

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0017011  
(43) 공개일자 2022년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/10 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)  
B01D 53/62 (2006.01) B01J 27/057 (2006.01)  
B01J 27/25 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)  
B01J 37/02 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01)  
B01J 37/08 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01)  
C01B 32/50 (2017.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/10 (2013.01)  
B01D 53/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0096553

(22) 출원일자 2020년08월03일

심사청구일자 2020년08월03일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

강용태

서울특별시 서초구 서운로 221, 101동 1004호 (래미안서초스위트아파트)

정한솔

경기도 하남시 미사강변한강로 290, 304동 2213호(망월동, 미사강변도시씨씨3단지)

(74) 대리인

백두진, 김정연, 권성현, 유광철, 강일신

전체 청구항 수 : 총 13 항

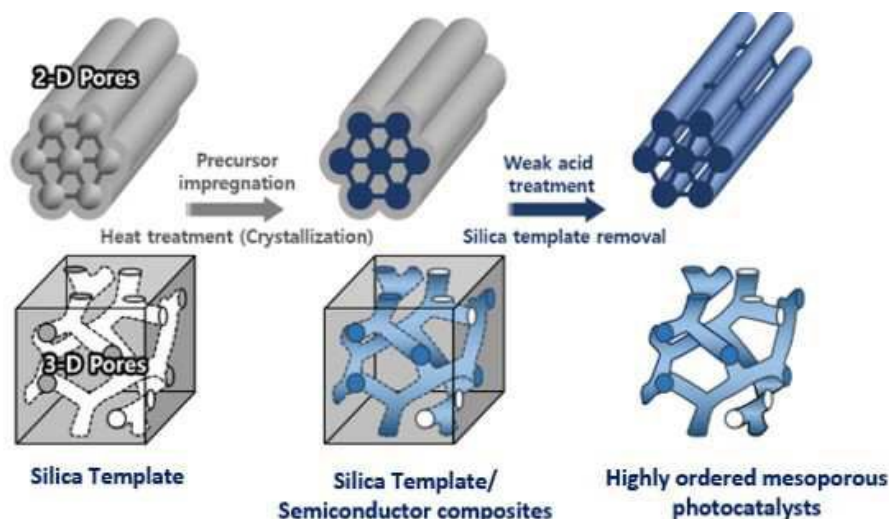
(54) 발명의 명칭 이산화탄소 전환용 삼원 구조체 및 이의 제조 방법

## (57) 요약

본 발명의 따른 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조 방법은 화학식 (1) 또는 화학식 (2)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체의 제조 방법으로,  $X_xY_{1-x}Z$  (1) [상기 식에서, X, Y 및 Z는 서로 상이하고; X 및 Y는 2족 금속 원소인 Cd 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택되고; Z는 6족 비금속 원소인 S, Se으로 이루어진 군으

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



로부터 선택되고;  $0 < x < 1$ 다.]  $XY_xZ_{1-x}$  (2) [상기 식에서, X, Y 및 Z는 서로 상이하고; X는 2족 금속 원소인 Cd 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택되고; Y 및 Z는 6족 비금속 원소인 S, Se으로 이루어진 군으로부터 선택되고;  $0 < x < 1$ 다.] 메조 다공성 주형을 제조하는 제1 단계; X를 위한 하나 이상의 전구체 화합물, Y를 위한 하나 이상의 전구체 화합물, Z를 위한 하나 이상의 전구체 화합물 및 하나 이상의 용매를 함유하는 전구체 혼합 용액을 제조하는 제2 단계; 상기 전구체 혼합용액을 상기 메조 다공성 주형의 기공에 함침시키는 제3 단계; 상기 제3 단계에서 수득된 함침체를 열처리하는 제4 단계; 상기 제4 단계의 열처리된 함침체를 환원처리하는 제5 단계; 상기 제5 단계의 환원처리된 함침체를 에칭하여 상기 메조 다공성 주형을 제거하는 제6 단계; 및 제6 단계에서 수득된 삼원 구조체를 건조처리하는 제7 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

**B01D 53/62** (2013.01)  
**B01J 27/0573** (2013.01)  
**B01J 27/25** (2013.01)  
**B01J 35/004** (2013.01)  
**B01J 37/0201** (2013.01)  
**B01J 37/04** (2013.01)  
**B01J 37/08** (2013.01)  
**B01J 37/16** (2013.01)  
**C01B 32/50** (2017.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                         |
|-------------|-----------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711094910                              |
| 과제번호        | 2019R1A2B5B03069991                     |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                               |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                                  |
| 연구사업명       | 개인기초연구(과기정통부)(R&D)                      |
| 연구과제명       | 나노에멀전 흡수제를 이용한 CO2 흡수/재생 성능 촉진 및 연료화 기술 |
| 기 여 율       | 1/1                                     |
| 과제수행기관명     | 고려대학교 산학협력단                             |
| 연구기간        | 2019.06.01 ~ 2022.02.28                 |

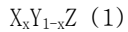
---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 (1) 또는 화학식 (2)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체의 제조 방법으로,



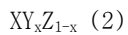
[상기 식에서,

X, Y 및 Z는 서로 상이하고;

X 및 Y는 2족 금속 원소인 Cd 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

Z는 6족 비금속 원소인 S, Se으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

$0 < x < 1$ 다.]



[상기 식에서,

X, Y 및 Z는 서로 상이하고;

X는 2족 금속 원소인 Cd 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

Y 및 Z는 6족 비금속 원소인 S, Se으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

$0 < x < 1$ 다.]

메조 다공성 주형을 제조하는 제1 단계;

X를 위한 하나 이상의 전구체 화합물, Y를 위한 하나 이상의 전구체 화합물, Z를 위한 하나 이상의 전구체 화합물 및 하나 이상의 용매를 함유하는 전구체 혼합용액을 제조하는 제2 단계;

상기 전구체 혼합용액을 상기 메조 다공성 주형의 기공에 함침시키는 제3 단계;

상기 제3 단계에서 수득된 함침체를 열처리하는 제4 단계;

상기 제4 단계의 열처리된 함침체를 환원처리하는 제5 단계;

상기 제5 단계의 환원처리된 함침체를 에칭하여 상기 메조 다공성 주형을 제거하는 제6 단계; 및

제6 단계에서 수득된 삼원 구조체를 건조처리하는 제7 단계를 포함하는 삼원 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 제3 단계는,

단히계 또는 열린계에서 60 내지 140℃의 온도로 건조하는 단계를 더 포함하는 삼원 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 제4 단계는,

단히계에서 150 내지 250℃의 열처리온도로 수행되는 삼원 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 제5 단계는,

수소 분위기에서 400 내지 600℃의 온도로 수행되는 삼원 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 제7 단계의 건조처리는 단히계에서 80 내지 120℃의 온도로 수행되는 삼원 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 제2 단계에서,

상기 화학식 (1)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체를 제조하는 경우, 상기 전구체 혼합용액은 2족 금속 원소인 X를 위한 전구체 화합물, 2족 금속 원소인 Y를 위한 전구체 화합물 및 6족 비금속 원소인 Z를 위한 전구체 화합물을 포함하고,

상기 화학식 (2)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체를 제조하는 경우, 상기 전구체 혼합용액은 2족 금속 원소인 X를 위한 전구체 화합물, 6족 비금속 원소인 Y를 위한 전구체 화합물 및 6족 비금속 원소인 Z를 위한 전구체 화합물을 포함하는 삼원 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 X, Y 및 Z에 대한 하나 이상의 전구체 화합물은 서로 독립적으로 각각의 원소 X, Y 및 Z의 염, 유기 화합물 또는 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되며,

2족 금속 원소를 위한 하나 이상의 전구체 화합물은 질산아연, 황산아연, 질산카드뮴 및 황산카드뮴으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

6족 비금속 원소를 위한 하나 이상의 전구체 화합물은 싸이오우레아, 황화수소, 이산화 셀레늄 및 삼산화 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 삼원 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 8

제1 항에 있어서,

상기 메조 다공성 주형은,

입방형 기공 또는 나노 로드형 기공을 가지며,

실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 티타니아, 지르코니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 삼원 구조체의 제조 방법.

## 청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 삼원계 금속간 화합물은 2족 금속원소를 위한 전구체 화합물과 6족 비금속 원소를 위한 전구체 화합물의 조합에 따라  $Cd_xZn_{1-x}Se$ ,  $Cd_xZn_{1-x}S$ ,  $CdS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xSe_{1-x}$ 으로 이루어진 군으로부터 선택적으로 형성되는 삼원 구조체의 제조 방법.

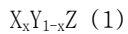
## 청구항 10

제1 항 내지 제9 항 중 어느 한 항에 따라 제조되는 및/또는 제조될 수 있는 삼원 구조체.

## 청구항 11

제10 항에 있어서,

상기 삼원 구조체는 하기 화학식 (1) 또는 화학식 (2)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하고,



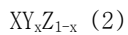
[상기 식에서,

X, Y 및 Z는 서로 상이하고;

X 및 Y는 2족 금속원소인 Cd 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

Z는 6족 비금속원소인 S 및 Se으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

$0 < x < 1$ 다.]



[상기 식에서,

X, Y 및 Z는 서로 상이하고;

X는 2족 금속원소인 Cd 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

Y 및 Z는 6족 비금속원소인 S 및 Se으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

$0 < x < 1$ 다.]

규칙적인 메조기공 구조를 가지는 삼원 구조체.

## 청구항 12

제11 항에 있어서,

상기 삼원계 금속간 화합물의 밴드 갭은 1.8eV 내지 3.2eV인 삼원 구조체.

## 청구항 13

제12 항에 있어서,

상기 삼원계 금속간 화합물은 원소의 종류 및 원소의 조성비에 따라 서로 상이한 밴드 갭을 가지며, 상기 밴드 갭에 따라 메탄가스 및 일산화탄소를 포함하는 이산화탄소 전환 생성물의 발생량이 변화되는 삼원 구조체.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 전환용 삼원 구조체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

- [0002] 대표적인 온실가스인 이산화탄소의 배출량의 지속적인 증가로 인한 지구온난화 문제와 동시에 에너지 가격의 상승으로 인해 전 세계적으로 이산화탄소 저감 및 자원 확보가 주요한 과제로 떠오르고 있다.
- [0003] 일반적인 산업공정에서 배출되는 이산화탄소의 대기 중 농도를 저감하기 위하여 지하에 매립하거나 저장하는 기술에 대한 연구가 진행되어 왔으나, 최근에는 이산화탄소를 변환하여 부가가치가 높은 탄화수소 자원을 확보하는 기술이 각광받고 있는 추세이다.
- [0004] 이산화탄소 변환 기술은 크게 생물학적 전환과 화학적 전환으로 분류될 수 있으며, 화학적 전환은 열촉매화학적, 광화학적, 광전기화학적 전환 등을 포함한다.
- [0005] 일반적으로 금속 또는 금속 산화물 촉매를 이용한 열촉매화학적 전환법은 타 기술에 비해 높은 이산화탄소 전환율을 보이나 고압 및 고온의 환경을 필요로하며 승온 과정에서 추가적인 이산화탄소 발생을 초래한다.
- [0006] 또한, 광전기화학적 전환법은 광에너지와 전기에너지를 동시에 가해 주어 이산화탄소를 유용한 에너지 연료로 전환시킬 수 있으며, 생물학적 전환법에 비해 상대적으로 높은 이산화탄소 전환율을 가지나, 상용화를 위한 촉매의 대량생산이 어렵고 이산화탄소를 제거하기 위해 또 다른 추가적인 에너지를 투입해야 하는 한계를 가진다.
- [0007] 더하여, 생물학적 전환법은 미세 조류 또는 호기성/혐기성 미생물을 이용하는 것으로 다량의 전환 생물체를 기르는데 많은 시간이 허비되며 효율이 낮은 한계를 지니고 있다.
- [0008] 즉, 기존의 전환법은 이산화탄소를 포집하고 유용한 원료로 전환함에 있어 추가적인 에너지가 투입되는 한계를 가지고 있으며, 대형 배출원뿐만 아니라 일반 가정에서도 이산화탄소를 상온에서 전환시키기 어려운 문제점이 있다.
- [0009] 이에 반해, 태양에너지를 이용해 광합성 과정을 응용한 광화학적 전환법은 무한한 청정에너지인 태양광과 물만을 사용하여 이산화탄소를 유용한 원료로 전환시킬 수 있는 점에서 현재 이상적인 환경친화 신재생에너지 활용 시스템으로 평가받고 있다.
- [0010] 상기한 광화학적 전환법은 일반적으로 나노 기공복제법을 이용하여 제조된 이산화탄소 전환용 구조체를 기반으로 한 광촉매를 사용하는 것으로, 상기 광촉매는 밴드갭 에너지 이상의 에너지를 가지는 빛을 받으면 산화/환원 반응을 통해 이산화탄소를 유용한 원료로 전환시킬 수 있다.
- [0011] 그러나, 이러한 광촉매는 다음과 같은 문제점이 있다.
- [0012] 종래의 광촉매는 이산화티타늄, 이산화주석과 같은 산화성 금속물질을 활용하므로 태양광의 4% 정도를 포함하는 자외선 영역에서만 사용 가능하고, 비표면적, 기공 크기 등의 제어가 어려워 이산화탄소의 선택적 흡착의 한계점이 존재하고, 이산화탄소 광전환율 및 이산화탄소 전환 생성물의 선택을 제어하는 것이 어려우며, 열적 안정성이 낮다는 문제점을 가지고 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 실시예들은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 제안된 것으로서, 높은 비표면적 및 비체적을 가짐과 동시에 메조 기공의 크기가 균일하게 형성되어 이산화탄소를 효율적으로 흡착하고, 가시광선 영역에서의 광활성도를 극대화시킬 수 있는 이산화탄소 전환용 삼원 구조체 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0014] 또한, 다양한 이산화탄소 전환 생성물의 선택도를 쉽게 제어할 수 있는 이산화탄소 전환용 삼원 구조체 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

#### 과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 따른 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조 방법은 화학식 (1) 또는 화학식 (2)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체의 제조 방법으로,  $X_xY_{1-x}Z$  (1) [상기 식에서, X, Y 및 Z는 서로 상이하고; X 및 Y는 2족 금속 원소인 Cd 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택되고; Z는 6족 비금속 원소인 S, Se으로 이루어진 군으로부터 선택되고;  $0 < x < 1$ 다.]  $XY_xZ_{1-x}$  (2) [상기 식에서, X, Y 및 Z는 서로 상이하고; X는 2족 금속 원소인 Cd 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택되고; Y 및 Z는 6족 비금속 원소인 S, Se으로 이루어진 군으로부터 선택되고;  $0 < x < 1$ 다.] 메조 다공성 주형을 제조하는 제1 단계; X를 위한 하나 이상의 전구체 화합물, Y를 위한 하나 이상의 전구체 화합물, Z를 위한 하나 이상의 전구체 화합물 및 하나 이상의 용매를 함유하는 전구체 혼합용액을 제조하는 제2 단계; 상기 전구체 혼합용액을 상기 메조 다공성 주형의 기공에 함침시키는 제3 단계; 상기 제3 단계에서 수득된 함침체를 열처리하는 제4 단계; 상기 제4 단계의 열처리된 함침체를 환원처리하는 제5 단계; 상기 제5 단계의 환원처리된 함침체를 에칭하여 상기 메조 다공성 주형을 제거하는 제6 단계; 및 제6 단계에서 수득된 삼원 구조체를 건조처리하는 제7 단계를 포함한다.
- [0016] 또한, 상기 제3 단계는, 단한계 또는 열린계에서 60 내지 140℃의 온도로 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 또한, 상기 제4 단계는, 단한계에서 150 내지 250℃의 열처리온도로 수행된다.
- [0018] 또한, 상기 제5 단계는, 수소 분위기에서 400 내지 600℃의 온도로 수행될 수 있다.
- [0019] 또한, 상기 제7 단계의 건조처리는 단한계에서 80 내지 120℃의 온도로 수행된다.
- [0020] 또한, 상기 제2 단계에서, 상기 화학식 (1)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체를 제조하는 경우, 상기 전구체 혼합용액은 2족 금속 원소인 X를 위한 전구체 화합물, 2족 금속 원소인 Y를 위한 전구체 화합물 및 6족 비금속 원소인 Z를 위한 전구체 화합물을 포함하고, 상기 화학식 (2)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체를 제조하는 경우, 상기 전구체 혼합용액은 2족 금속 원소인 X를 위한 전구체 화합물, 6족 비금속 원소인 Y를 위한 전구체 화합물 및 6족 비금속 원소인 Z를 위한 전구체 화합물을 포함할 수 있다.
- [0021] 또한, 상기 X, Y 및 Z에 대한 하나 이상의 전구체 화합물은 서로 독립적으로 각각의 원소 X, Y 및 Z의 염, 유기 화합물 또는 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 2족 금속 원소를 위한 하나 이상의 전구체 화합물은 질산아연, 황산아연, 질산카드뮴 및 황산카드뮴으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 6족 비금속 원소를 위한 하나 이상의 전구체 화합물은 싸이오우레아, 황화수소, 이산화 셀레늄 및 삼산화 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0022] 또한, 상기 메조 다공성 주형은, 입방형 기공 또는 나노 로드형 기공을 가지며, 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 티타니아, 지르코니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 삼원계 금속간 화합물은 2족 금속원소를 위한 전구체 화합물과 6족 비금속 원소를 위한 전구체 화합물의 조합에 따라  $Cd_xZn_{1-x}Se$ ,  $Cd_xZn_{1-x}S$ ,  $CdS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xSe_{1-x}$ 으로 이루어진 군으로부터 선택적으로 형성된다.

### 발명의 효과

- [0024] 본 발명의 실시예들에 따른 이산화탄소 전환용 삼원 구조체 및 이의 제조 방법은 높은 비표면적 및 비체적을 가짐과 동시에 메조 기공의 크기가 균일하게 형성되어 이산화탄소를 효율적으로 흡착하고, 가시광선 영역에서의 광활성도를 극대화시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0025] 또한, 다양한 이산화탄소 전환 생성물의 선택도를 쉽게 제어할 수 있는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조 공정을 간략하게 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조 방법의 흐름도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 입방형 기공과 나노 로드형 기공을 가진 메조 다공성 주형의 저각 XRD 분석 그래프 및 TEM 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 삼원 구조체의 TEM 이미지이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 삼원 구조체의 UV-vis spectra 분석 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 삼원 구조체의 XRD 분석 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들에 대하여 상세히 설명한다.
- [0028] 아울러 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0029] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.
- [0031] 또한, 이하의 도면에서 각 구성은 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이며, 도면 상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는" 는 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0032] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다.
- [0033] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및 /또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0035] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조 공정을 간략하게 나타낸 모식도이며, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조 방법의 흐름도이다.
- [0037] 먼저, 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조 공정은 일반적으로 잘 알려진 나노기공 복제법(Nano-Replication Method)을 기반으로 진행되며, 메조 다공성 실리카를 주형을 이용하여 상기 주형이 가진 기공구조와 동일한 형태의 구조체를 수득할 수 있다.
- [0038] 구체적으로, 상기 나노기공 복제법은 메조 다공성 실리카 주형에 금속 및 비금속 원소를 위한 전구체 화합물이 포함된 전구체 혼합용액을 함침시킨 후 건조 열처리하고, 습식-에칭(wet-etching)을 통해 상기 메조 다공성 실리카 주형을 제거하는 공정을 포함한다.
- [0039] 여기서, 상기 메조 다공성 실리카 주형은 다양한 분위기에서 건조되거나 열처리되는 합성과정을 거치므로, 실리카 주형이 가지는 기공의 구조의 형태가 안정적으로 유지되도록 하드(hard)한 특성을 가지는 것이 바람직하다.
- [0040] 또한, 광촉매로 사용될 수 있는 수득된 구조체는 높은 비표면적과 높은 비체적을 가져 벌크 물질보다 노출된 활성점이 많고, 이산화탄소 전환 생성물의 확산이 용이한 장점을 가진다.
- [0041] 더하여, 수득된 구조체는 이산화탄소를 선택적으로 흡착하고 전하운반체들의 양자역학적인 거동을 통해 증가된 밴드갭 에너지를 가지므로 가시광선 영역에서의 광촉매 반응에 필요한 산화, 환원력을 증대시킬 수 있으며, 10 nm 이하의 메조 기공이 일정하게 배열되어 있는 특징을 가진다.
- [0042] 또한, 수득된 구조체는 2족 금속원소 및 6족 비금속원소로 이루어진 삼원계 금속간 화합물을 포함하며, 상기 2족 금속원소 및 6족 비금속원소의 종류 및 조성비 변화시켜 광학적 특성을 조절할 수 있다.
- [0043] 즉, 광전환 반응을 통해 전환되는 이산화탄소 전환 생성물 중 특정한 생성물이 선택적으로 더 생성되거나 덜 생성되도록 제어할 수 있다.
- [0044] 더 구체적으로, 상기한 삼원계 금속간 화합물은 2족 금속원소 2개와 6족 비금속원소 1개가 결합되거나 2족 금속원소 1개와 6족 비금속원소 2개가 결합되어 있는 물질이며, 각각의 금속원소 및 비금속원소는 전구체 화합물을 통해 환원될 수 있다.
- [0045] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조 방법은 하기 화

화식 (1) 또는 화학식 (2)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체의 제조 방법에 관한 것이다.

- [0046]  $X_xY_{1-x}Z$  (1)
- [0047] [상기 식에서 X, Y 및 Z는 서로 상이하고, X 및 Y는 2족 금속 원소인 Cd 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Z는 6족 비금속 원소인 S, Se, Te으로 이루어진 군으로부터 선택되고,  $0 < x < 1$ 이다.]
- [0048]  $XY_xZ_{1-x}$  (2)
- [0049] [상기 식에서 X, Y 및 Z는 서로 상이하고, X는 2족 금속 원소인 Cd 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Y 및 Z는 6족 비금속 원소인 S, Se, Te으로 이루어진 군으로부터 선택되고,  $0 < x < 1$ 이다.]
- [0050] 구체적으로, 본 발명의 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조 방법은 메조 다공성 주형을 제조하는 제1 단계(S100), X를 위한 하나 이상의 전구체 화합물, Y를 위한 하나 이상의 전구체 화합물, Z를 위한 하나 이상의 전구체 화합물 및 하나 이상의 용매를 함유하는 전구체 혼합용액을 제조하는 제2 단계(S200), 전구체 혼합용액을 메조 다공성 주형의 기공에 함침시키는 제3 단계(S300), 수득된 함침체를 열처리하는 제4 단계(S400), 열처리된 함침체를 환원처리하는 제5 단계(S500), 환원처리된 함침체를 에칭하여 메조 다공성 주형을 제거하는 제6 단계(S600) 및 수득된 삼원 구조체를 건조처리하는 제7 단계(S700)를 포함한다.
- [0051] 제1 단계(S100)는 본 발명의 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조를 위해, 메조 다공성 주형을 합성한다. 메조 다공성 주형의 제조과정은 합성온도, 계면 활성제의 탄소 사슬 크기, 금속 소스/계면활성제의 몰비 등의 합성 조건을 달리하여 기공의 구조 및 크기와 벽 두께를 조절할 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 제1 단계(S100)의 메조 다공성 주형은 하나 이상의 금속 산화물 및/또는 하나 이상의 준금속(Metalloid) 산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 본 발명의 메조 다공성 주형에 포함되는 하나 이상의 금속 산화물 및/또는 준금속 산화물은 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 티타니아, 지르코니아로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에서 메조 다공성 주형은 실리카로 이루어지는 것이 바람직하며, 상기 메조 다공성 주형의 화학적 및 물리적 특성과 관련하여 어떠한 특별한 제한은 적용되지 않으므로, 열처리 공정에서의 구조안정성을 가지는 것이면 이에 제한되지 않는다.
- [0054] 또한, 메조 다공성 주형은 규칙적인 메조기공을 가질 수 있으며, 상기 메조기공은 구조적인 규칙성을 가지며 균일하게 배열될 수 있다.
- [0055] 구체적으로, 메조 다공성 주형은 입방형 기공 또는 나노 로드형 기공을 가질 수 있으며, 이로써 높은 비표면적 및 비체적을 가진다. 여기서, 입방형 기공 또는 나노 로드형 기공 모두 메조기공이다.
- [0056] 예를 들어, 메조 다공성 주형의 비표면적은 400 내지 700  $m^2/g$ 의 범위일수 있으며 메조 다공성 주형의 비체적은 0.5 내지 0.8  $cm^3/g$ 의 범위인 것이 바람직하다.
- [0057] 또한, 메조 다공성 주형은 계면활성제로 삼중블록 공중합체(Triblock copolymer, P123, EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>)와 노말-부탄올(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH) 및 금속 소스를 이용하여 제조할 수 있다.
- [0058] 제2 단계(S200)는 2족 금속원소 및 6족 비금속 원소를 위한 전구체 혼합용액을 제조하는 단계이다.
- [0059] 제2 단계(200)는 상기 화학식 (1)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체를 제조하기 위해, X를 위한 하나 이상의 전구체 화합물의 원소 X와 관련하여, 상기 원소는 2족 금속원소인 Cd 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명에 따르면, 화학식 (1)의 X는 Cd인 것이 바람직하다.
- [0060] 더하여, 상기 화학식 (1)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체를 제조하기 위해, Y를 위한 하나 이상의 전구체 화합물의 원소 Y와 관련하여, 상기 원소는 2족 금속원소인 Cd 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명에 따르면, 화학식 (1)의 Y는 Zn인 것이 바람직하다.
- [0061] 더하여, 상기 화학식 (1)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체를 제조하기 위해, Z를 위한 하나 이상의 전구체 화합물의 원소 Z와 관련하여, 상기 원소는 6족 비금속원소인 S, Se 및 Te으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명에 따르면, 화학식 (1)의 Z는 Se인 것이 바람직하다.
- [0062] X, Y 및 Z 각각에 대해 각각 사용되는 하나 이상의 전구체 화합물에 관하여, 화학식 (1)의 삼원계 금속간 화합

물의 유형은 특별한 제한이 적용되지 않는다. 예를 들어, 상기 X, Y 및 Z에 대한 하나 이상의 전구체 화합물은 서로 독립적으로 각각의 원소 X, Y 및 Z의 염, 유기 화합물 또는 산화물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0063] 이에 따라, 화학식 (1)의 X를 위한 하나 이상의 전구체 화합물과 관련하여, 이들은 X의 질산염, 황산염으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 마찬가지로, 화학식 (1)의 Y를 위한 하나 이상의 전구체 화합물과 관련하여, 이들은 Y의 질산염, 황산염으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0064] 즉, 2족 금속 원소를 위한 하나 이상의 전구체 화합물은 질산아연, 황산아연, 질산카드뮴 및 황산카드뮴으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0065] 또한, 화학식 (1)의 Z를 위한 하나 이상의 전구체 화합물과 관련하여, 이들은 Z의 유기 화합물 또는 산화물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 예를 들어, 6족 비금속 원소를 위한 하나 이상의 전구체 화합물은 싸이오우레아, 황화수소, 이산화 셀레늄 및 삼산화 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0066] 제2 단계(S200)는 상기 화학식 (2)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체를 제조하기 위해, X를 위한 하나 이상의 전구체 화합물의 원소 X와 관련하여, 상기 원소는 2족 금속원소인 Cd 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0067] 더하여, 상기 화학식 (2)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체를 제조하기 위해, Y를 위한 하나 이상의 전구체 화합물의 원소 Y와 관련하여, 상기 원소는 6족 비금속원소인 S, Se 및 Te으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 마찬가지로, 화학식 (2)의 Z를 위한 하나 이상의 전구체 화합물의 원소 Z와 관련하여, 상기 원소는 6족 비금속원소인 S, Se 및 Te으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0068] X, Y 및 Z 각각에 대해 각각 사용되는 하나 이상의 전구체 화합물에 관하여, 화학식 (2)의 삼원계 금속간 화합물의 유형은 특별한 제한이 적용되지 않는다. 예를 들어, 상기 X, Y 및 Z에 대한 하나 이상의 전구체 화합물은 서로 독립적으로 각각의 원소 X, Y 및 Z의 염, 유기 화합물 또는 산화물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0069] 이에 따라, 화학식 (2)의 X를 위한 하나 이상의 전구체 화합물과 관련하여, 이들은 X의 질산염, 황산염으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0070] 또한, 화학식 (2)의 Y 및 Z를 위한 하나 이상의 전구체 화합물과 관련하여, 이들은 Y 및 Z의 유기 화합물 또는 산화물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 예를 들어, 6족 비금속 원소인 S를 위한 하나 이상의 전구체 화합물은 싸이오우레아 및 황화수소로 이루어진 군으로부터 선택되고, 6족 비금속 원소인 Se를 위한 하나 이상의 전구체 화합물은 이산화 셀레늄 및 삼산화 셀레늄으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0071] 이로써, 본 발명의 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조 방법은 상기 화학식 (1) 및 상기 화학식 (2)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체를 제조할 수 있는 것이며, 만약, 상기 화학식 (1)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체를 제조하는 경우, 상기 전구체 혼합용액은 2족 금속 원소인 X를 위한 전구체 화합물, 2족 금속 원소인 Y를 위한 전구체 화합물 및 6족 비금속 원소인 Z를 위한 전구체 화합물을 포함하고, 상기 화학식 (2)의 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체를 제조하는 경우, 상기 전구체 혼합용액은 2족 금속 원소인 X를 위한 전구체 화합물, 6족 비금속 원소인 Y를 위한 전구체 화합물 및 6족 비금속 원소인 Z를 위한 전구체 화합물을 포함할 수 있다.

[0072] 또한, 상기 제2 단계에서 제공되는 용매는 X, Y 및/또는 Z의 하나 이상의 전구체 화합물의 일부, 바람직하게 전부가 용해될 수 있다면, 용매에 대한 특별한 제한은 없다. 본 발명의 따르면, 상기 제2 단계에서 제공되는 하나 이상의 용매는 물, 메탄올, 에탄올 및 이들 중 2 종 또는 3 종의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0073] 제3 단계(S300)는 상기 제2 단계(S200)에서 제조된 전구체 혼합용액을 상기 제1 단계(S200)에서 제조된 메조 다공성 주형의 기공에 함침시키는 단계이다.

[0074] 상기 전구체 혼합용액의 함침은 액상 또는 기상으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 메조 다공성 주형에 상기 전구체 혼합용액을 액상으로 첨가하거나 진공 중 고체 물질을 가열하여 기상으로 주형의 메조기공에 주입시킬 수 있다.

[0075] 본 발명의 따르면, 제3 단계(S300)의 함침처리는 건조 함침(Incipient-Wetness)법을 사용하는 것이 바람직하며,

상기 건조 함침법을 통해 모세관 효과를 이용하여 메조 다공성 주형의 기공에 전구체 혼합용액을 균일하게 함침시켜 함침체를 수득할 수 있다.

- [0076] 더하여, 제3 단계(S300)는 닫힌계 또는 열린계에서 60 내지 140℃의 온도로 건조하는 단계를 더 포함한다.
- [0077] 상기한 건조처리는 전구체 혼합용액이 함침된 메조 다공성 주형을 열처리하기 전에 대기시간 및 이동시간이 발생하여 함침된 전구체 혼합용액이 외부로 빠져나오는 문제점을 해결하고, 불순물의 혼합되는 것을 방지할 수 있다.
- [0078] 제4 단계(S400)은 상기 제3 단계(S300)에서 수득된 함침체를 열처리하는 단계로 닫힌계에서 150 내지 250℃의 열처리온도로 수행되는 것이 바람직하다.
- [0079] 상기한 열처리는 수득된 함침체 내부의 전구체 혼합용액을 경화시킬 수 있으며, 이로써 이후 수행될 환원처리시 발생할 수 있는 열충격에 대한 저항성을 향상시킬 수 있다.
- [0080] 제5 단계(S500)는 상기 제4 단계(S400)에서 열처리된 함침체를 가열하여 상기 열처리된 함침체 내부의 2족 금속 원소를 위한 전구체 화합물 및 6족 비금속원소를 위한 전구체 화합물을 환원시키는 단계이다.
- [0081] 구체적으로, 상기 제5 단계(S500)는 수소 분위기에서 400 내지 600℃의 온도로 수행되는 것이 바람직하며, 상기한 온도조건은 전구체 화합물들의 조합에 따라 달라질 수 있다.
- [0082] 더하여, 제5 단계(S500)의 2족 금속원소를 위한 전구체 화합물 및 6족 비금속 원소를 위한 전구체 화합물은 삼원계 금속간 화합물로 환원될 수 있으며, 상기 삼원계 금속간 화합물은 2족 금속원소를 위한 전구체 화합물과 6족 비금속원소를 위한 전구체 화합물의 조합에 따라  $Cd_xZn_{1-x}Se$ ,  $Cd_xZn_{1-x}S$ ,  $CdS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xSe_{1-x}$ 으로 이루어진 군으로부터 선택적으로 형성될 수 있다.
- [0083] 다음으로, 제6 단계(S600)는 상기 제5 단계(S400)에서 환원처리된 함침체를 에칭하여 메조 다공성 주형을 제거하는 단계이다. 환원처리된 함침체는 강염기성 용액으로 처리하여 메조 다공성 주형을 제거함으로써, 삼원계 금속간 화합물을 포함하는 삼원 구조체가 제조될 수 있다.
- [0084] 더 구체적으로, 환원처리된 함침체를 소정의 강염기성 용액에 넣어 실온에서 10 ~ 12시간동안 교반하게 되면 메조 다공성 주형만을 선택적으로 제거할 수 있다.
- [0085] 이때, 상기 강염기성 용액은 NaOH 수용액 또는 KOH 수용액을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0086] 제7 단계(S700)는 상기 제6 단계(S400)에서 메조 다공성 주형의 제거 후 수득된 삼원 구조체를 건조하는 단계이고, 구체적으로 상기 제7 단계(S700)의 건조처리는 닫힌계에서 80 내지 120℃의 온도로 수행될 수 있다.
- [0087] 상기한 건조처리는 수득된 삼원 구조체의 표면이 산화되는 것을 방지할 수 있으며, 상기 제5 단계(S500)의 환원처리시 발생할 수 있는 열변형에 의한 스트레스를 감소시킬 수 있다.
- [0088] 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 환원용 삼원 구조체의 제조 방법에 따라 제조된 삼원 구조체는 광촉매로 이용되어 이산화탄소를 액상 또는 기상에서 광전환시킬 수 있다. 또한, 상기 광촉매에 대하여 본 발명의 제조 방법에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있으며, 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 삼원 구조체는 높은 비표면적 및 비체적과 메조기공을 가질 수 있다.
- [0089] 이러한, 삼원 구조체는 앞서 설명한 대로, 벌크 물질보다 노출된 활성점이 많고 메조기공을 통한 이산화탄소 전환 생성물의 확산이 용이하다는 장점이 있어, 이를 포함하는 광촉매는 더욱 높은 촉매 활성을 보일 수 있다.
- [0090] 또한, 앞서 설명한 바와 같이, 상기 메조 다공성 주형은 구조적인 규칙성을 가지며 균일하게 배열되는 규칙적인 메조기공을 가지므로, 상기 삼원 구조체도 마찬가지로 규칙적인 메조기공 구조로 형성될 수 있다.
- [0091] 더 구체적으로, 상기 삼원 구조체는 입방형 기공 또는 나노 로드형 기공 구조를 가질 수 있으며,  $Cd_xZn_{1-x}Se$ ,  $Cd_xZn_{1-x}S$ ,  $CdS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xSe_{1-x}$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 삼원계 금속간 화합물을 포함할 수 있다.
- [0092] 더하여, 상기 x는 0.25 내지 0.75의 범위인 것이 바람직하다.
- [0093] 또한, 상기 삼원계 금속간 화합물은 이원계 금속간 화합물에 대비하여 가시광선 영역에서도 광촉매 반응을 일으켜 현저히 큰 광촉매 활성 효과를 구현할 수 있으며, 광촉매 반응을 통해 전환되는 이산화탄소 전환 생성물 중

특정한 생성물이 선택적으로 생성되도록 제어할 수 있다.

[0094] 이러한 효과는 구체적으로, 삼원계 금속간 화합물의 밴드 갭(band gap)을 적절히 제어하여 확보할 수 있고, 보다 구체적으로 상기 삼원계 금속간 화합물을 이루는 원소의 종류, 원소의 조성비를 적절히 제어함으로써 조절할 수 있다.

[0095] 이 때, 상기 삼원계 금속간 화합물의 밴드 갭은 1.8eV 내지 3.2eV일 수 있다.

[0096] 즉, 상기 삼원계 금속간 화합물은 원소의 종류 및 원소의 조성비에 따라 서로 상이한 밴드 갭을 가지며, 상기 밴드 갭에 따라 메탄가스 및 일산화탄소를 포함하는 이산화탄소 전환 생성물의 발생량이 변화될 수 있다.

#### [0098] <실시예 1> 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조(나노 로드형)

[0099] S100단계: 삼중블록 공중합체(Triblock copolymer, P123,  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ) 30g을 2M의 HCl 수용액에 녹인 후 교반하여 혼합용액을 얻었다. 이후, 교반된 혼합용액에 실리카 소스인 테트라에틸오소실리케이트(Tetraethylorthosilicate)를 첨가하였다. 다음으로, 실리카 소스가 첨가된 혼합용액을 40℃에서 24시간 동안 수열처리(hydrothermal Treatment)한 후, 이어서 100℃에서 추가로 24시간 동안 수열처리를 진행하여 수열처리된 혼합용액을 얻었다. 이후, 수열처리된 혼합용액을 여과, 건조하고, 550℃에서 소성하여, P6mm 나노 로드형 메조 다공성 실리카 주형을 제조하였다.

[0100] S200단계: 2족 금속원소인 Cd를 위한 전구체 화합물인 질산카드뮴( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ), 2족 금속원소인 Zn를 위한 전구체 화합물인 질산아연( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ), 6족 비금속원소인 Se를 위한 전구체 화합물인 이산화셀레늄( $\text{SeO}_2$ ) 및 증류수를 혼합하여 전구체 혼합용액을 제조하였다.

[0101] S300단계: S100단계에서 제조된 P6mm 나노 로드형 메조 다공성 실리카 주형의 기공에 S200단계에서 제조된 전구체 혼합용액을 함침시켰다. 이 때, 함침처리하는 건조 함침(Incipient-Wetness)법을 사용하였으며, 함침 후 단힌계에서 100℃의 온도 조건에서 건조하여 함침체를 수득하였다.

[0102] S400단계: S300단계에서 수득된 함침체를 단힌계에서 200℃의 온도로 열처리하였다.

[0103] S500단계: S400단계에서 열처리된 함침체를 수소 분위기, 500℃의 온도 조건에서 환원처리하여 삼원계 금속간 화합물( $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ )을 형성하였다.

[0104] S600단계: S500단계에서 환원처리된 함침체와 강염기성 용액인 NaOH 수용액을 혼합하여 습식-에칭(Wet-Etching)시켜 상기 P6mm 나노 로드형 메조 다공성 주형을 제거함으로써, 삼원계 금속간 화합물( $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ )을 포함하는 삼원 구조체를 수득하였다.

[0105] S700단계: S600단계에서 수득된 삼원 구조체를 단힌계에서 100℃의 온도조건에서 건조처리를 수행하였다.

[0106] 더하여, 2족 금속원소 간의 조성비에 따른 삼원 구조체의 특성을 확인하기 위해, 카드뮴과 아연의 조성비를 변화시켜 샘플 A1 내지 A3를 준비하였다.

[0107] 또한, 샘플 각각에 대해 설명하자면, 샘플 A1은 카드뮴과 아연의 조성비가 0.25:0.75인 삼원계 금속간 화합물( $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Se}$ )를 포함하는 삼원 구조체, 샘플 A2은 카드뮴과 아연의 조성비가 0.5:0.5인 삼원계 금속간 화합물( $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$ )를 포함하는 삼원 구조체, 샘플 A3은 카드뮴과 아연의 조성비가 0.75:0.25인 삼원계 금속간 화합물( $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Se}$ )를 포함하는 삼원 구조체이다.

#### [0109] <실시예 2> 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조(입방형)

[0110] 상기 실시예 1에서, S100단계에서 P6mm 나노 로드형 메조 다공성 실리카 주형을 입방형 메조 다공성 실리카 주형으로 제조하고, S300단계에서 P6mm 나노 로드형 메조 다공성 실리카 주형을 입방형 메조 다공성 실리카 주형으로 대체하여 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 삼원 구조체를 제조하였다.

[0111] 상기 실시예 2에서의 입방형 메조 다공성 실리카 주형을 제조하는 단계는 아래와 같다.

[0112] 먼저, 삼중블록 공중합체(Triblock copolymer, P123,  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ) 30g과 노말-부탄올( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) 30g의 혼합물을 HCl 수용액 59g에 용해시켜 투명한 혼합용액을 제조하였다. 이 후, 제조된 혼합용액을 35℃에서 3시간 동안 교반하여 열적평형상태에 도달하게 한 후, 실리카 소스인 테트라에틸오소실리케이트(Tetraethylorthosilicate)를 넣어 교반하였다. 이후, 교반된 혼합용액을 35℃에서 24시간 동안 추가 교반한 후, 건조 오븐에서 100℃의 온도로 24시간 동안 가열하였다. 다음으로, 얻어진 고체 생성물을 여과, 건조, 세척한 후 에탄올로 재세척하고 550℃의 온도에서 소성하여, 입방형 메조 다공성 실리카 주형을 제조하였다.

[0113] 더하여, 상기 실시예 2의 2족 금속원소 간의 조성비에 따른 삼원 구조체의 특성을 확인하기 위해, 카드뮴과 아연의 조성비를 변화시켜 샘플 B1 내지 B3를 준비하였다.

[0114] 또한, 샘플 각각에 대해 설명하자면, 샘플 B1은 카드뮴과 아연의 조성비가 0.25:0.75인 삼원계 금속간 화합물( $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Se}$ )를 포함하는 삼원 구조체, 샘플 B2은 카드뮴과 아연의 조성비가 0.5:0.5인 삼원계 금속간 화합물( $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$ )를 포함하는 삼원 구조체, 샘플 B3은 카드뮴과 아연의 조성비가 0.75:0.25인 삼원계 금속간 화합물( $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Se}$ )를 포함하는 삼원 구조체이다.

#### [0116] <실험예 1> 메조 기공성 실리카 주형의 기공 구조에 따른 미세조직 특성

[0117] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조 방법에 따라 제조된 메조 기공성 실리카 주형의 기공 구조에 따른 미세조직 특성을 비교하기 위하여, 상기 실시예 1을 통해 제조된 P6mm 나노 로드형 메조 다공성 실리카 주형 및 상기 실시예 2를 통해 제조된 입방형 메조 다공성 실리카 주형을 저각 XRD 및 투과전자현미경(TEM)을 통해 분석하였으며, 이를 도 3에 나타내었다.

[0118] 도 3은 본 발명의 실시예들에 따른 입방형 기공과 나노 로드형 기공을 가진 메조 다공성 주형의 저각 XRD 분석 그래프 및 TEM 이미지이고, 도 3(a)는 입방형 메조 다공성 실리카 주형의 실험 결과이고, 도 3(b)는 P6mm 나노 로드형 메조 다공성 실리카 주형의 실험 결과이다.

[0119] 도 3에 나타난 바와 같이, 입방형 메조 다공성 실리카 주형은 입방형 메조기공을 포함하고 있으며, P6mm 나노 로드형 메조 다공성 실리카 주형은 길게 연장된 나노 로드형 메조기공을 포함하고 있는 것을 확인하였다.

[0120] 또한, 입방형 메조 다공성 실리카 주형 및 P6mm 나노 로드형 메조 다공성 실리카 주형 모두 실리카 피크의 Intensity가 가장 높게 나타났다.

#### [0122] <실험예 2> 기공 구조에 따른 삼원 구조체의 미세조직 특성

[0123] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조 방법에 따라 제조된 삼원 구조체의 미세조직 특성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 실시예 2를 통해 제조된 삼원 구조체를 투과전자현미경(TEM)을 통해 분석하였으며, 이를 도 4에 나타내었다.

[0124] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 삼원 구조체의 TEM 이미지이고, 도 4(a)는 입방형 기공 구조를 가진 삼원 구조체의 대표적인 실험 결과이고, 도 4(b)는 P6mm 나노 로드형 기공 구조를 가진 삼원 구조체의 대표적인 실험 결과이다.

[0125] 도 4에 나타난 바와 같이, 삼원 구조체는 서로 다른 기공 구조를 가진 실리카 주형에 따라 서로 상이한 형태를 보이고 있으며, 메조 기공들이 일정한 배열을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다.

#### [0127] <실험예 3> 삼원 구조체의 흡광도 및 미세조직 특성

[0128] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조 방법에 따라 제조된 삼원 구조체의 흡광도 특성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1의 샘플 A1, 샘플 A2 및 샘플 A3와 실시예 2의 샘플 B1, 샘플 B2 및 샘플 B3를 UV-vis spectra를 통해 분석하였고, 이를 도 5에 나타내었다.

[0129] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 삼원 구조체의 UV-vis spectra 분석 그래프이고, 도 5(a)는 P6mm 나노 로드형 기공 구조를 가진 삼원 구조체의 실험 결과이고, 도 5(b)는 입방형 기공 구조를 가진 삼원 구조체의 실험 결

과이다.

[0130] 도 5에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 샘플 A1, 샘플 A2 및 샘플 A3와 실시예 2의 샘플 B1, 샘플 B2 및 샘플 B3 모두 가시광선 영역(400nm ~ 700nm)에서 광흡수가 일어나는 것을 확인할 수 있다.

[0131] 또한, 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 삼원 구조체의 제조 방법에 따라 제조된 삼원 구조체의 미세조직 특성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1의 샘플 A1, 샘플 A2 및 샘플 A3의 XRD 분석을 수행하였고, 이를 도 6에 나타내었다.

[0132] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 삼원 구조체의 XRD 분석 그래프이다.

[0133] 도 6을 참조하면, 실시예 1의 실시예 1의 샘플 A1, 샘플 A2 및 샘플 A3 모두 높은 결정성을 가지며, JCPDS Card의 기준값과도 일치함을 확인하였다.

[0135] 또한, 실시예 2의 모든 샘플(B1, B2, B3)가 가지는 물성치들은 하기 표 1에 요약하였다.

[0136] 하기 표 1은 Cd와 Zn의 조성비를 변경하고, Se를 조합한 실시예 2의 입방형 기공 구조를 가진 삼원 구조체의 물성치와 이를 이용한 이산화탄소 전환 실험의 결과값이다.

[0137] 이산화탄소 전환 실험은 FID-TCD가 탑재된 가스크로마토그래피를 이용하되, 슬러리형 반응조에서 3시간동안 IR-cut off filter(>420 nm)를 장착한 인공광원을 활용하여, 가시광선 영역대에서 광반응 시켜 수행되었다.

[0138] 이 때, 이산화탄소 전환 실험으로부터 생성된 이산화탄소 전환 생성물 중 CO 및 CH<sub>4</sub>의 발생량을 측정하였다.

표 1

| 실시예 2       | $S_{BET}$<br>$/m^2 g^{-1}$ | $V_{tot}$<br>$/cm^3 g^{-1}$ | $D_p$<br>$/nm$ | $E_g$<br>$/eV$ | CH <sub>4</sub> yield<br>rate/ $\mu \cdot cat^{-1} h^{-1}$ | CO yield rate/ $\mu \cdot cat^{-1} h^{-1}$ |
|-------------|----------------------------|-----------------------------|----------------|----------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| (a) B3      | 165.245                    | 0.235                       | 5.822          | 2.04           | 0.406                                                      | 5.233                                      |
| (b) B2      | 167.844                    | 0.232                       | 6.363          | 2.10           | 0.412                                                      | 5.745                                      |
| (c) B1      | 168.659                    | 0.235                       | 6.517          | 2.25           | 0.419                                                      | 4.167                                      |
| 비교예(이산화티타늄) | -                          | -                           | -              | -              | 0.159                                                      | 0.531                                      |

[0142] 표 1에 도시한 바와 같이, 실시예 2의 샘플 B1, B2, B3는 모두  $100 m^2/g$  이상의 높은 비표면적과  $0.2 cm^3/g$  이상의 높은 비체적을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0143] 또한, 전구체별 질량 조성비의 변화를 통해, 생성된 각각의 물질의 광학적 특성을 조절할 수 있어, 광전환 반응을 통해 전환되는 생성물(C1 product- CH<sub>4</sub>, CO)의 선택도를 조절할 수 있는 것을 확인할 수 있다.

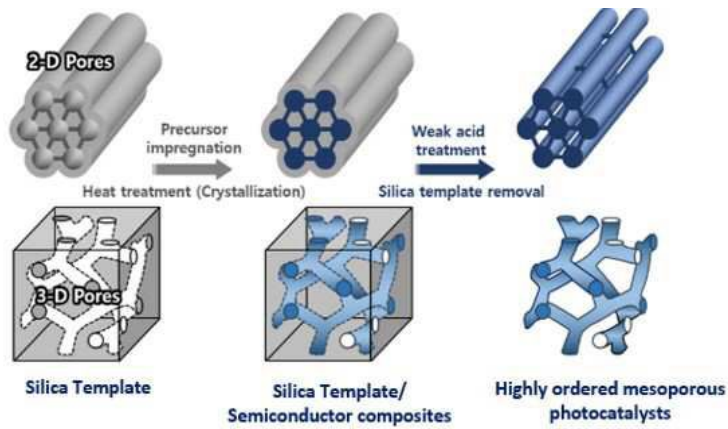
[0144] 더하여, 종래의 광촉매로 주로 사용되는 이산화티타늄(P25, 비교예)에 비해 약 10배에 달하는 높은 광전환율을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0145] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다.

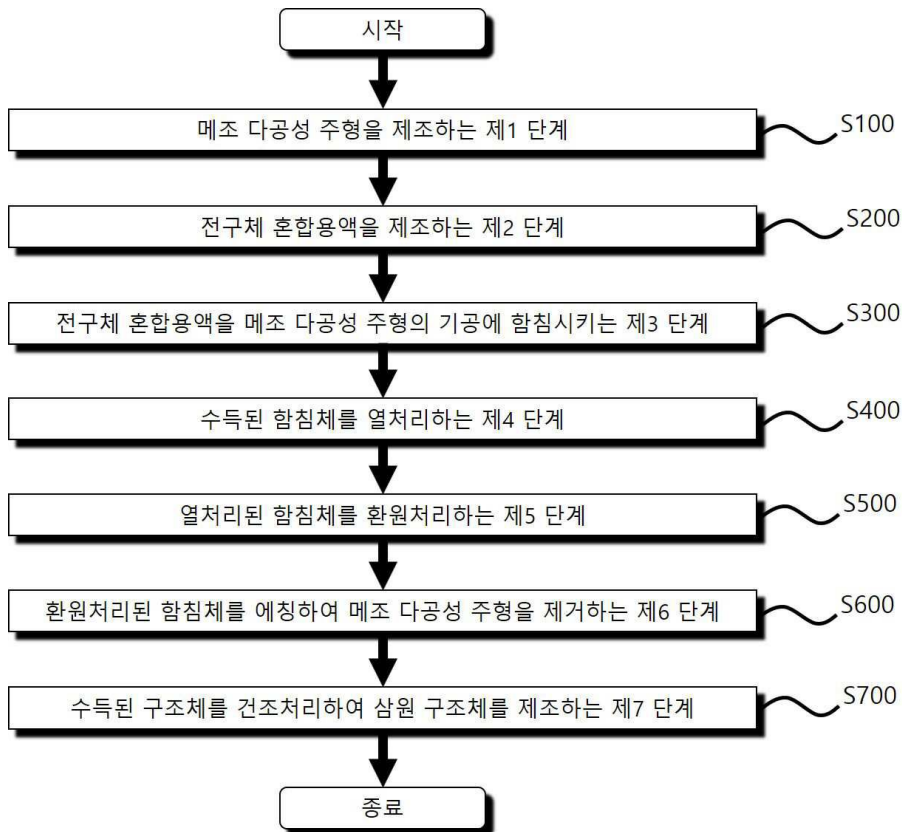
[0146] 또한, 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당 업계의 기술 또는 지식의 범위 내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시 예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

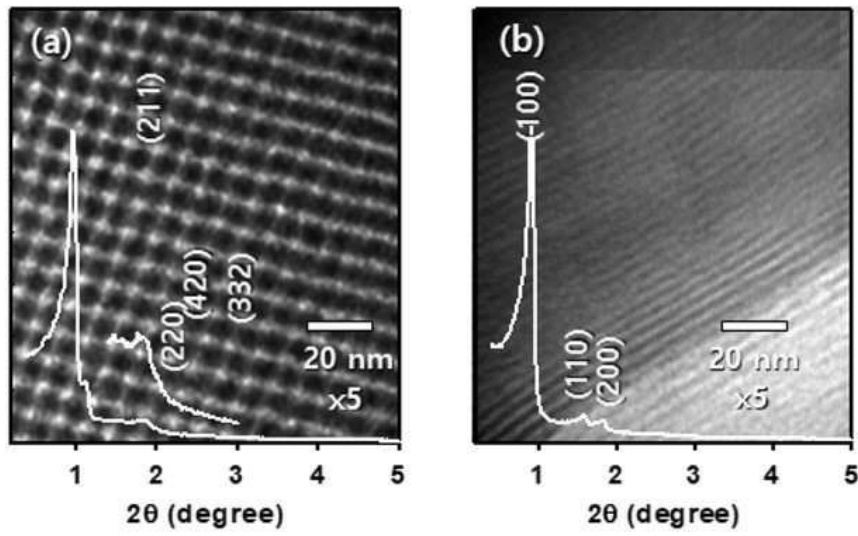
도면1



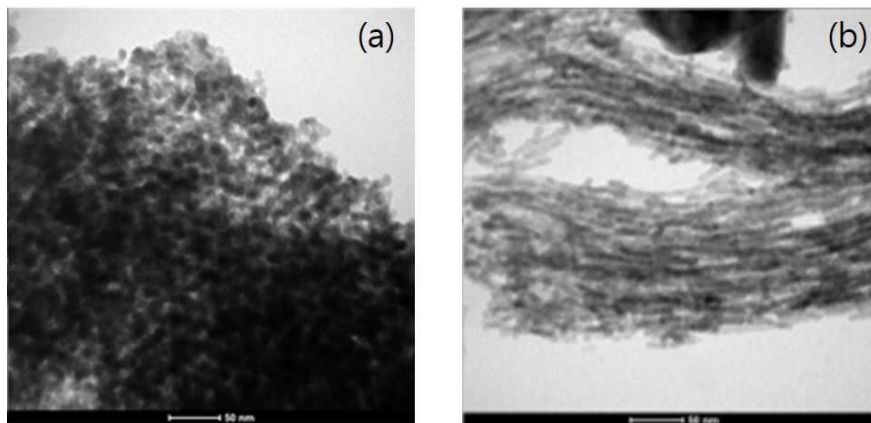
도면2



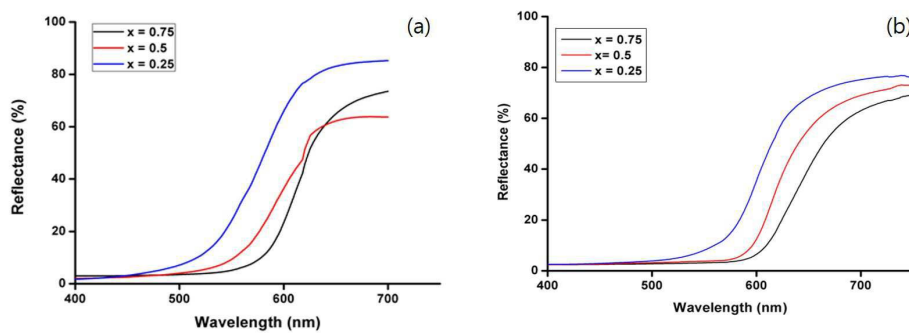
도면3



도면4



도면5



도면6

