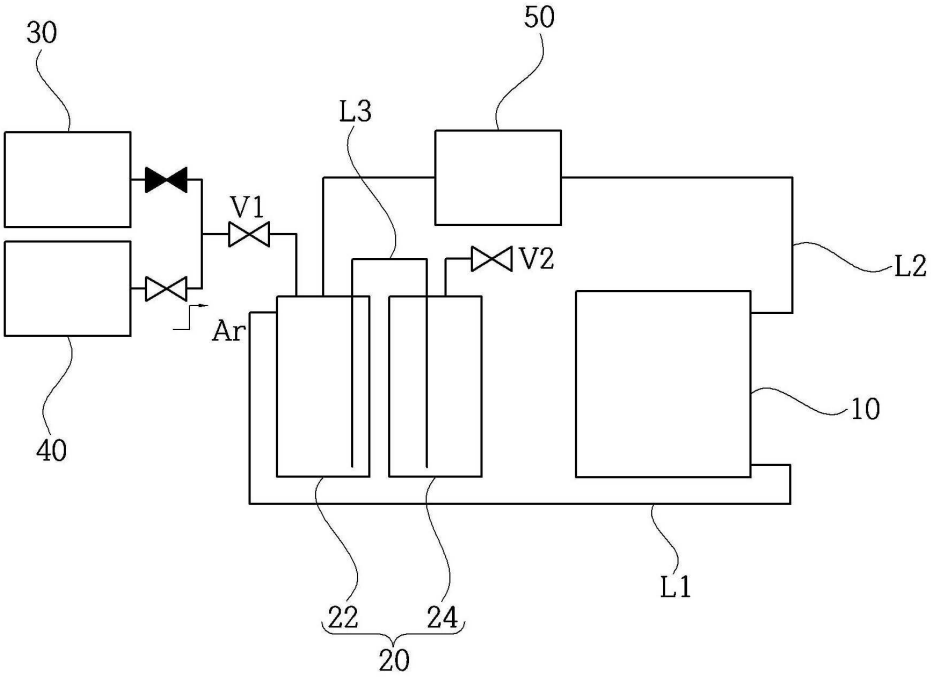
[0153] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

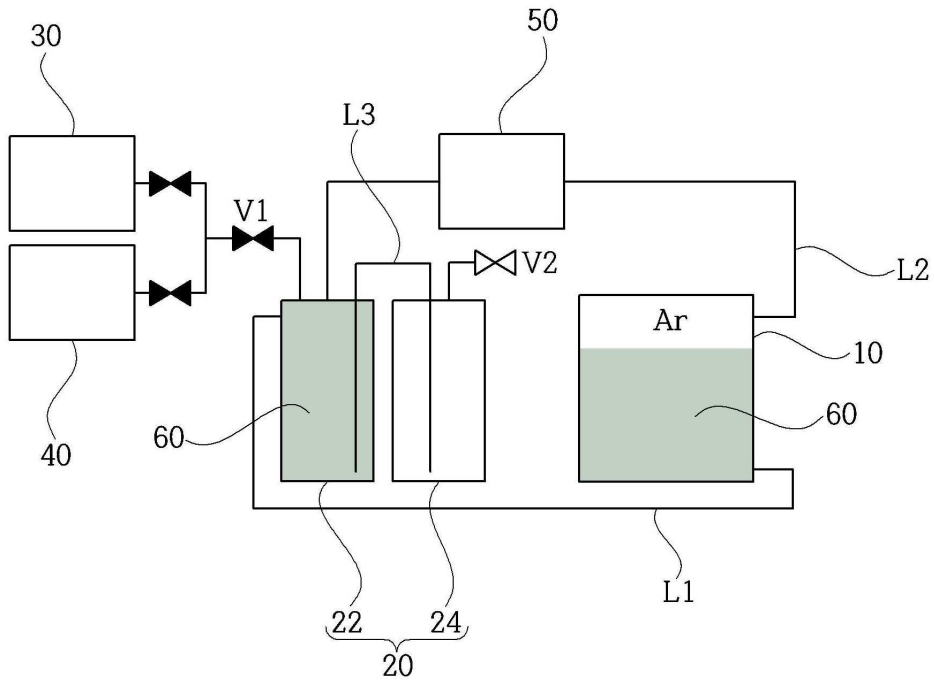
도면1


30
50
L3
V1
V2
L2
10
40
22
24
20
L1

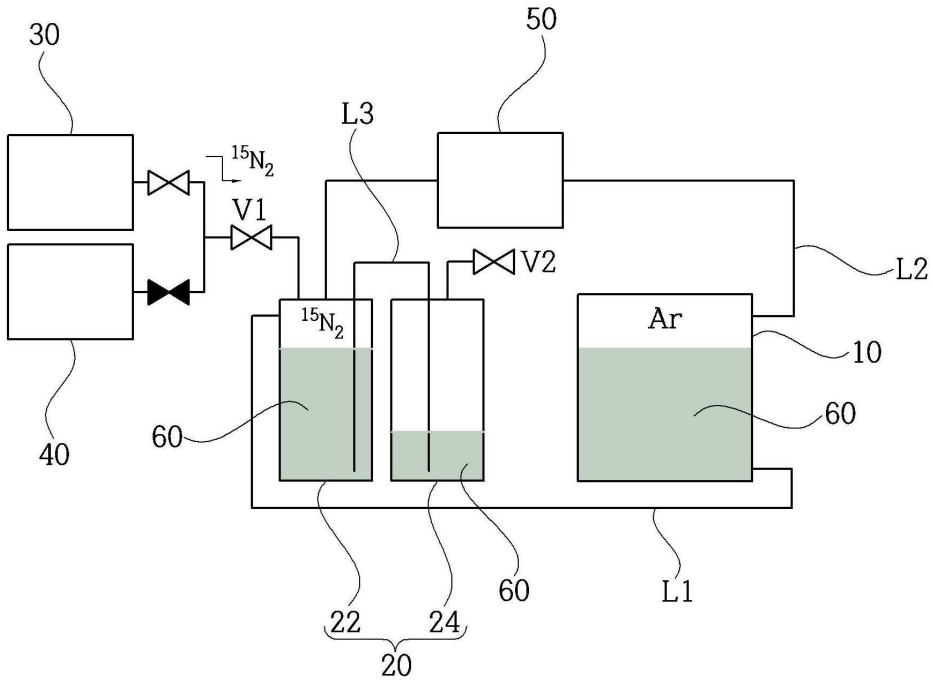
도면2a


30
50
L3
V1
V2
L2
Ar
10
40
22
24
20
L1

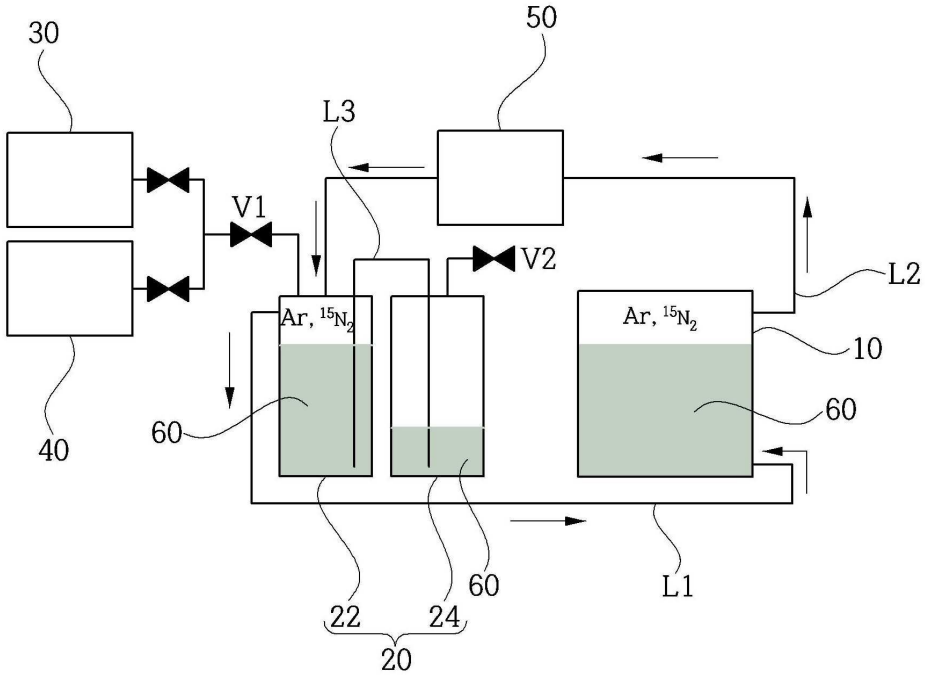
도면2b


30
50
L3
V1
V2
L2
Ar
10
60
60
40
22
24
20
L1

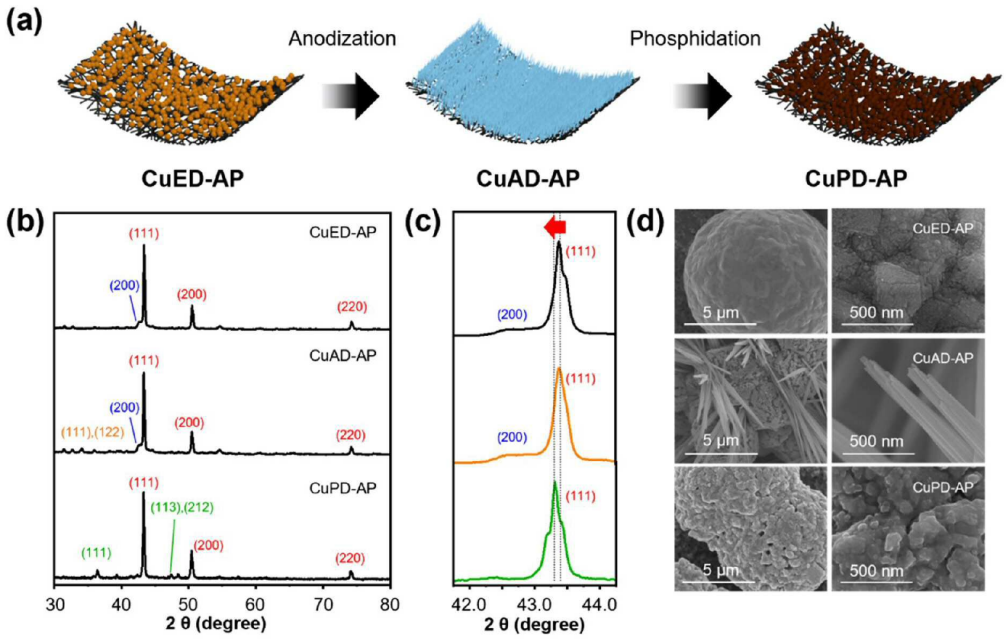
도면2c


30
50
L3
$^{15}N_2$
V1
V2
L2
$^{15}N_2$
Ar
10
60
60
40
22
24
60
20
L1

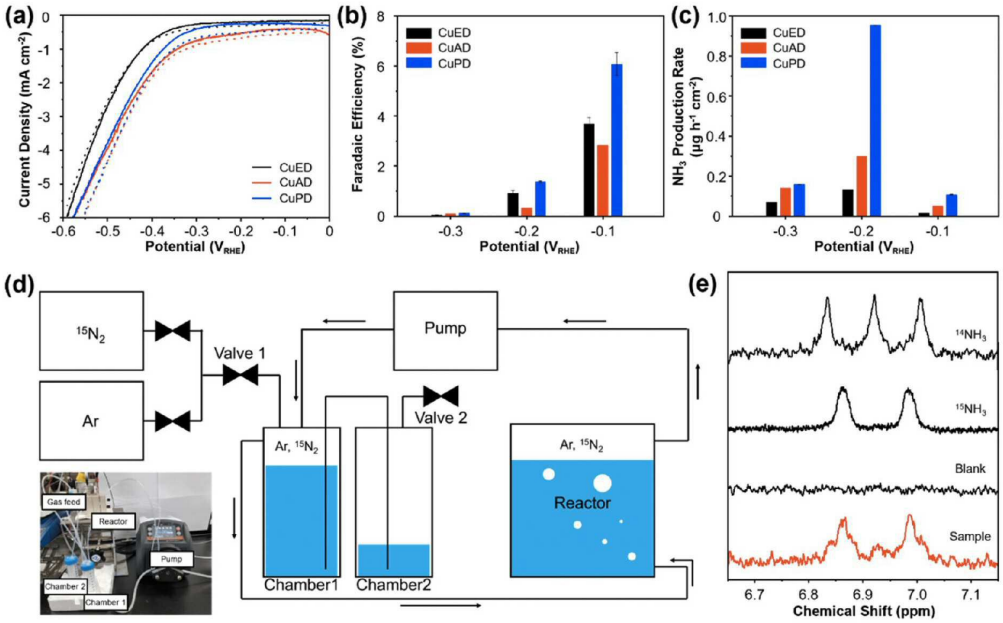
도면2d


30
50
L3
V1
V2
L2
Ar, $^{15}N_2$
Ar, $^{15}N_2$
10
60
60
40
60
L1
22
24
20

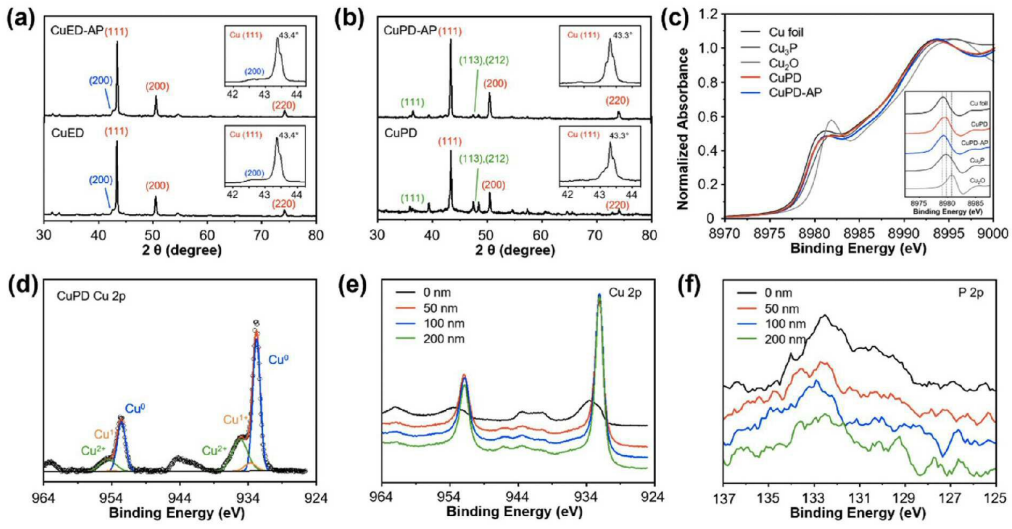
도면3


(a)
Anodization
Phosphidation
CuED-AP
CuAD-AP
CuPD-AP
(b)
CuED-AP
CuAD-AP
CuPD-AP
(111)
(200)
(220)
(111),(122)
(113),(212)
2 θ (degree)
(c)
2 θ (degree)
(d)
5 μm
500 nm

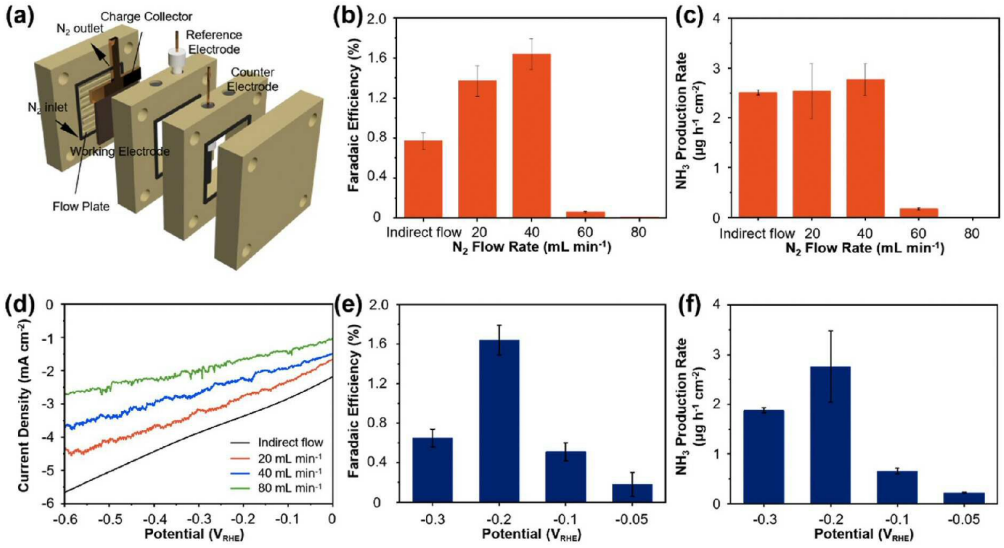
도면4


(a)
Current Density (mA cm-2)
Potential (VRHE)
CuED
CuAD
CuPD
(b)
Faradaic Efficiency (%)
Potential (VRHE)
(c)
NH3 Production Rate (μg h-1 cm-2)
Potential (VRHE)
(d)
15N2
Ar
Valve 1
Valve 2
Pump
Ar, 15N2
Reactor
Chamber1
Chamber2
Gas feed
Reactor
Pump
(e)
14NH3
15NH3
Blank
Sample
Chemical Shift (ppm)

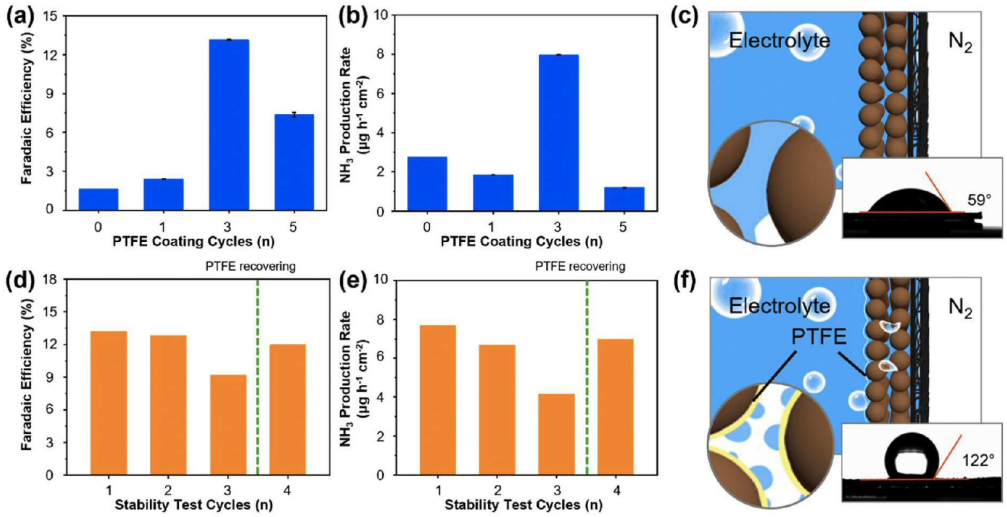
도면5


(a)
CuED-AP
CuED
(111)
(200)
(220)
2 θ (degree)
(b)
CuPD-AP
CuPD
(113),(212)
(c)
Cu foil
Cu3P
Cu2O
CuPD
CuPD-AP
Normalized Absorbance
Binding Energy (eV)
(d)
CuPD Cu 2p
Cu0
Cu1+
Cu2+
Binding Energy (eV)
(e)
0 nm
50 nm
100 nm
200 nm
Cu 2p
Binding Energy (eV)
(f)
P 2p
Binding Energy (eV)

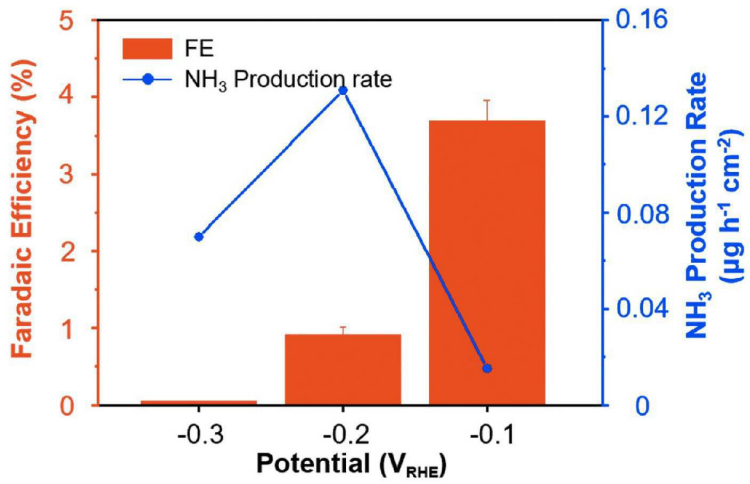
도면6


(a)
Charge Collector
N2 outlet
Reference Electrode
Counter Electrode
N2 inlet
Working Electrode
Flow Plate
(b)
Faradaic Efficiency (%)
Indirect flow
N2 Flow Rate (mL min-1)
(c)
NH3 Production Rate (μg h-1 cm-2)
(d)
Current Density (mA cm-2)
Indirect flow
20 mL min-1
40 mL min-1
80 mL min-1
Potential (VRHE)
(e)
(f)

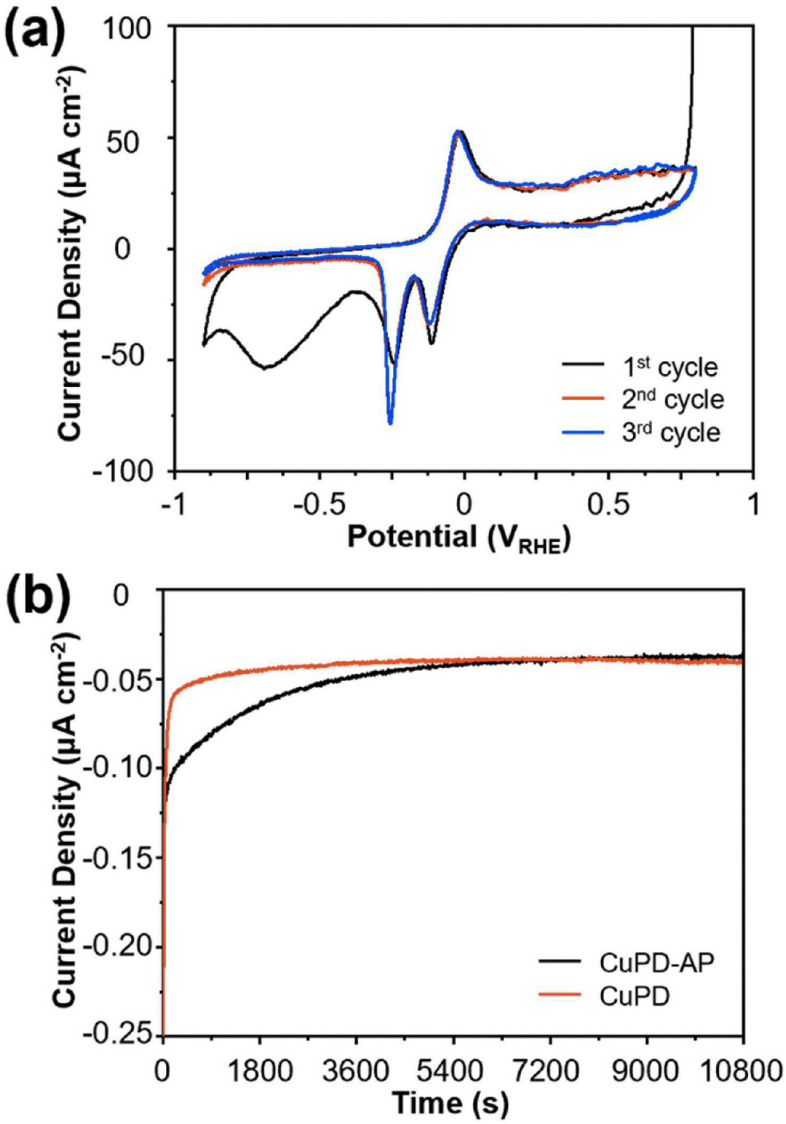
도면7


(a)
Faradaic Efficiency (%)
PTFE Coating Cycles (n)
(b)
NH3 Production Rate (μg h-1 cm-2)
(c)
Electrolyte
N2
59°
(d)
PTFE recovering
Stability Test Cycles (n)
(e)
(f)
PTFE
122°

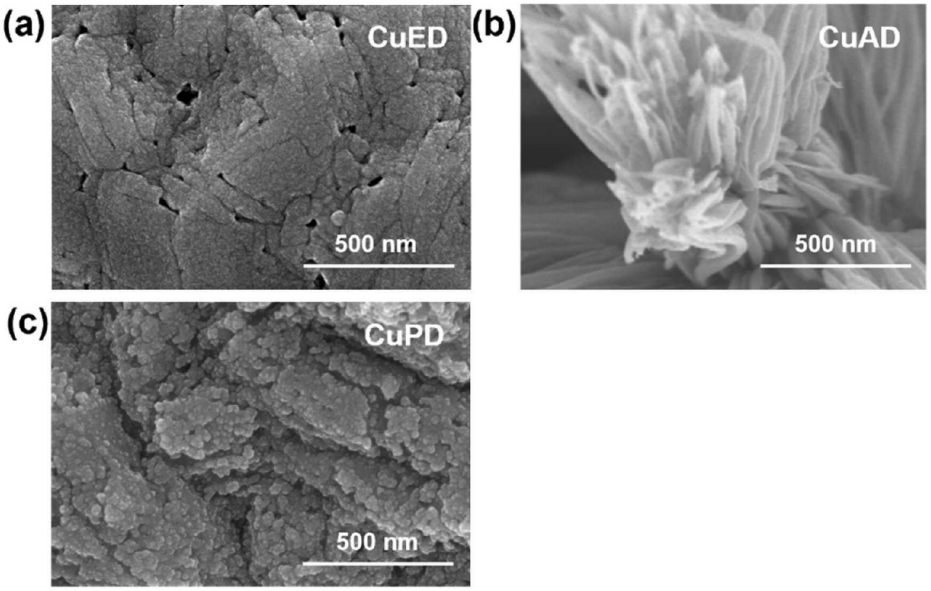
도면8


FE
NH3 Production rate
Faradaic Efficiency (%)
NH3 Production Rate (μg h-1 cm-2)
Potential (VRHE)

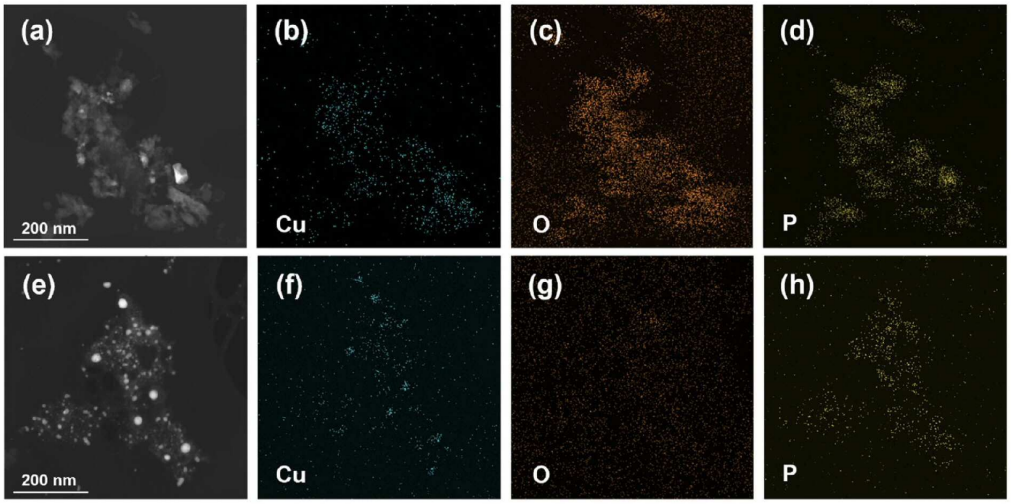
도면9


(a)
100
50
0
-50
-100
Current Density (μA cm-2)
-1
-0.5
0
0.5
1
Potential (VRHE)
1st cycle
2nd cycle
3rd cycle
(b)
0
-0.05
-0.10
-0.15
-0.20
-0.25
Current Density (μA cm-2)
0
1800
3600
5400
7200
9000
10800
Time (s)
CuPD-AP
CuPD

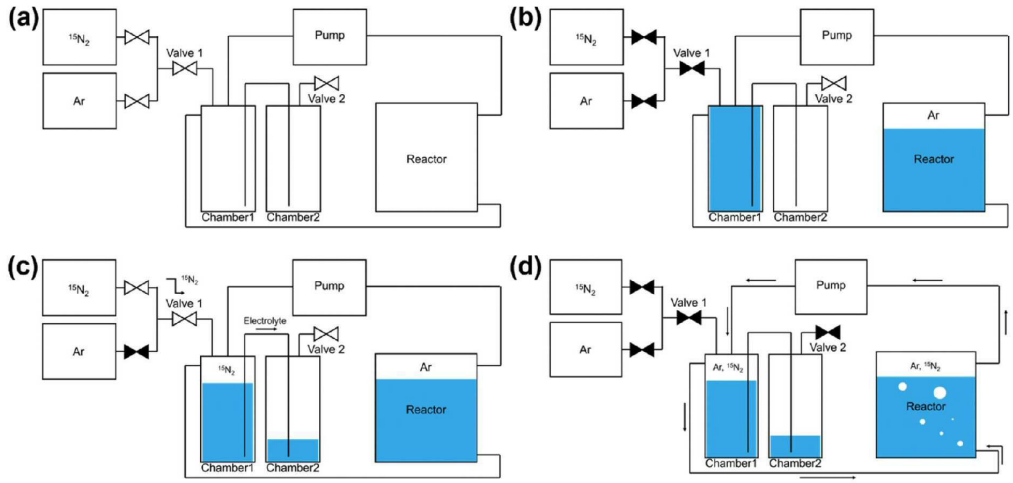
도면10


(a)
CuED
500 nm
(b)
CuAD
500 nm
(c)
CuPD
500 nm

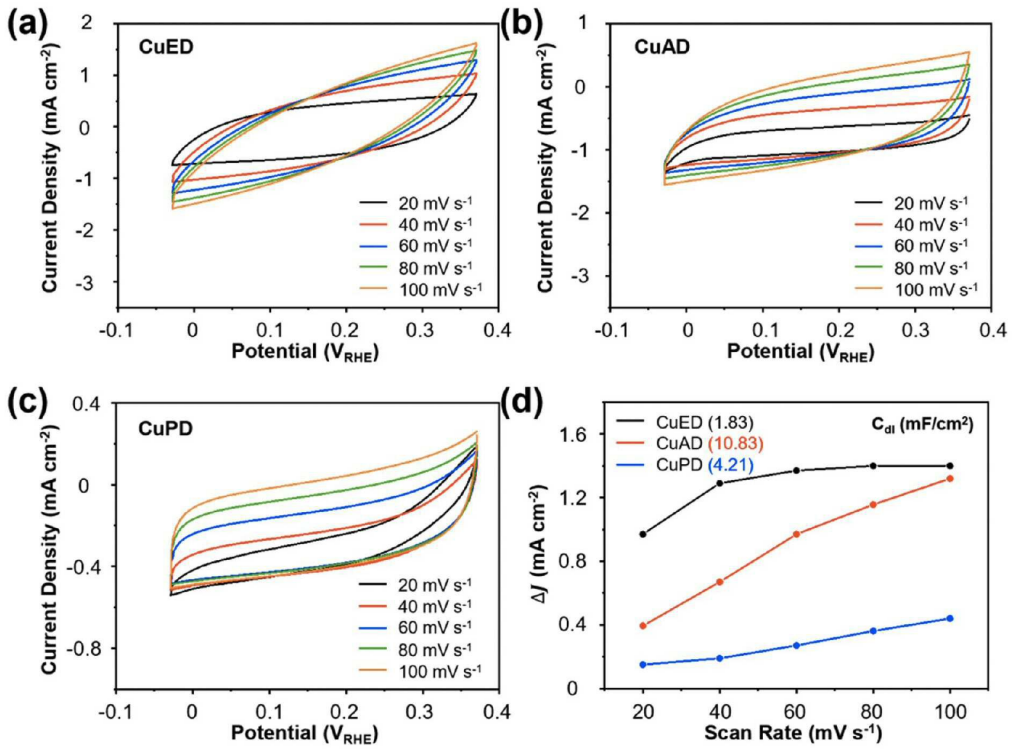
도면11


(a)
200 nm
(b)
Cu
(c)
O
(d)
P
(e)
200 nm
(f)
Cu
(g)
O
(h)
P

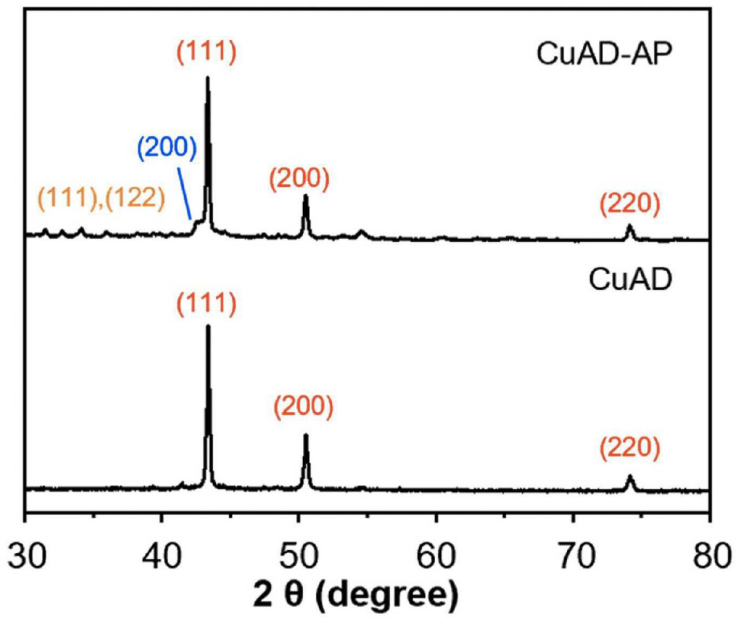
도면12


(a)
(b)
(c)
(d)
Pump
Valve 1
Valve 2
Ar
Reactor
Chamber1
Chamber2
Electrolyte

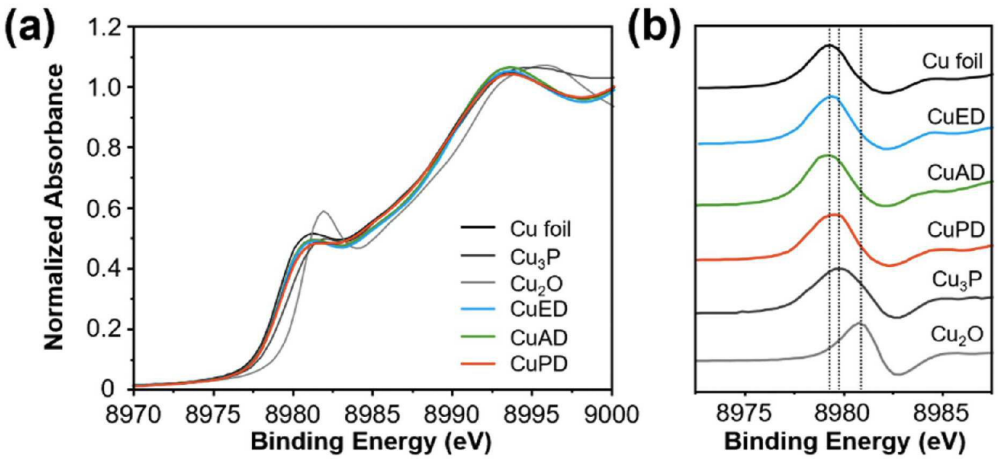
도면13


(a)
CuED
(b)
CuAD
(c)
CuPD
(d)
Current Density (mA cm-2)
Potential (VRHE)
20 mV s-1
40 mV s-1
60 mV s-1
80 mV s-1
100 mV s-1
CuED (1.83)
CuAD (10.83)
CuPD (4.21)
Cdl (mF/cm2)
ΔJ (mA cm-2)
Scan Rate (mV s-1)

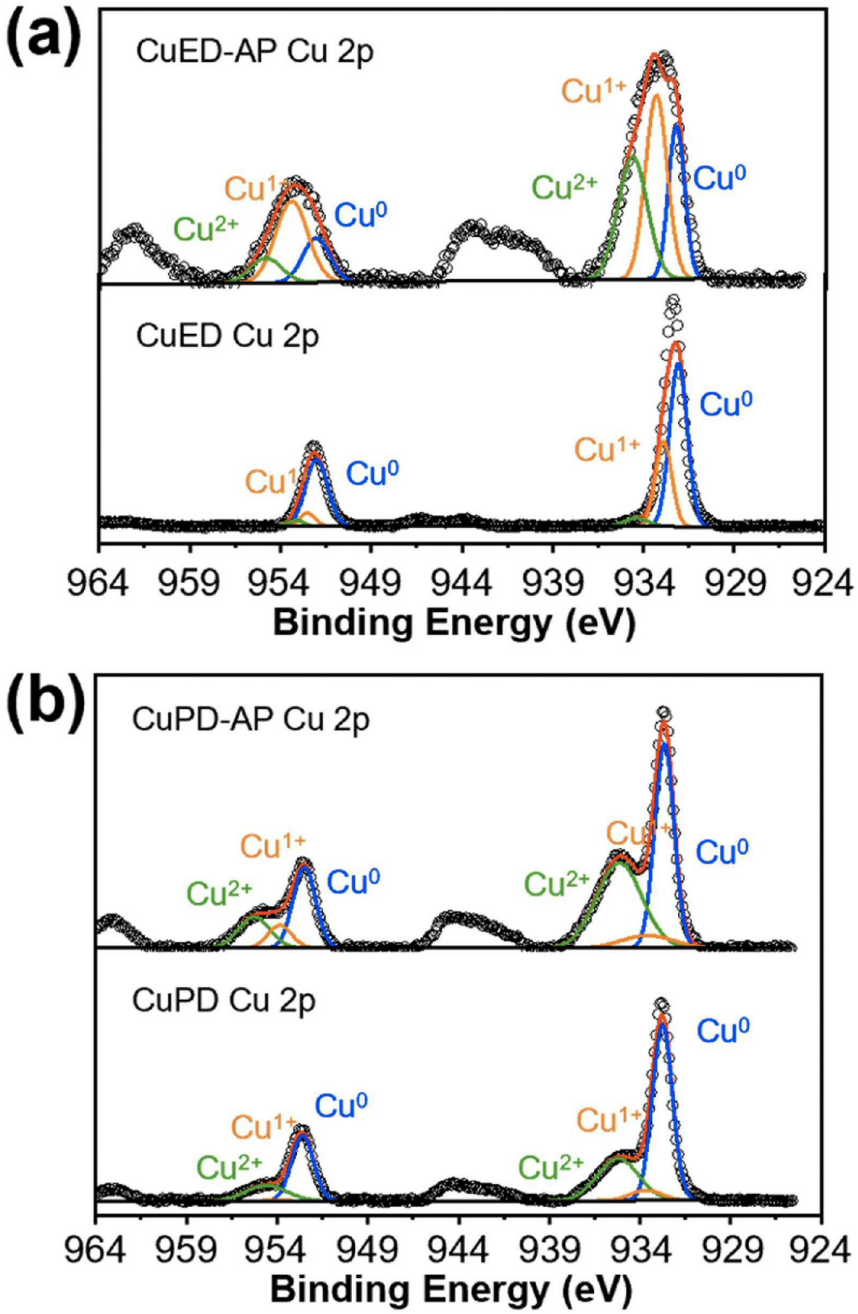
도면14


(111)
CuAD-AP
(200)
(111),(122)
(200)
(220)
CuAD
(111)
(200)
(220)
30
40
50
60
70
80
2 θ (degree)

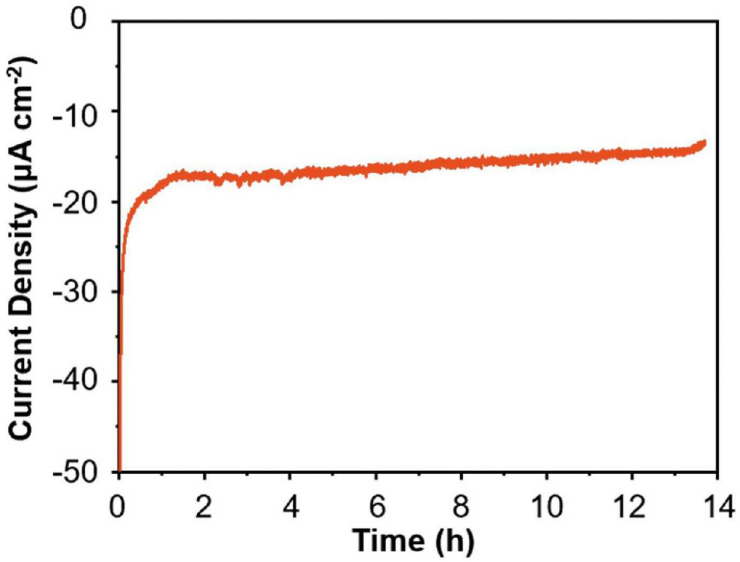
도면15


(a)
Normalized Absorbance
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
8970
8975
8980
8985
8990
8995
9000
Binding Energy (eV)
Cu foil
Cu3P
Cu2O
CuED
CuAD
CuPD
(b)
Cu foil
CuED
CuAD
CuPD
Cu3P
Cu2O
8975
8980
8985
Binding Energy (eV)

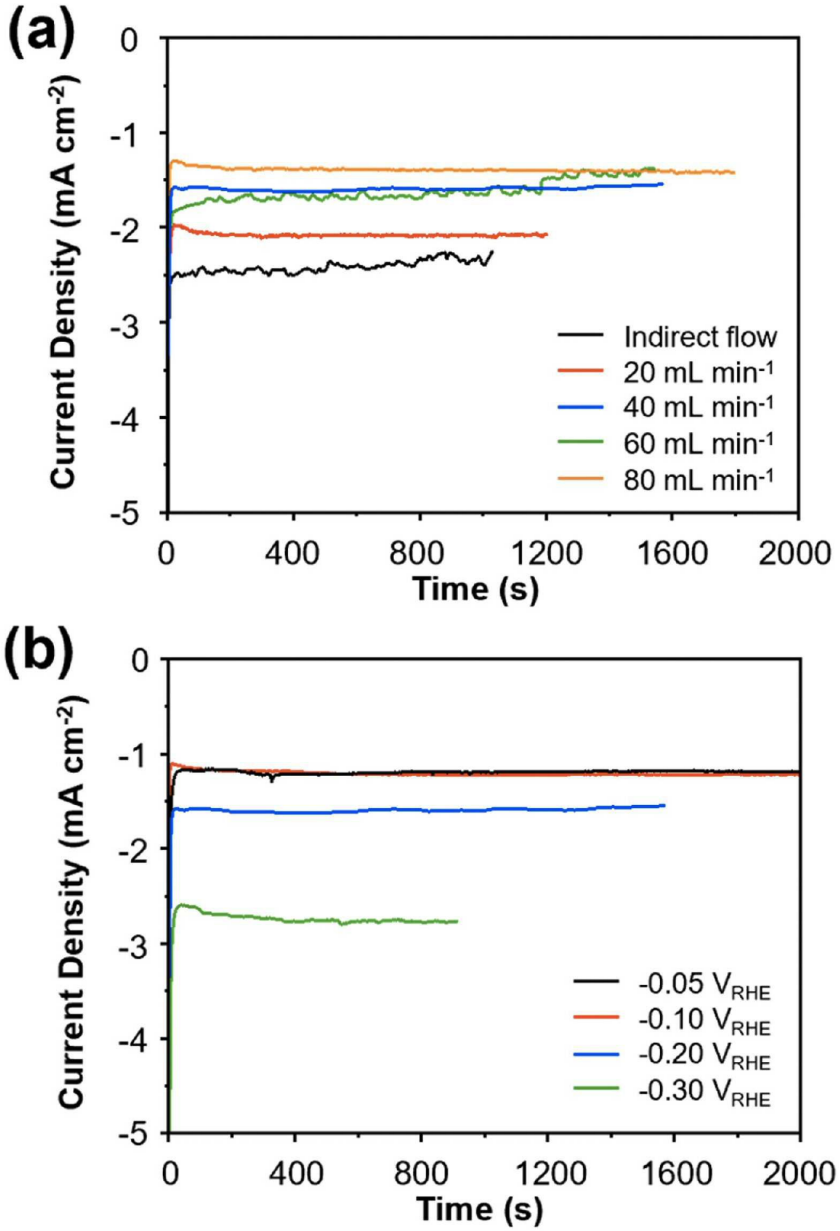
도면16


(a)
CuED-AP Cu 2p
Cu1+
Cu2+
Cu0
CuED Cu 2p
964 959 954 949 944 939 934 929 924
Binding Energy (eV)
(b)
CuPD-AP Cu 2p
CuPD Cu 2p
964 959 954 949 944 939 934 929 924
Binding Energy (eV)

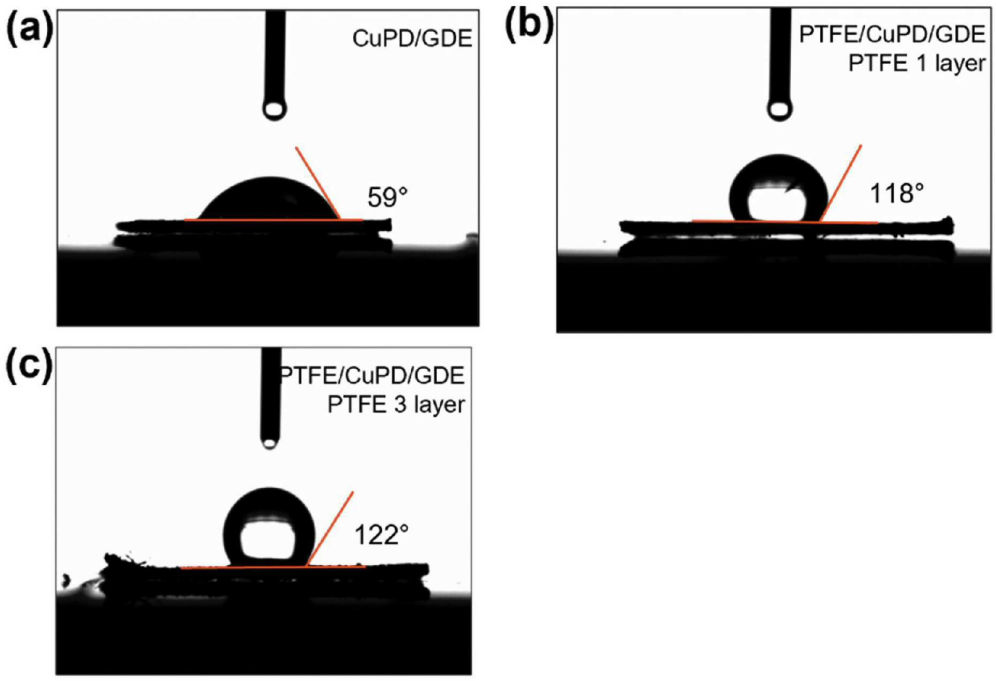
도면17



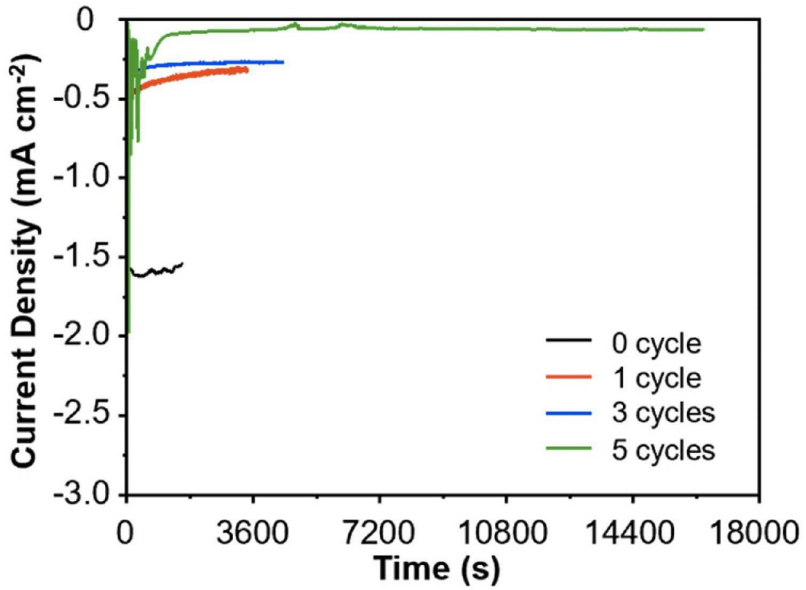
도면18


(a)
Current Density (mA cm-2)
0
-1
-2
-3
-4
-5
0
400
800
1200
1600
2000
Time (s)
Indirect flow
20 mL min-1
40 mL min-1
60 mL min-1
80 mL min-1
(b)
Current Density (mA cm-2)
0
-1
-2
-3
-4
-5
0
400
800
1200
1600
2000
Time (s)
-0.05 VRHE
-0.10 VRHE
-0.20 VRHE
-0.30 VRHE

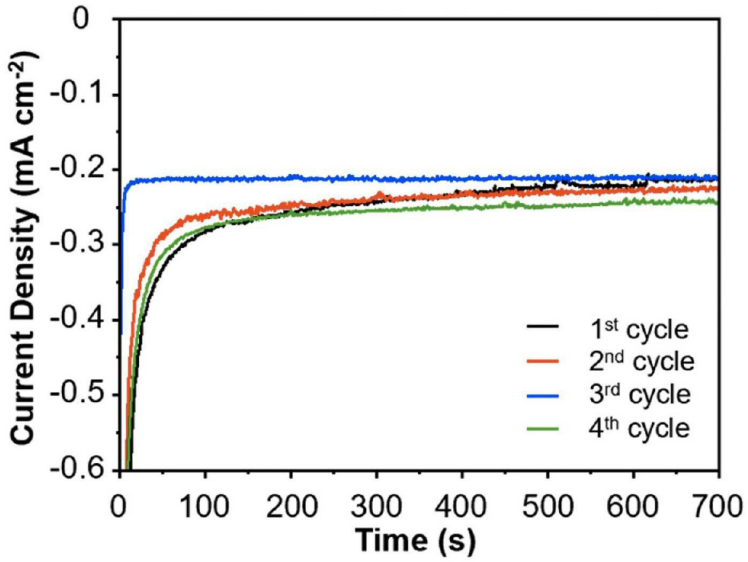
도면19


(a)
CuPD/GDE
59°
(b)
PTFE/CuPD/GDE
PTFE 1 layer
118°
(c)
PTFE/CuPD/GDE
PTFE 3 layer
122°

도면20


Current Density (mA cm-2)
0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
-3.0
0
3600
7200
10800
14400
18000
Time (s)
0 cycle
1 cycle
3 cycles
5 cycles

도면21


Current Density (mA cm-2)
0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
-0.5
-0.6
0
100
200
300
400
500
600
700
Time (s)
1st cycle
2nd cycle
3rd cycle
4th cycle