

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0045162

(43) 공개일자 2023년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/46 (2006.01) *B01J 35/08* (2006.01)*B01J 35/10* (2006.01) *B01J 37/10* (2006.01)*C25B 11/075* (2021.01) *C25B 3/25* (2021.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/468 (2013.01)*B01J 35/08* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0127675

(22) 출원일자 2021년09월28일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

문준혁

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

이재현

대전광역시 유성구 유성대로783번길 38, 106동 803호 (장대동, 월드컵패밀리타운)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

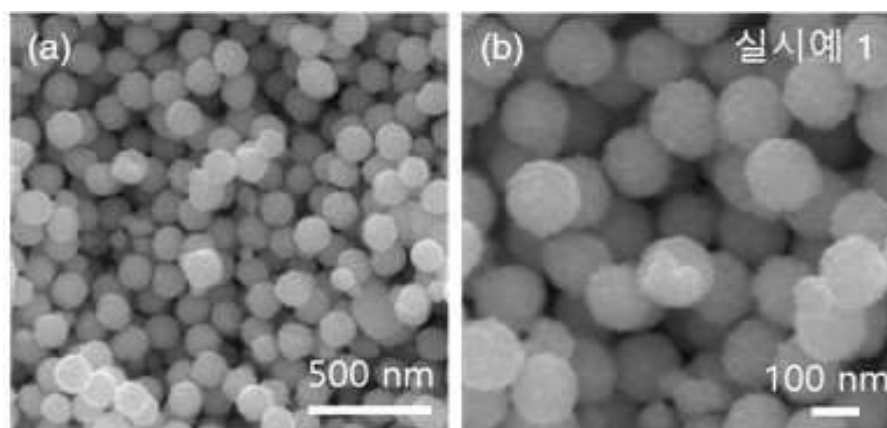
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 이리듐 산화물을 포함하는 메탄 전환용 단일 촉매

(57) 요약

본원은 구형의 이리듐 산화물을 포함하는 메탄 전환용 단일 촉매, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 촉매 전극에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/1066 (2013.01)

B01J 37/105 (2013.01)

C25B 11/075 (2021.01)

C25B 3/25 (2022.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

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

명세서

청구범위

청구항 1

구형의 이리듐 산화물을 포함하며,
전기화학적 메탄 산화 반응에 사용되는, 단일 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 단일 촉매는 IrO_2 (110) 결정면이 존재하며,
X-선 광전자 분광분석에 의해 표면 산소 피크가 격자 산소 피크보다 높게 나타나는 것인, 단일 촉매.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 IrO_2 (110) 결정면은 전체 결정면에 대하여 15% 이상 존재하는 것인, 단일 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 이리듐 산화물은 정방정계인 것인, 단일 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 구형의 이리듐 산화물의 직경은 50 nm 내지 500 nm인 것인, 단일 촉매.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 단일 촉매를 사용하는 메탄 산화 반응의 C-H 활성화 에너지는 5 kJ/mol 내지 50 kJ/mol인 것인, 단일 촉매.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 단일 촉매를 이용한 전기화학적 메탄 산화 반응의 생성물은 메탄올, 에탄올, 아세톤, 아세트산, 포름알데히드, 및 아세트알데히드에서 선택되는 하나 이상인 것인, 단일 촉매.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 생성물 중 메탄올에 대한 선택도가 85% 이상인 것인, 단일 촉매.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 생성물 중 메탄올에 대한 생성 속도가 $1500 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ 이상인 것인, 단일 촉매.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 메탄 산화 반응은 NaOH, NaHCO₃, 및 Na₂CO₃에서 선택되는 하나 이상의 전해질 하에서 수행되는 것인, 단일 촉매.

청구항 11

(a) 유기 용매와 혼합된 이리듐 전구체를 수열 반응시켜 중간 생성물을 수득하는 것; 및

(b) 상기 중간 생성물을 소결하여 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 단일 촉매를 수득하는 것을 포함하는, 단일 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 소결 반응은 400℃ 내지 600℃에서 수행되는 것인, 단일 촉매의 제조 방법.

청구항 13

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 구형의 이리듐 산화물을 포함하는 메탄 전환용 단일 촉매, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 촉매 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 메탄은 가장 강한 C-H 결합(439.3 kJ/mol)을 갖는 매우 안정한 구조의 물질이다. 메탄의 전환을 위해서는 C-H 결합의 활성이 필요하며, 메탄 활성을 위한 화학촉매의 경우 고온, 고압 분위기에서의 메탄 간접 전환이 이용되고 있다. 이러한 합성 가스를 거치는 메탄 간접 전환은 막대한 에너지의 공급이 필수적이며 촉매의 안정성 또한 떨어지는 문제점을 가지고 있다.

[0003] 메탄 전환에 대한 활성을 높이기 위한 다양한 촉매 개발이 현재까지도 보고되었으나, 공정 상의 한계인 고압 혹은 고온에서의 반응 조건은 공정상으로 개선되기 힘든 한계점을 보임. 따라서, 고온, 고압이 아닌 환경에서 전

기화학 메탄 전환 반응을 개발할 필요가 있음. 전기화학적 메탄 전환은 활성화 에너지 장벽 감소와 전극 전위를 통한 표면 자유에너지의 제어를 통한 생성물 형성에 용이함.

- [0004] 전기화학적 메탄 전환에서는 메탄 산화를 위해 촉매 표면에서 활성산소의 형성이 중요하다. 이를 위해 기존 연구들은 복합 산화물 (예: NiO-ZrO_2)이 많이 적용되었다. 본 발명에서는 단일 종의 산화물에서 메탄 산화를 달성하였다. 또한, 본 발명에서는 종래 산소를 제공하기 위해 사용되었던 CO_3^{2-} 를 사용하지 않고, CO_2 기체를 메탄과 같이 피딩(feeding)하여 메탄 산화를 달성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 대한민국 특허등록공보 제10-2278420호.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본원은 구형의 이리듐 산화물을 포함하는 메탄 전환용 단일 촉매, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 촉매 전극을 제공하고자 한다.
- [0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본원의 제 1 측면은, 구형의 이리듐 산화물을 포함하며, 전기화학적 메탄 산화 반응에 사용되는, 단일 촉매를 제공한다.
- [0009] 본원의 제 2 측면은, (a) 유기 용매와 혼합된 이리듐 전구체를 수열 반응시켜 중간 생성물을 수득하는 것; 및 (b) 상기 중간 생성물을 소결하여 제 1 측면에 따른 단일 촉매를 수득하는 것을 포함하는, 단일 촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0010] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 단일 촉매를 포함하는, 촉매 전극을 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 본원의 구현예들에 따른 단일 촉매는 단일 촉매만으로 메탄 산화 반응이 가능함을 입증하였다.
- [0012] 본원의 구현예들에 따른 단일 촉매는 $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 의 화학반응에서 착안하여, NaOH 전해질에 CO_2 를 메탄과 같이 주입하여 용액에서 CO_3^{2-} 가 제조되어 산소를 제공할 수 있도록 하였다. 이에 따라, 메탄이 다량 발생하는 혐기성 소화조 (폐수나 쓰레기 매립지)에서는 CO_2 가 함께 발생하게 되므로 본원에 따른 단일 촉매를 사용하여 메탄 산화 반응 공정에 적합하게 적용 가능하다. 또한, 다양한 pH 조건에서 생성물 평가가 가능하며, CO_2 의 양에 따라 NaOH, Na_2CO_3 , 및 NaHCO_3 등의 전해질 조건을 제어하여, 메탄 산화 반응에 유리한 전해질 조건을 확인하였다.
- [0013] 본원의 구현예들에 따른 단일 촉매를 사용하는 메탄 산화 반응의 C-H 활성화 에너지가 약 5 kJ/mol 내지 약 50 kJ/mol, 구체적으로 9.5 kJ/mol로서 기존에 공개된 CuO의 76.6 kJ/mol에 비해 약 8 배 낮은 에너지에서도 메탄 활성이 가능하다.
- [0014] 본원의 구현예들에 따른 단일 촉매는 IrO_2 의 (110) 표면 상이 우세하며, 여기에 활성 산소에 대한 높은 흡착능을 가지고 있다.
- [0015] 본원의 구현예들에 따른 단일 촉매는 메탄 산화 반응에서 주생성물로서 메탄올을 생성하며, 메탄올에 대한 선택도가 약 85% 이상 또는 약 90% 이상이다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1a 및 도 1b는, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 구형 이리듐 산화물 나노 입자를 각각 50,000 배 및 100,000 배의 배율로 측정된 주사 전자 현미경(scanning electron microscope; SEM) 이미지들이다.
- 도 2a 및 도 2b는, 본원의 비교예 1에 따라 제조된 구형 이리듐 금속 나노 입자를 각각 50,000 배 및 100,000 배의 배율로 측정된 SEM 이미지들이다.
- 도 3a 및 도 3b는, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 촉매의 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscope; TEM) 이미지들이다.
- 도 4a 및 도 4b는, 본원의 비교예 1에 따라 제조된 촉매의 TEM 이미지들이다.
- 도 5a 내지 도 5c는, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 촉매의 에너지 분산형 분광분석법(Energy Dispersive Spectroscopy; EDS)에 따라 맵핑 분석한 결과로서, 각각 촉매 입자 자체, 이리듐 및 산소의 분포를 나타내었다.
- 도 6은, 본원의 실시예 1 및 비교예 1 각각의 소결 온도에 따른 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 7a 및 도 7b는, 각각 500℃ 및 800℃에서 소결된 IrO₂에 대한 X-선 광전자 분광분석법(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)에 따른 분석 그래프이다.
- 도 8은, 각각 500℃ 및 800℃에서 소결된 IrO₂에 대한 순환 전압전류법 분석 결과 그래프이다.
- 도 9는, 구형의 이리듐 산화물 나노 입자 촉매(500℃) 및 구형의 이리듐 금속 나노 입자 촉매(800℃)에 대한 전기 화학 임피던스 분광법에 따른 전기화학평가 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 10a 및 도 10b는, 각각 구형의 이리듐 산화물 나노 입자 촉매(500℃) 및 구형의 이리듐 금속 나노 입자 촉매(800℃)를 이용한 메탄 전환 반응 생성물의 생성 속도 및 생성 물질별 생성량을 통한 선택도 분석에 관한 그래프이다.
- 도 11a 및 도 11b는, 각각 구형의 이리듐 산화물 나노 입자 촉매(500℃)를 이용하여 전해질의 종류에 따른 메탄 전환 반응 생성물의 생성 속도 및 생성 물질별 생성량을 통한 선택도 분석에 관한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0021] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들

로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0024] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0026] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0028] 본원의 제 1 측면은, 구형의 이리듐 산화물을 포함하며, 전기화학적 메탄 산화 반응에 사용되는, 단일 촉매를 제공한다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단일 촉매는 IrO_2 (110) 결정면이 존재하며, X-선 광전자 분광분석에 의해 표면 산소 피크가 격자 산소 피크보다 높게 나타나는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단일 촉매는 IrO_2 (110) 결정면이 우세하게 존재하는 것일 수 있다. 여기서, (110) 결정면은 활성 산소에 대한 흡착능이 우수하다. 여기서, (110) 결정면은 XRD 상에서 약 33.5° 내지 약 35.5° 사이에서 측정되는 피크이다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 IrO_2 (110) 결정면은 전체 결정면에 대하여 약 15% 이상 존재하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 IrO_2 (110) 결정면은 전체 결정면에 대하여 약 15% 이상, 약 20% 이상, 약 25% 이상, 약 15% 내지 약 100%, 약 15% 내지 약 90%, 약 15% 내지 약 80%, 약 15% 내지 약 70%, 약 15% 내지 약 60%, 약 15% 내지 약 50%, 약 15% 내지 약 40%, 약 15% 내지 약 30%, 약 20% 내지 약 100%, 약 20% 내지 약 90%, 약 20% 내지 약 80%, 약 20% 내지 약 70%, 약 20% 내지 약 60%, 약 20% 내지 약 50%, 약 20% 내지 약 40%, 약 20% 내지 약 30%, 약 25% 내지 약 100%, 약 25% 내지 약 90%, 약 25% 내지 약 80%, 약 25% 내지 약 70%, 약 25% 내지 약 60%, 약 25% 내지 약 50%, 약 25% 내지 약 40%, 또는 약 25% 내지 약 30%로 존재할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 IrO_2 (110) 결정면은 전체 결정면에 대하여 약 20% 내지 약 30%, 또는 약 25% 내지 약 30%로 존재할 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이리듐 산화물은 정방정계일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 이리듐 산화물의 직경은 약 50 nm 내지 약 500 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 구형의 이리듐 산화물의 직경은 약 50 nm 내지 약 500 nm, 약 50 nm 내지 약 450 nm, 약 50 nm 내지 약 400 nm, 약 50 nm 내지 약 350 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 100 nm 내지 약 450 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 350 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 300 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 구형의 이리듐 산화물의 직경은 약 100 nm 내지 약 300 nm일 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단일 촉매를 사용하는 메탄 산화 반응의 C-H 활성화 에너지는 약 5 kJ/mol 내지 약 50 kJ/mol일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기서, 상기 단일 촉매를 사용하는 메탄 산화 반응의 C-H 활성화 에너지는 약 5 kJ/mol 내지 약 50 kJ/mol, 약 5 kJ/mol 내지 약 40 kJ/mol, 약 5 kJ/mol 내지 약 30 kJ/mol, 약 5 kJ/mol 내지 약 20 kJ/mol, 또는 약 5 kJ/mol 내지 약 10 kJ/mol일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단일 촉매를 사용하는 메탄 산화 반응의 C-H 활성화 에너지는 약 5 kJ/mol 내지 약 10 kJ/mol일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단일 촉매를 사용하는 메탄 산화 반응의 C-H 활성화 에너지는 약 9.5 kJ/mol 일 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단일 촉매를 이용한 전기화학적 메탄 산화 반응의 생성물은 메탄올, 에탄올, 아세톤, 아세트산, 포름알데히드, 및 아세트알데히드에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 본원의 상기 단일 촉매를 이용한 전기화학적 메탄 산화 반응의 주생성물은 메탄올로서, 선택도가 약 85% 이상 또는 약 90% 이상일 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 생성물 중 메탄올에 대한 생성 속도가 약 $1500 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ 이상, 약 $1600 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ 이상, 약 $1700 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ 이상, 약 $1800 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ 이상, 약 $1900 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ 이상, 또는 약 $2000 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메탄 산화 반응은 NaOH, NaHCO₃, 및 Na₂CO₃에서 선택되는 하나 이상의 전해질 하에서 수행되는 것일 수 있다. 여기서, 상기 메탄 산화 반응은 NaOH 전해질 환경에 CO₂를 주입하여 pH를 조절 하면서 최적의 반응 환경을 설정하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메탄 산화 반응은 Na₂CO₃ 전해질 하에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0038] 본원의 제 2 측면은, (a) 유기 용매와 혼합된 이리듐 전구체를 수열 반응시켜 중간 생성물을 수득하는 것; 및 (b) 상기 중간 생성물을 소결하여 제 1 측면에 따른 단일 촉매를 수득하는 것을 포함하는, 단일 촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0039] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (a)의 유기 용매는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 및 부탄올 등의 알코올류 및 탈이온화 수(deionized water, DI water)에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (a)의 유기 용매는 이소프로필 알코올일 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수열 반응은 약 150℃ 내지 약 250℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (a) 후에 원심 분리 단계 및 세척 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 원심 분리 단계 및 세척 단계 이후에 건조 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소결 반응은 약 400℃ 내지 약 600℃에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소결 반응은 500℃에서 수행되는 것일 수 있다. 여기서, 상기 소결 반응이 약 600℃를 초과(예를 들어, 약 800℃)하여 이루어지는 경우, 금속성 이리듐과 이리듐 산화물이 상 분리될 수 있어, 본원에 따른 구형 이리듐 산화물 나노 입자가 아닌 구형 이리듐 금속 나노 입자를 형성할 수 있다.
- [0045] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 단일 촉매를 포함하는, 촉매 전극을 제공한다.
- [0046] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0048] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] **[실시예]**
- [0051] **실시예 1: 구형 이리듐 산화물(110) 나노 입자 촉매의 제조**
- [0052] 구형 이리듐 산화물 나노 입자를 제조하기 위하여, 오토클레이브 반응을 이용하였다. 이리듐(III) 2,4-펜테인다이오네이트 [iridium(III) 2,4-pentanedionate] (37.5%, Alfa Aesar)를 6 mM의 농도로 이소프로필알코올(isopropyl alcohol)에 80℃ 및 1 시간 조건에서 용해시키기 위해 강하게 교반하였다. 완전히 용해된 용액은 테플론 라인-스테인리스 오토클레이브 반응기에 옮겨 담은 후, 190℃의 온도를 16 시간 동안 유지하였다. 상온까지 오토클레이브 반응기의 온도를 낮춘 후, 원심 분리를 통해 침전물을 분리하였다. 분리된 침전물은 에탄올로 여러 번 세척한 후 80℃에서 12 시간 동안 건조하였다. 건조 후, 500℃에서 4.16 °C/min 조건의 승온조건으로 2 시간 동안 소결하여, 구형 이리듐 산화물 나노 입자를 제조하였다.
- [0053] **비교예 1: 구형 이리듐 금속 입자 촉매 제조**
- [0054] 구형 이리듐 금속 입자를 제조하기 위하여, 오토클레이브 반응을 이용하였다. 이리듐(III) 2,4-펜테인다이오네이트 (37.5%, Alfa Aesar)를 6 mM의 농도로 이소프로필 알코올에 80℃ 및 1 시간 조건에서 용해시키기 위해 강하

게 교반하였다. 완전히 용해된 용액은 테플론 라인-스테인리스 오토클레이브 반응기에 옮겨 담은 후, 190℃의 온도를 16 시간 동안 유지하였다. 상온까지 오토클레이브 반응기의 온도를 낮춘 후, 원심 분리를 통해 침전물을 분리하였다. 분리된 침전물은 에탄올로 여러 번 세척한 후 80℃에서 12 시간 동안 건조한다. 건조 후, 800℃에서 4.16 °C/min 조건의 승온조건 및 2 시간 동안 소결하여, 구형 이리듐 금속 나노 입자를 제조하였다.

[0055] 실험예 1. 전자 현미경 이미지 분석

[0056] 전자 현미경(JEOL, 일본)을 이용하여 실시예 1 및 비교예 1의 나노 입자들을 카본 테이프(carbon tape)위에 붙이고 금 코팅(gold coating) 후에 주사 전자 현미경으로 50,000 배 및 100,000 배 배율로 측정하여, 그 결과를 각각 도 1a 및 도 1b, 및 도 2a 및 도 2b에 나타내었다. 도 1a 및 도 1b, 및 도 2a 및 도 2b 에서 확인할 수 있듯이, 약 100 nm 내지 약 300 nm 수준의 직경을 가진 구형의 나노 입자를 각각 확인하였다.

[0057] 수열 합성법을 통하여 이리듐 전구체를 일정 몰 비율로 이소프로필알코올에 혼합하여 합성된 입자를 각각 500℃(실시예 1) 및 800℃(비교예 1)에서 4.16 °C/min 조건의 승온 조건 및 2 시간 동안 소결하여 구형의 이리듐 산화물 나노 입자(실시예 1) 및 구형의 이리듐 금속 나노 입자(비교예 1)를 제조하였고, SEM 분석을 통해 각각 확인할 수 있었다.

[0058] 실험예 2. TEM(Transmission Electron Microscopy) 분석

[0059] 실시예 1 및 비교예 1의 촉매 5 mg을 각각 물 용매 1 mL에서 약 30 분 동안 초음파로 분산시킨 뒤, TEM 그리드(greedy)에 로딩하여 TEM 분석을 진행하였다.

[0060] 도 3a 및 도 3b, 및 도 4a 및 도 4b에서 각각 확인할 수 있듯이, 합성된 구형의 이리듐 산화물 나노 입자 및 구형의 이리듐 금속 나노 입자의 모폴로지를 각각 TEM 분석하였으며 모든 비율 촉매에서 약 300 nm 직경의 다공성 구형 나노 입자와 입자 내부의 다공성 부분을 관찰하였다.

[0061] 실험예 3. EDS맵핑 분석

[0062] TEM 분석 중 TEM 이미지를 촬영하고 해당 위치에서 EDS 분석기능을 통해 실시예 1의 이리듐 산화물 나노 입자에 대하여 이리듐 및 산소 원소에 대한 EDS 맵핑 분석을 실시하여, 그 결과를 도 5a 내지 5c에 나타내었다.

[0063] 도 5a 내지 도 5c 에서 확인할 수 있듯이, 촉매 원소 중 이리듐과 산소가 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다. 이리듐은 노란색 점, 산소는 연두색 점으로 표현하였다.

[0064] 실험예 4. XRD분석

[0065] 다공성 산화구리-세륨(IV) 산화물 촉매를 그리드에 도포한 뒤, X-선 빔을 조사하면서 빔의 앵글을 2 theta/min 으로 변경하면서 빔의 회절을 측정하여 해당 입자의 결정성을 분석하여, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0066] 도 6에서 확인할 수 있듯이, 소결 온도에 따라 IrO₂ 피크와 Ir 피크가 각각 온도에서 지배적으로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 500℃ 소결 온도에서 지배적으로 나타나는 정방정계(tetragonal)-IrO₂는 28.05° (110), 34.71° (101), 40.06° (200), 54.02° (211) 에서 피크가 확인됐으며, 800℃ 소결온도에서 지배적으로 나타나는 입방정계(cubic) Ir은 40.44° (111), 47.31° (200), 69.14° (220)에서 나타났다. XRD 분석을 통해 소결 온도에 따라 IrO₂의 표면 상(surface phase)의 변화를 확인할 수 있었으며, 소결 온도가 높아질수록 메탄 산화 반응에 유리한 IrO₂ (110) 결정면의 비율이 매우 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로, 500℃ 소결 조건에서 형성되는 (110) 결정면은 전체 결정면 대비 26.3%가 정량적으로 형성되는 것을 확인할 수 있으며, 800℃ 소결 조건에서 형성되는 (110) 결정면은 전체 결정면 대비 4.6%만이 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0067] 실험예 5. XPS 분석

[0068] 촉매 표면 원소들의 확인하기 위해 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)를 이용하였으며, 그 결과를 도 7a 및 도 7b로 나타내었다. XPS로 500℃ 및 800℃ 소결 조건에서의 IrO₂의 O_{1s}를 분석하였다. 피크는 격자 산소 및 표면 산소(O⁻ or O₂²⁻)의 결합 에너지(binding energy)에 해당하는 533.2 eV 및 535.5 eV에서 각각 피크로 데콘볼루션(deconvolution)되었다. 500℃에서 소결된 IrO₂에서는 800℃에서 소결된 경우에 비해 반응 전에도 격자 산소에 비해 더 높은 비율로 표면 산소 피크(surface oxygen peak)를 나타낸다. 이러한 이유는 IrO₂ (500℃)에서 (110) 표면 상이 지배적으로 나타나며, (110) 상(phase)에서 높은 산소친화도를 나타

내며, 이는 XPS 분석에서도 같은 경향을 결과를 확인할 수 있었다. 또한, 반응 후에도 표면 산소 피크가 격자산소에 비해 더 높은 비율로 존재함을 확인할 수 있는데, 이는 IrO₂의 (110) 상에 지배적으로 나타나는 Ir_{cus}(coordinately unsaturated site)에 CO₃^{*}에서 해리된 활성 산소종이 높은 비율로 흡착한 결과에 기인한 것으로 해석된다. 반면에, 800℃ 조건에서 소결된 IrO₂의 표면에는 금속성(metallic) Ir이 지배적으로 존재하므로, 산소종에 대한 낮은 친화도를 가지고 있으며, 실제 반응 후에도 표면 산소 피크가 격자산소에 비해 더 낮은 비율로 존재함을 확인할 수 있다.

[0069] 실험예 6. 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry, CV) 전기 화학 평가

[0070] 소결 온도를 제어하여 합성한 구형의 이리듐 나노 입자 촉매의 메탄 전환 성능을 촉매가 로딩된 유리질 탄소 전극(glassy carbon electrode), 포화 칼로멜 기준 전극(saturated calomel reference electrode, SCE), 백금 플레이트(Pt plate)를 사용한 3-전극 전기화학 cell을 통해 분석하였다. 촉매의 소결 온도 조건은 각각 500℃ 및 800℃로 제어하였으며, CV 분석을 통해 촉매의 메탄 전환 성능을 분석하였다.

[0071] 0.5 M Na₂CO₃ 용액에 각각 메탄 기체를 완전 포화시킨 후, 15 mL 바이알(vial)에서 3전극 전기화학평가를 진행하였으며, 유리질 탄소 전극에 제조된 촉매를 12 µg 로딩한 뒤 작업 전극(working electrode)으로 사용하였으며, 기준 전극(Reference electrode)으로 SCE 전극, 상대 전극(counter electrode)으로 Pt를 사용하여, 0.2 V 내지 1.0 V까지 순환전류전압법으로 평가하여, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0072] 메탄 포화 조건에서 각 소결 온도로 합성한 촉매들의 CV 분석을 진행하였으며, 메탄 산화 반응 확인을 위해 양의 방향으로 전압이 증가하는 방향에 대한 산화 전류를 확인하였다. 1.0 V vs. SCE에서의 산화 전류 분석 결과, 구형의 이리듐 산화물 나노 입자 촉매 (500℃)의 전해질 메탄 포화 조건에서 7.03 A/g의 전류 밀도를 확인하였으며, 반면에 구형의 이리듐 금속 나노 입자 촉매(800℃)의 전해질 질소 포화 조건에서 2.73 A/g의 전류 밀도를 확인하였다. 이는 메탄 전환 반응의 활성이 구형의 이리듐 산화물 나노 입자 촉매(500℃)에서 더 우세함을 나타낸다.

[0073] 실험예 7. 전기화학적 임피던스 분광법 (Electrical Impedance Spectroscopy, EIS) 전기 화학 평가

[0074] 소결 온도로 제어하여 합성한 구형의 이리듐 나노 입자 촉매의 메탄 전환 성능을 촉매가 로딩된 유리질 탄소 전극과 포화 칼로멜 기준 전극, 및 백금 플레이트를 사용한 3-전극 전기화학 cell을 통해 분석하였다. 촉매의 소결 온도 조건은 각각 500℃ 및 800℃로 제어하였으며, EIS 분석을 통해 촉매의 메탄 전환 성능을 분석하였다.

[0075] 0.5 M Na₂CO₃ 용액에 각각 메탄 기체를 완전 포화시킨 뒤 15 mL 바이알(vial)에서 3-전극 전기화학평가를 진행하였으며, 유리질 탄소 전극에 제조된 촉매를 12 µg 로딩한 뒤 작업 전극(working electrode)으로 사용하였으며, 기준 전극(Reference electrode)으로 SCE 전극, 상대 전극(counter electrode)으로 Pt를 사용하여, 0.2 V 내지 1.0 V까지 순환전류전압법으로 평가하여, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0076] 전기 화학 임피던스 분광법에서 1 MHz-0.1 Hz 범위의 반원은 전기 화학 반응에서 전극 표면의 전하 전달 저항(R_{ct})에 해당한다. R_{ct}는 R-R_{ct}C의 등가 회로를 사용하여 계산됩니다. 구형의 이리듐 산화물 나노 입자 촉매(500℃)는 구형의 이리듐 금속 나노 입자 촉매(800℃)에 비해 R_{ct}가 더 낮다. 가장 작은 R_{ct} 값은 구형의 이리듐 산화물 나노 입자 촉매(500℃)에서 관찰되며 가장 높은 산화 전류에 잘 부합하며, 최적의 표면 활성 부위를 가지는 것을 나타낸다.

[0077] 실험예 8. 촉매에 따른 메탄 산화 반응 생성물 정성·정량 분석

[0078] 액상에서 메탄을 반응시키기 위하여 0.5 M 농도의 Na₂CO₃ 용액에 순도 99.98% 메탄을 1 시간 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 그래파이트 호일(graphite foil)을 연결하였다. 촉매를 물에 분산시켜 카본지 위에 올린 뒤 건조시키고, 바인더를 사용하여 촉매를 고정하여 그래파이트 호일 전극에 촉매를 로딩하였으며, 반응기는 밀폐되어 외부와 단절되어 있다.

[0079] 구형의 이리듐 산화물 나노 입자 촉매(500℃) 및 구형의 이리듐 금속 나노 입자 촉매(800℃)가 각각 1 mg 내지 5 mg 수준으로 로딩된 그래파이트 호일 음전극과 백금판의 양전극으로 전기화학 반응기를 각각 구성하였으며, 해당 반응기에 1.5 V의 일정 전압을 인가하여 전기화학 촉매를 사용한 메탄 직접 전환 반응을 진행하였다. 6 시간 반응 후, 전해질 10 mL를 각각 샘플링하여 기체 크로마토그래피-질량 분석기를 통해 메탄 전환 생성물을 정

성·정량 분석하였다 (도 10a 및 도 10b).

[0080] 구형의 이리듐 산화물 나노 입자 촉매(500℃) 및 구형의 이리듐 금속 나노 입자 촉매(800℃)의 6 시간 메탄 전환 반응 후 GC-MS 분석을 통해 주 생성물이 메탄올임을 확인하였다. 소결 온도에 따른 메탄올 생성속도는, 구형의 이리듐 산화물 나노 입자 촉매(500℃)의 경우에 $2218.1 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ 이고, 구형의 이리듐 금속 나노 입자 촉매(800℃)의 경우에 $1243.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ 로 정량 분석하였다. 해당 결과를 통해, 구형의 이리듐 산화물 나노 입자 촉매(500℃)에서 더 우수한 메탄 전환 성능과 메탄올 생성량을 확인하였다. 또한, 소결 온도별 메탄 전환 생성물의 선택도를 확인한 결과, 6:4 비율에서 구형의 이리듐 산화물 나노 입자 촉매(500℃)의 경우 93%의 메탄올이 생산됨을 확인하였다.

[0081] **실험예 9. 전해질에 따른 메탄 산화 반응 생성물 정성·정량 분석**

[0082] NaOH 용액을 시간에 따라 CO_2 퍼지하여, 변화하는 pH를 통해 NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH로 전해질을 제어할 수 있으며, 각 전해질에 따른 메탄 산화 반응을 확인하였다. 이에 대한 반응식은 $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 을 바탕으로 진행하였다. 제작된 각 전해질에 순도 99.98% 메탄을 1 시간 동안 공급하여 용액을 포화시키고, 반응기의 빈 공간을 메탄으로 가득 채웠다. 그 다음, 반응기의 양쪽에는 음극(cathode)으로 Pt 전극을 연결하고 양극(anode)으로 구형의 이리듐 산화물 나노 입자 촉매(500℃)가 균일하게 1 mg 내지 5 mg 수준으로 로딩된 그래파이트 호일(graphite foil)을 연결하였다. 촉매를 물에 분산시켜 카본지 위에 올린 뒤 건조시키고, 바인더를 사용하여 촉매를 고정하여 그래파이트 호일 전극에 촉매를 로딩하였으며, 반응기는 밀폐되어 외부와 단절되어 있다.

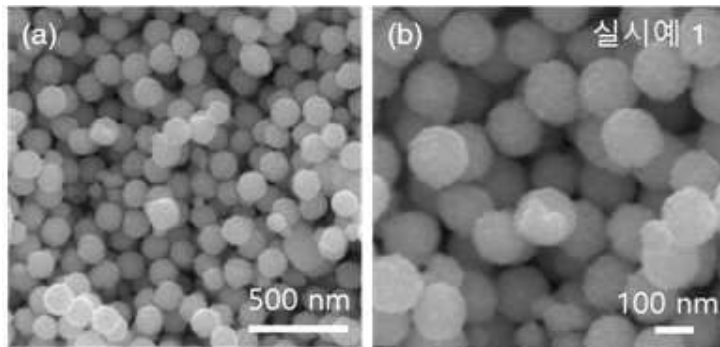
[0083] 구형의 이리듐 산화물 나노 입자 촉매(500℃)의 각 전해질에 따른 6 시간 메탄 전환 반응 후, GC-MS 분석을 통해 주 생성물이 메탄올임을 확인하였으며, 전해질의 종류에 따른 메탄올 생성속도 또한 확인하였다 (도 11a 및 도 11b). NaOH 전해질에서 $541.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$, Na_2CO_3 전해질에서 $2108.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$, 및 NaHCO_3 전해질에서 $213.3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ 의 메탄올 생성속도를 각각 정량 분석했다. 해당 결과를 통해, 구형의 이리듐 산화물 나노 입자 촉매(500℃)를 통해 Na_2CO_3 전해질 조건에서 가장 우수한 메탄 전환 성능과 메탄올 생성량을 확인하였다. 또한, 전해질 조건에 따른 메탄 산화 반응을 통한 메탄올 선택도를 확인한 결과, Na_2CO_3 전해질 조건에서 91%의 메탄올이 생산됨을 확인하였다.

[0085] 진술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

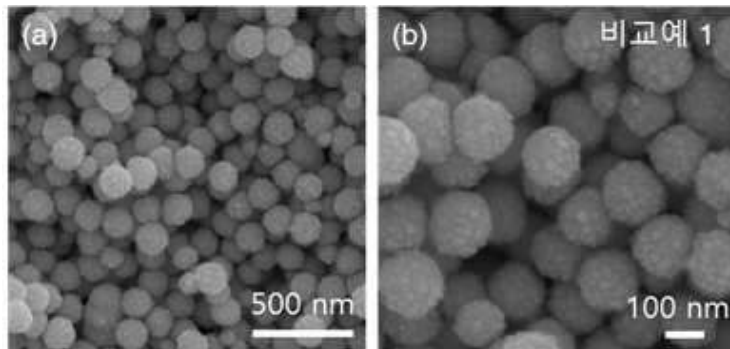
[0086] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

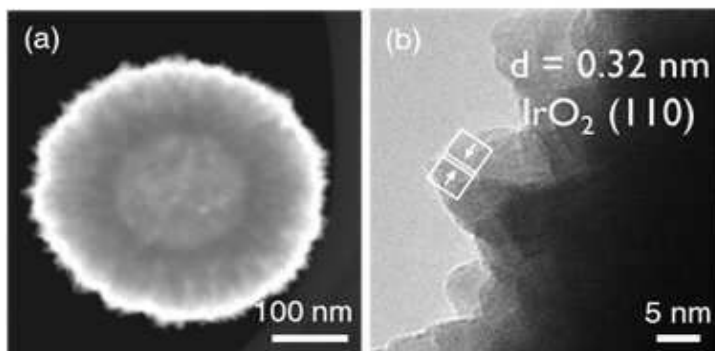
도면1



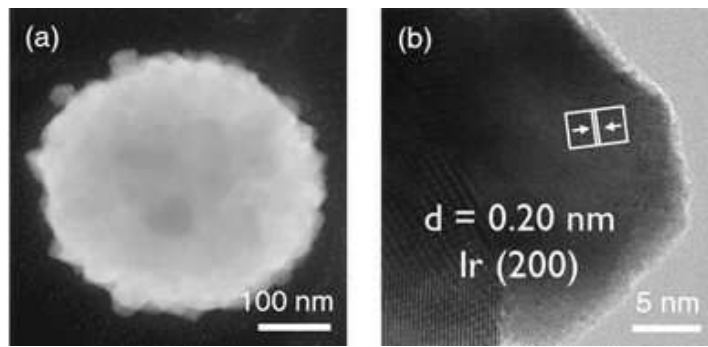
도면2



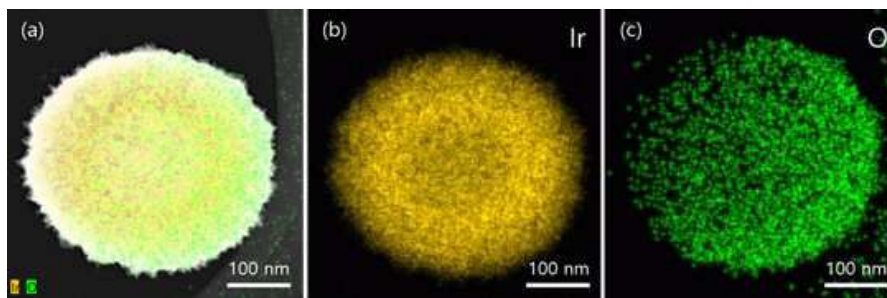
도면3



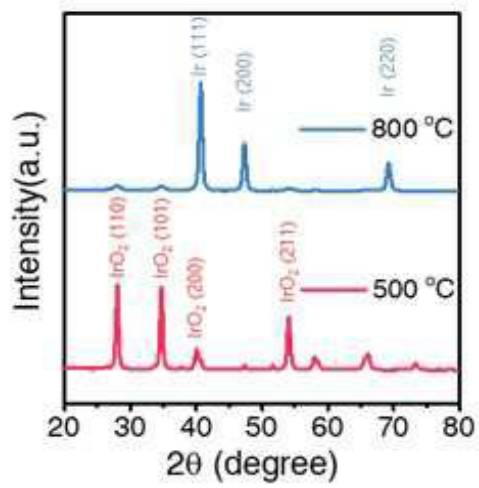
도면4



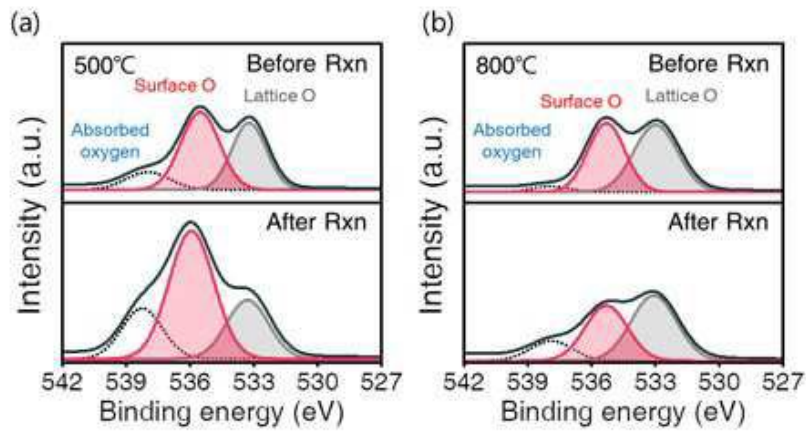
도면5



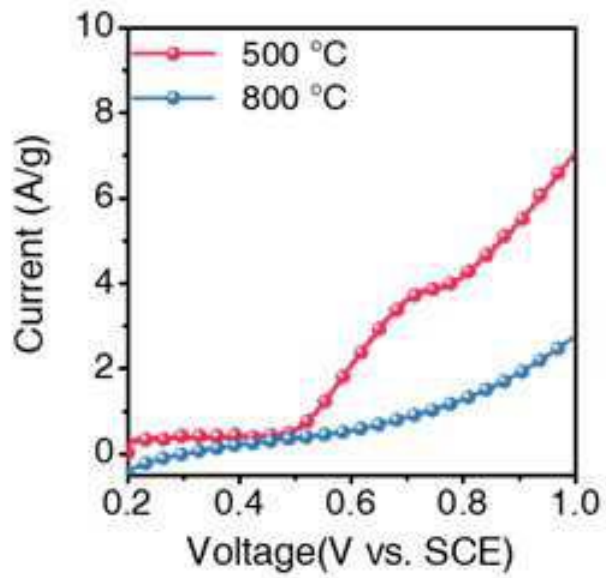
도면6



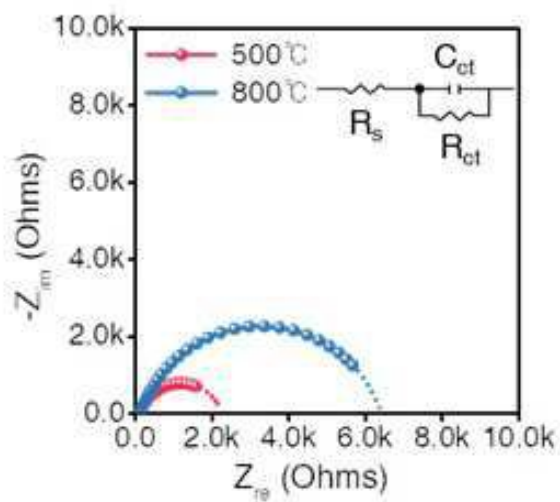
도면7



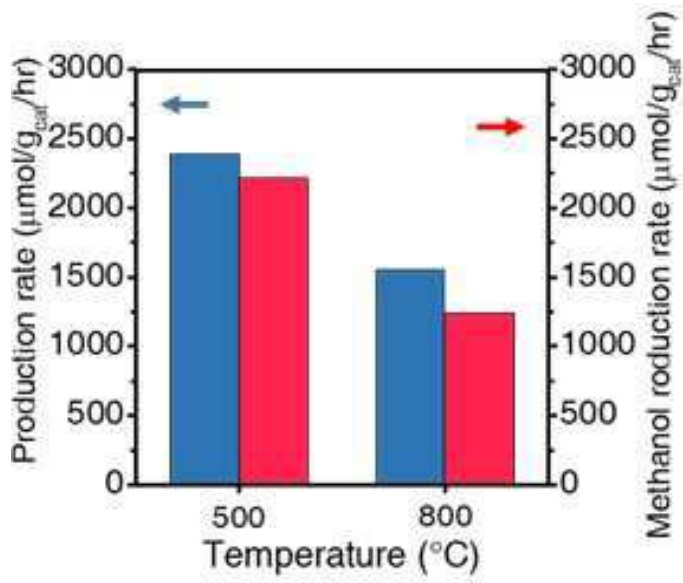
도면8



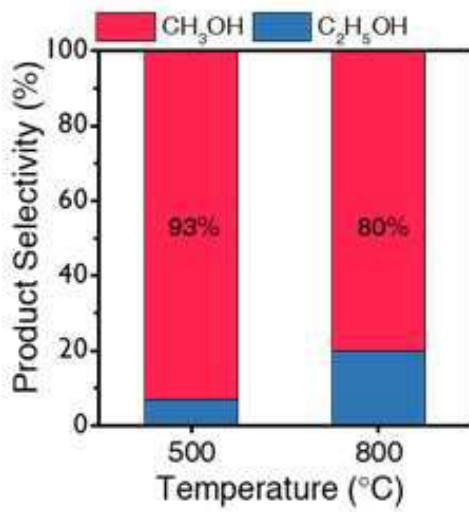
도면9



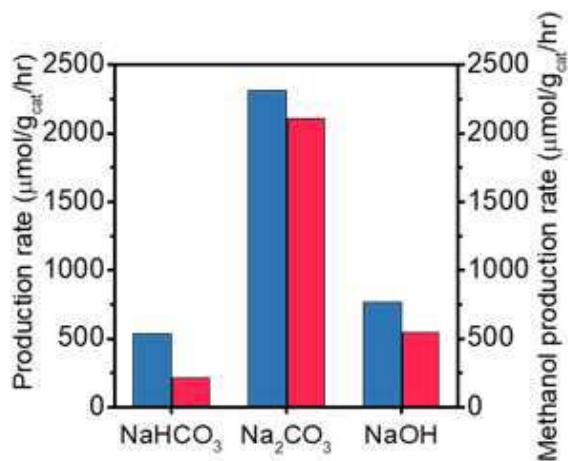
도면10a



도면10b



도면11a



도면11b

