(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0028949
(43) 공개일자 2022년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/18 (2015.01) *B01J 21/18* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/34* (2006.01)
C25B 1/04 (2022.01) *C25B 3/25* (2021.01)
H01M 4/90 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/188 (2013.01)
B01J 21/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0110606
(22) 출원일자 2020년08월31일
심사청구일자 2020년08월31일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
권태혁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
김현탁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
오위환, 나성곤, 정기택

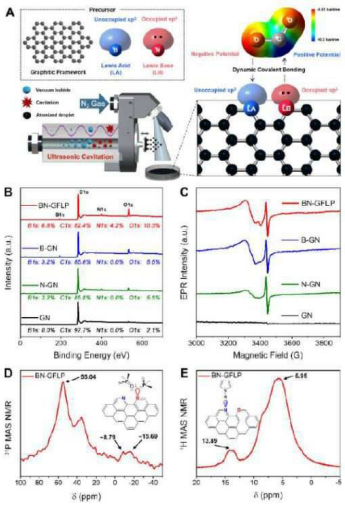
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(GFLP)을 이용한 이산화탄소 환원용 촉매제 및 이를 이용한 해수 내 이산화탄소 환원 배터리 시스템**

(57) 요 약

본 발명은 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍 촉매를 이용한 해수 내 이산화탄소 환원 배터리 시스템에 관한 것으로, 보다 상세하게는 해수 내 용존 이산화탄소를 에탄올, 프로판올 등의 다중탄소화합물로 환원하고, pH가 높아져 해수 산성화를 방지할 수 있는 배터리 시스템에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 37/0215 (2013.01)
B01J 37/343 (2013.01)
C25B 11/043 (2022.01)
C25B 3/25 (2022.01)
H01M 4/9041 (2013.01)
(72) 발명자
강석주
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
박재현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

명 세 서

청구범위

청구항 1

루이스 산 및 염기 성분이 서로 쌍을 이루어 분자 내에 도입된 탄소나노물질로 구성되는 음극;

금속으로 구성되는 양극; 및

해수 전해질;을 포함하되,

상기 해수에 용해된 이산화탄소가 상기 음극의 탄소나노물질의 루이스 산 및 염기 성분과 반응하고,

상기 이산화탄소의 산소가 루이스 산에, 탄소가 루이스 염기에 각각 동적 공유결합을 형성하여 다중 활성 사이트를 확보하면서 발열반응을 통해 환원되는 것을 특징으로 하는, 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(GFLP) 촉매를 이용한 해수 내 이산화탄소 환원 배터리 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 루이스 산 성분은 붕소, 주석, 아연, 구리, 비스무스, 몰리브덴, 텅스텐 및 바나듐으로 구성된 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는, 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(GFLP) 촉매를 이용한 해수 내 이산화탄소 환원 배터리 시스템.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 루이스 염기 성분은 질소, 산소, 황, 인, 셀레늄, 텔루륨, 비소 및 안티모니로 구성된 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는, 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(GFLP) 촉매를 이용한 해수 내 이산화탄소 환원 배터리 시스템.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 탄소나노물질은 그래핀, 환원 그래핀 옥사이드(reduced grapheme oxide, rGO), 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 흑연 또는 활성 탄소인 것을 특징으로 하는, 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(GFLP) 촉매를 이용한 해수 내 이산화탄소 환원 배터리 시스템.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 금속은 나트륨, 리튬, 니켈, 망간 및 상기 금속들의 합금 및 산화물로 구성된 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는, 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(GFLP) 촉매를 이용한 해수 내 이산화탄소 환원 배터리 시스템.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 이산화탄소가 환원되면서 해수의 pH가 높아져 해수의 산성화를 방지하는 것을 특징으로 하는, 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(GFLP) 촉매를 이용한 해수 내 이산화탄소 환원 배터리 시스템.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 이산화탄소가 환원되어 에탄올 및 프로판올로 변환되는 것을 특징으로 하는, 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(GFLP) 촉매를 이용한 해수 내 이산화탄소 환원 배터리 시스템.

청구항 8

이산화탄소 환원용 촉매제에 있어서,

그래핀; 및

상기 그래핀 분자 내에 서로 쌍을 이루어 배치된 루이스 산 및 염기 성분;으로 구성되고,

상기 루이스 산에 이산화탄소의 산소가 공유결합을 형성하고, 상기 루이스 염기에 이산화탄소의 탄소가 공유결합을 형성하도록 하여 상기 이산화탄소가 환원되는 것을 특징으로 하는, 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(GFLP)을 이용한 이산화탄소 환원용 촉매제.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍 촉매를 이용한 해수 내 이산화탄소 환원 배터리 시스템에 관한 것으로, 보다 상세하게는 해수 내 용존 이산화탄소를 에탄올, 프로판올 등의 다중탄소화합물로 환원하고, pH가 높아져 해수 산성화를 방지할 수 있는 배터리 시스템에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 기존 화석연료 기반의 발전 시스템으로 인한 CO_2 배출량의 증가 및 해수 중 용존 CO_2 농도의 증가로 인해 지구온난화와 해수의 산성화가 지속적으로 심화되어 지구 생태계가 위협 받고 있다.

[0003] CO_2의 감축에서 나아가 산업의 원료로 변환하는 전기촉매제에 대한 연구가 1869년부터 이어져오고 있으나, CO_2의 화학적으로 매우 안정한 구조에 의한 전자 및 정공을 기피하는 성질 때문에 화학적인 변환을 위해 높은 에너지가 필요하다.

[0004] 이를 극복하기 위해 정교한 양자계산법과 전기촉매 구조 구현 및 합성법의 진보에 더불어, CO_2 변환의 핵심 반응이 카르복실화라는 것이 밝혀졌으며, 성능이 좋은 금속(Cu, Pt, Au, Ag, Mo, Pd, Co, Pb, Sn, Ce), MOF(Metal-Oranic-Framework), 탄소나노재료 기반의 전기촉매에 대한 연구가 제시되어 왔다.

[0005] 이와 같은 전기촉매는 전자가 결핍된 metal-center 또는 전자가 풍부한 이원자종에 의해 CO_2를 변환시키기 위한 활성 사이트(activation site)를 제공하고 외부 전압을 가해줌에 따라 전기화학적으로 CO_2를 메탄, 메탄올, 포름산, 아세트산 등의 산업 원료로 변환시킬 수 있다.

[0006] 그러나, 대부분 값비싼 희소금속을 사용할 뿐만 아니라, 유기용매, 강산(pH 1), 또는 강염기(pH 14) 기반의 CO_2가 과포화된 전해질 환경에서 높은 외부전압 하에서만 CO_2 환원반응이 가능하기 때문에, 대기 중 CO_2 농도(0.016 mM) 및 해수(pH ~8.2)에서의 CO_2변환을 수행하기에 근본적으로 부적합하다는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1833755호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명에 따른 해수 내 이산화탄소 환원 배터리 시스템은 상기한 문제점을 해결하고자 하는 것으로, 본 발명의 목적은 초음파 스프레이 합성법을 이용하여 그래핀 프레임워크 상에 이종 원소 또는 루이스 산과 염기를 쌍으로 도입함으로써 환원 반응을 위한 활성 사이트가 증가된 촉매를 이용하여 이산화탄소를 효율적으로 환원시킬 수 있는 배터리 시스템을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 한편으로, 본 발명은

[0010] 루이스 산 및 염기 성분이 서로 쌍을 이루어 분자 내에 도입된 탄소나노물질로 구성되는 음극;

[0011] 금속으로 구성되는 양극; 및

[0012] 해수 전해질;을 포함하되,

[0013] 상기 해수에 용해된 이산화탄소가 상기 음극의 탄소나노물질의 루이스 산 및 염기 성분과 반응하고,

[0014] 상기 이산화탄소의 산소가 루이스 산에, 탄소가 루이스 염기에 각각 동적 공유결합을 형성하여 다중 활성 사이트를 확보하면서 발열반응을 통해 환원되는 것을 특징으로 하는, 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(GFLP) 촉매를 이용한 해수 내 이산화탄소 환원 배터리 시스템을 제공한다.

[0016] 다른 한편으로, 본 발명은

[0017] 이산화탄소 환원용 촉매제에 있어서,

[0018] 그래핀; 및

[0019] 상기 그래핀 분자 내에 서로 쌍을 이루어 배치된 루이스 산 및 염기 성분;으로 구성되고,

[0020] 상기 루이스 산에 이산화탄소의 산소가 공유결합을 형성하고, 상기 루이스 염기에 이산화탄소의 탄소가 공유결합을 형성하도록 하여 상기 이산화탄소가 환원되는 것을 특징으로 하는, 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(GFLP)을 이용한 이산화탄소 환원용 촉매제를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 배터리 시스템은, 값비싼 희소금속을 사용하지 않고 종래 촉매들의 내구성의 한계 및 촉매 개질의 한계를 극복한 촉매를 음극으로 사용하여 경제성이 우수할 뿐만 아니라, 해수 내 용존 이산화탄소를 80% 이상의 효율로 에탄올, 프로판올 등의 다중탄소화합물로 변환시킬 수 있다.

[0022] 또한, 상기 배터리 시스템을 이용하여 해수 내 이산화탄소가 환원되면서 pH가 높아져 해수 산성화를 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 BN-GFLP 구조의 초음파 스프레이 합성법 및 특성을 나타낸 것이다((A) BN-GFLP 합성 및 BN-GFLP와 CO_2 사이의 분자 상호 작용을 위한 USC 공정의 개략도. (B) 측량 XPS 스캔(C1s로 정규화됨) 및 (C) 10K에서 GN, N-GN, B-GN 및 BN-GFLP의 EPR 스펙트럼. (D) BN-GFLP에서 TMP의 ^{31}P MAS NMR 스펙트럼. (E) BN-GFLP에 흡착된 피롤의 ^{1}H MAS NMR 스펙트럼).

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 나노분말에서의 질소 도핑 농도(A) 및 붕소 도핑 농도(B) 제어를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 해수 내 BN-GFLP 전극의 이산화탄소 전기화학적 환원에 대한 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 해수 내 이산화탄소 환원 배터리 시스템에서 B-GN 및 N-GN으로 물리적 혼합된 음극의 CO_2R 성능을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 해수 내 이산화탄소 환원 배터리 시스템에서 CO_2R 동안 전기에너지 저장 및 안정성을 확인한 것이다((A) 지그형 CBS 시스템의 개략도. (B) CBS 시스템으로 구동되는 36 개의 LED 전구 디지털 사진. (C) 고정 전류 밀도가 0.13 mA cm^{-2} 인 CO_2R 중 해수 pH의 변화(pH는 해수의 이산화탄소 버블링을 통해 제어됨). (D) BN-GFLP 및 대조군 GN 음극을 갖는 지그형 CBS 셀의 Galvanostatic 충전-방전 전압 플롯).

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 CO_2R을 위한 BN-GFLP 촉매의 DFT 계산을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 BN-GFLP 촉매의 HPLC 및 ESI-MS 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 BN-GFLP 촉매의 환원 생성물에 대한 정량적인 CO_2 환원효율 및 다중탄소(C_{2+}) 생성물에 대한 선택성(Selectivity, 95%)을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0026] 본 발명의 일 실시형태에 따른 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(GFLP) 촉매를 이용한 해수 내 이산화탄소 환원 배터리 시스템은,

[0027] 루이스 산 및 염기 성분이 서로 쌍을 이루어 분자 내에 도입된 탄소나노물질로 구성되는 음극;

[0028] 금속으로 구성되는 양극; 및

[0029] 해수 전해질;을 포함하되,

[0030] 상기 해수에 용해된 이산화탄소가 상기 음극의 탄소나노물질의 루이스 산 및 염기 성분과 반응하고,

[0031] 상기 이산화탄소의 산소가 루이스 산에, 탄소가 루이스 염기에 각각 동적 공유결합을 형성하여 다중 활성 사이트를 확보하면서 발열반응을 통해 환원되는 것을 특징으로 한다.

[0033] 본 발명에 따른 해수 내 이산화탄소 환원 배터리(CO_2 Reduction Battery in Seawater, CBS) 시스템은, 초음파 스프레이 합성법(USC)을 이용하여 제조된 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(GFLP) 촉매를 음극으로 사용하는 것을 특징으로 한다(도 1 참조).

[0034] 상기 GFLP 촉매는 그래핀 상에 이종 원소가 도핑된 구조로, 보다 구체적으로는 그래핀 분자 내에 루이스 산 및 염기 성분이 서로 쌍을 이루어 배치되는 것을 특징으로 한다.

[0035] FLP(Frustrated Lewis Pair)는 입체적 특성에 의해 동적평형 상태를 가지는 루이스 산-염기 쌍의 구조 화합물을 의미하며, 산(Acid, A)의 전자 받게(electron acceptor)와 염기(Base, B)의 전자 주게(electron donor) 성질을 모두 가지고 있다.

[0036] 따라서 상기 루이스 산 및 염기 쌍은, 보란(BH_3)과 같은 루이스 산과 포스핀이나 아민과 같은 루이스 염기가 결합하면 두 분자 간의 입체장애로 인해서 완전한 산-염기 쌍으로 결합되지 않는 불완전 결합 루이스 쌍(Frustrated Lewis Pairs: FLPs)을 형성하며, 이로 인해 각각의 활성이 유지될 수 있다.

[0037] 종래 일반 전이금속을 사용한 경우에는 활성 사이트(Active Site)가 1개였으나, 상기 루이스 산 및 염기의 각각의 활성으로 인해 활성 사이트가(Active Site) 2개가 되기 때문에 피어 메커니즘(Pier mechanism)에 의해 상온에서 CO_2 분자와 C···B 및 O···A의 동적 공유결합(dynamic covalent bonding)이 형성되고, 이로 인하여 상기 이산화탄소를 에탄올, 프로판올 등의 다중 탄소 물질로 환원 가능하다.

[0038] 루이스 산 및 염기에 각각 이산화탄소의 산소와 탄소가 공유결합을 형성한 후, 기본적으로 메탄올은 CO_2+ $6H^+$ + $6e^-$, 에탄올은 CO_2+ $12H^+$ + $12e^-$, 프로판올은 CO_2+ $18H^+$ + $18e^-$의 전기화학반응으로 환원생성물이 나오게 되며, 다중탄소생성물(에탄올, 프로판올)의 경우, 처음 중간체 CO와 두 번째 CO_2가 결합한 C_2O_3 중간체가 자발적으로 생성된 이후 반응이 진행될 수 있다.

[0039] 또한, 해수 내 이산화탄소가 환원되면서 산성화된 해수의 pH가 약 6.4에서 8.0으로 높아지는 효과를 나타낼 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 FLP(Frustrated Lewis Pair)는 탄소나노물질, 즉 그래피틱 프레임워크(Graphitic Framework) 상에 결합되어, 상기 그래피틱 프레임워크로부터 π-electron을 FLP의 활성 사이트에 지속적으로 공급받을 수 있으므로 영구적인 촉매 내구성을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라 고성능 특성을 나타낼 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 촉매는 독자적인 이원자 도입법인 초음파 스프레이 합성법을 이용함으로써 Acidic 및 Basic 도펀트 선택의 제약이 적고, 초음파 노즐에서의 고주파수에 의한 공동현상(Cavitation)에 의해 양자역학적으로 높은 활성화 에너지(5000 ℃, 2000 atm)를 이용하여 수 마이크로초 내에 반응 및 원자 단위의 결합이 가능하며, 그래핀 분자 전체적으로 균일하게 이원자를 도입할 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 루이스 산 성분은 붕소, 주석, 아연, 구리, 비스무스, 몰리브덴, 텅스텐 및 바나듐으로 구성된 군으로부터 선택된 1종일 수 있고, 상기 루이스 염기 성분은 질소, 산소, 황, 인, 셀레늄, 텔루륨, 비소, 및 안티모니으로 구성된 군으로부터 선택된 1종일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 상기 루이스 산 성분은 구체적으로 비스(피나콜라토)디보론(Bis(pinacolato)diboron), 금속 염화물(Metal chloride) 등을 사용하는 것이 바람직하고, 상기 루이스 염기 성분은 구체적으로 가스상으로서, N_2, O_2를 사용하는 것이 바람직하며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 탄소나노물질은 그래핀, 환원 그래핀 옥사이드(reduced grapheme oxide, rGO), 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 흑연 또는 활성 탄소를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 양극에 사용되는 금속은 나트륨, 리튬, 니켈, 망간 또는 상기 금속들의 합금 및 산화물 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 본 발명의 일 실시형태에 따른 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(GFLP)을 이용한 이산화탄소 환원용 촉매제는,

[0052] 이산화탄소 환원용 촉매제에 있어서,

[0053] 그래핀; 및

[0054] 상기 그래핀 분자 내에 서로 쌍을 이루어 배치된 루이스 산 및 염기 성분;으로 구성되고,

[0055] 상기 루이스 산에 이산화탄소의 산소가 공유결합을 형성하고, 상기 루이스 염기에 이산화탄소의 탄소가 공유결합을 형성하도록 하여 상기 이산화탄소가 환원되는 것을 특징으로 한다.

[0057] 본 발명의 일 실시형태에서, 붕소 및 질소의 이종 원소가 도핑된 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(BN-GFLP)을 이용한 이산화탄소 환원용 촉매제는 CO_2 환원 촉매와 동시에 이산화탄소 환원 배터리의 음극(Cathode)의 역할을 할 수 있다. 이산화탄소 환원 배터리의 방전(Discharging) 과정에서 BN-GFLP 음극이 CO_2를 환원시키며, 환원 생성물은 High performance liquid chromatography(HPLC)와 Electrospray ionization mass spectroscopy(ESI-MS)으로 분석하여 CO_2 환원 생성물(메탄올, 에탄올 및 프로판올)을 확인할 수 있다(도 7 참조).

[0058] 또한, 상기 HPLC의 Internal standard 방법을 통해, 각각의 생성물에 대한 정량적인 CO_2 환원효율(Faradaic efficiency, 87.6%)와 다중탄소(C_{2+}) 생성물에 대한 선택성(Selectivity, 95%)을 계산할 수 있으며(도 8 참조), Gibbs 에너지 계산을 통하여 BN-GFLP의 촉매 구조에 의해 어떻게 CO_2를 다중탄소생성물로 환원시키는지를 이론적으로 메커니즘을 규명할 수 있다.

[0060] 본 발명에 따른 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(GFLP)은 종래 금속 및 비금속 촉매들 보다 우수한 성능을 나타낼 수 있으므로, 배터리 뿐만 아니라 연료전지, 슈퍼커패시터, 염료감응형 태양전지 등 다양한 전기화학 소자로 적용이 가능하다.

[0062] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위

한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.

[0064] **실시예 1: 초음파 스프레이 합성법(USC)에 의한 이종원자 도핑 GFLP의 제조**

[0065] **실시예 1-1: 전구체 용액의 제조**

[0066] N-메틸-2-피롤리돈에 그래핀 나노분말(Graphene Nanopowder) 및 붕소 도펀트인 비스(피나콜라토)디보론)(bis(pinacolato)diboron)을 용해시킨 용액을 주사기 펌프를 사용하여 초음파 노즐을 통과시키고, 고주파 초음파를 적용하여 용액 내부에 진공 기포를 생성시킬 수 있었다(180 kHz). 이들 기포 내의 GN 전구체는 이온 또는 라디칼을 형성할 수 있으며, 이는 붕소 도펀트 및 불활성 질소 가스와 직접 반응할 수 있다.

[0067] 보다 상세하게는, 그래핀 나노분말(Graphene nanopowder) (15 mg)을 NMP (30 mL)에 첨가하고, 초음파 프로브(750 W, 20 kHz, Sonics and Materials Inc., USA)로 2 시간 동안 초음파 처리하여 스프레이 용액 0.5 mg mL^{-1}을 형성하였다. 상기 스프레이 용액을 USC를 통해 루이스 염기 도펀트(Lewis base dopant)로서 N_2가스를 이용하여 N-GN을 합성하는데 직접 사용하였다. B-GN 및 BN-GFLP를 합성하기 위해, 루이스 산 도펀트(Lewis acid dopant) 또는 붕소 도펀트로서 비스(피나콜라토)디보론(Bis(pinacolato)diboron)) (30 mg)을 상기 제조된 GN 스프레이 용액 (0.5 mg mL^{-1}, 30 mL)에 첨가하고, 1 시간 동안 초음파 처리하여 전구체 용액을 제조하였다.

[0068] **실시예 1-2: 초음파 스프레이 합성법**

[0069] 동시에 펌핑된 스프레이 코팅은 임팩트(impact) 초음파 노즐 (Sono-Tek Co.)로 고정된 ExactaCoat 시스템으로 수행하였다. 제조된 전구체 용액을 0.3 mL min^{-1}의 분무 속도로 초음파 노즐 (180 kHz) 시스템에 순차적으로 공급하였다. 노즐 대 기판 거리를 10 cm로 조절하고, 압축된 N_2 또는 Ar 가스 압력 (3.0 psi)을 사용하여 150 ℃의 온도, 20 mm s^{-1}의 스프레이 속도 조건 하에서 가스 확산층 기판 (탄소 펠트, 면적 : 5 cm x 5 cm, 두께 : ~ 4.1 mm)을 분무하였다. 그런 다음, 제조된 생성물을 실온으로 냉각시키고 물, 에탄올 및 아세톤으로 세척하여 미 반응 전구체 및 불순물을 제거하였다. 잔류 용매는 200 ℃의 진공 오븐에서 24 시간 동안 증발시켰다.

[0070] 결과적으로, 전구체 용액인 GN 스프레이 용액을 이용한 USC 공정을 통해 GN (Ar 가스 캐리어 포함) 및 N-GN (N_2 가스 캐리어 포함) 촉매 캐소드를 제조하였다. 또한, 붕소 도펀트가 혼합된 GN 용액을 이용한 USC 공정을 통해 B-GN (Ar 가스 캐리어 포함) 및 BN-GFLP (N_2 가스 캐리어 포함) 촉매 캐소드를 제조하였다.

[0071] 도 1B를 참조로, X-선 광전자 분광법(XPS)은 제조된 탄소 나노 물질이 B-GN에서 3.1 at% B, N-GN에서 4.1 at% N, 및 BN-GFLP에서 6.8 at% B 및 4.2 at% N의 높은 헤테로 원자 도핑 농도를 달성했음을 확인하였다.

[0072] 도 1C를 참조로, 헤테로 원자 도핑된 GN은 전자 상자성 공명(EPR) 분광법에 의해 측정된 바와 같이 도핑된 B 및 N으로부터의 라디칼 결함의 존재로 인해 10K 미만의 상자성 특성을 나타냈다. BN-GFLP의 이러한 라디칼 결함은 CO_2의 제 1 흡착 단계를 그 표면으로 가속화시키는데 기여한다.

[0073] 도 1D 및 1E를 참조로, BN-GFLP의 Lewis Acid(LA) 및 Lewis Base(LB)는 매직 앵글 방사 핵 자기 공명 (MAS NMR)을 특징으로 한다). 먼저, BN-GFLP 샘플에 흡착 된 인 프로브 분자 ^{31}P-트리메틸포스핀(TMP)을 사용하여 ^{31}P MAS NMR에 의해 산도를 측정하였다(도 1D 참조). 35.47 ppm에서 δ^{31}P 피크가 BN-GFLP 상에서 관찰되었으며, 이는 TMP와 산소 작용기의 반응에 의해 BN-GFLP 표면 상의 TMP 산화물 (TMPO)의 물리적 흡착에 할당될 수 있다. 55.04 ppm의 δ^{31}P 피크는 TMPO가 BN-GFLP의 LA 붕소 부위에서 화학 흡착되었을 때 나타났으며, 이는 50 에서 55 ppm 범위의 Lewis 산도에 해당한다. BN-GFLP의 브뢴스테드 산 피크는 흡착된 TMP에 의해 -8.79 및 -15.69 ppm에 나타났지만, 신호는 약했다.

[0074] 다음으로, 염기도를 결정하기 위해 피롤을 ^{1}H MAS NMR의 프로브로 사용하였다(그림 1E 참조). 5.95ppm에서의 강한 피크는 방향족 피롤 고리의 양성자에 할당된다. 피롤 (8.26 ppm)에서 NH 기의 정상 피크와 비교하여, BN-GFLP 샘플에 흡착 된 피롤은 BN-GFLP에서 LB 질소와의 수소 결합 상호 작용으로 인해 약 13.89 ppm에서 숄더 (shoulder) 피크에서 ^{1}H 화학적 이동이 크게 나타났다. 이와 같은 결과는 초염기성 물질로 알려진 KX 제올라이

트에서 관찰되는 화학적 이동과 유사하다. ^{31}P 및 ^{1}H MAS NMR 결과에서, LA 및 LB 부위의 확장된 피크는 BN-GFLP의 sp^2-하이브리드화된 프레임 워크의 π-전자 공여 능력에 의해 야기된다는 것도 주목할 만하다.

[0076] 도 2를 참조로, GN의 이종원자 도핑 함량은 N_2 압력(도 2A 참조)과 붕소 도펀트의 농도(도 2B 참조)에 의해 제어되었다. 도 2A를 참조로, USC에서 임팩트 N_2 캐리어 기체의 압력에 따라, X- 선 광전자 분광법 (XPS) 분석에서 GN의 N 도핑 함량을 0.76 at%(0.5psi)에서 4.10 at% (3.0psi)까지 정확하게 제어 할 수 있었다. 또한, 도 2B를 참조로, GN의 붕소 도핑 함량을 제어하기 위해, USC 공정에서 붕소 도펀트 용액의 농도를 0.5 내지 3.0 mg/ml로 최적화함으로써, 도핑된 붕소 함량을 1.08 at %에서 3.20 at%로 선형적으로 증가시켰다. 3.0 mg/ml보다 높은 붕소 도펀트 농도에서, 미반응된 붕소 도펀트 (bis(pinacolato) diboron)로 인해 B-GN에서 바람직하지 않은 붕산염 작용기가 증가하였다. BN-GFLP에서 더 높은 붕소 함량 (6.8 at%)은 USC 공정의 B 및 N 도펀트의 존재하에 B-N 결합 형성에 의해 유도될 수 있음을 확인하였다.

[0078] **실시예 2: CO_2 환원 해수 배터리 시스템(CBS)의 CO_2R 선택성 평가**

[0079] 비양자성 전해질 기반 해수 하이브리드 시스템을 형성할 수 있는 NaSICON (Na-ion superionic Conductor membrane)이 있는 수정된 2465형 코인 셀로 구성된 Swagelok형 CBS 시스템을 제조하였다. CBS는 압력 측정 시스템에 연결되어 배출 과정에서 내부 CO_2 가스 압력의 변화를 연속적으로 측정할 수 있다.

[0080] 그런 다음, 전기화학적 질량분석(DEMS) 시스템을 사용하여 현장 분석을 통해 수소 발생 반응(HER)에 대한 BN-GFLP의 이산화탄소 환원반응(CO_2R)의 선택성을 정량적으로 검증하였다(도 3 참조). 순수 CO_2 가스로 채워진 Swagelok형 CBS 셀의 압력 붕괴는 전기 화학 방전 공정 동안 모니터링되었다. 도 3A와 C는 고정된 전류 밀도 0.13 mA cm^{-2}에서 제조된 촉매 전극의 정전류 방전 전압 프로파일과 해당 CO_2 감소 결과를 각각 보여준다. 소비된 CO_2 가스의 선형 강하로 관찰된 안정적인 전압 안정기는 공동 도핑된 BN-GFLP가 GN, N-GN 및 B-GN 촉매보다 낮은 CO_2 감소 과전위 및 상당히 향상된 CO_2 감소 성능을 제공함을 보여주었다.

[0082] 단일-헤테로 원자-도핑된 촉매 B-GN은 높은 CO_2 감소를 보였으나 대조군 (GN)과 유사한 과전위를 보인 반면, N-GN 단일 촉매 전극은 과전위는 낮지만 CO_2 소비는 대조군과 비슷한 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터, LA가 촉매 활성을 향상시키는 반면, LB는 반응 속도를 증가시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0083] 따라서, FLP 구조의 BN-GFLP는 LA와 LB의 시너지 효과를 통해 CO_2R 효율을 높일 수 있다. 특히, 물리적으로 혼합된 N-GN 및 B-GN은 BN-GFLP와 완전히 다른 CO_2R 성능을 보여주었다(도 4 참조).

[0085] 또한, 다른 가스 분위기 하에서 2-전극 Swagelok형 CBS 시스템의 선형 스위프 전압전류법 (LSV) 분석을 수행하여 HER에 대한 CO_2R 선택성을 추가로 확인하였다(도 3B 및 D 참조). 도 3B에 나타난 바와 같이, BN-GFLP의 LSV 곡선은 해수 전해질에서 CO_2 포화 상태에서의 CO_2R (2.6V vs Na/Na^+)과 Ar 포화 상태에서의 HER (1.7V vs Na/Na^+) 사이의 시작 전위에서 큰 차이를 나타냈다. 특히, Swagelok형 CBS 시스템의 내부 압력 붕괴 및 실시간 DEMS 측정 결과 CO_2가 2.0 V까지 감소했으며 1.8V의 스윕 전압에서 H_2 가스 발생이 발생했음을 알 수 있었다(도 3D 참조). 이와 같은 결과는 정전류 방전 (도 3A) 및 LSV 곡선 (도 3B)의 시작 전위와 일치한다. 따라서, BN-GFLP가 HER에 비해 신뢰성 있는 CO_2R 선택성을 나타내는 것을 확인하였다.

[0086] 도 3E 및 F를 참조로, ^{11}B 및 ^{15}N NMR 분광 분석을 수행하여 CO_2에 결합하는 BN-GFLP의 용량을 확인하였다. CO_2 가스 자극 이전에, BN-GFLP는 흑연 골격에서 불균질 붕소 도핑으로 인해 넓은 ^{11}B 피크를 나타냈다(도 2E). 대조

적으로, CO_2가있는 BN-GFLP에서 BO 결합과 관련된 27.58 ppm에서 현저하게 강한 ^{11}B 신호가 관찰되었다. ^{15}N NMR의 경우, 동위 원소 ^{15}N 우레아가 BN-GFLP에서 ^{15}N 도펀트로 사용되었다.

[0087] CO_2가 없으면, ^{15}N NMR 스펙트럼은 BN-GFLP 샘플의 흑연 골격에서 ^{15}N으로부터 64.41ppm에서 넓은 피크를 나타냈다(도 3F). 반면, CO_2가 함유된 BN-GFLP에서 N-C 상호 작용 모드는 두 가지로 인해 71.05 및 91.72ppm에서 두 개의 급격한 피크가 나타났다. N-C와 B-O의 두자리 배위는 71.05ppm에서의 한자리 N-C 배위와 비교했을 때 전하 국소화 효과로 인해 91.72ppm에서 더 하향 변이된 피크에 해당한다. 이러한 NMR 결과를 통해, 붕소를 통해 BN-GFLP에 CO_2가 흡착되어 LA가 CO_2의 산소에 결합하고 LB가 탄소에 결합하는 것을 확인하였다.

[0089] 도 5를 참조로, 해수 환경에서의 실제 CO_2R 작동을 위해, 지그(Zig)형 CBS 셀을 제조하였다. CO_2 버블링 하에서 지그형 CBS 셀은 발광 다이오드 (LED) 장치를 작동시키기에 충분한 전기 에너지를 제공하였다 (도 5B). 또한, 인위적인 CO_2 배출에 의한 자연 해양 산성화를 반영하기 위해 의도적으로 2 시간의 CO_2 버블링으로 CO_2 포화 해수를 준비하여 pH를 6.4로 대폭 줄여주었다. 산성 해수 전해질은 BN-GFLP 캐소드의 CO_2R 활성에 의해 복원되어, 90 시간의 CBS 배출 후 pH가 6.4에서 8.0으로 점차 증가하였다 (도 5C). CO_2 분위기 하에서 CBS 셀의 충 방전 사이클 안정성은 GN 촉매보다 낮은 방전-충전 과전위로 200 시간 동안 잘 유지되었다(도 5D).

[0091] CBS 셀의 방전 과정 중 생성된 CO_2 환원물을 High performance liquid chromatography (HPLC)와 Electrospray ionization mass spectroscopy (ESI-MS)으로분석한 결과, 메탄올, 에탄올 및 프로판올이 검출되었으며(도 7), 상기 HPLC의 Internal standard 방법을 통해, 생성물에 대한 정량적인 CO_2 환원효율(Faradaic efficiency, 87.6%)과 다중탄소생성물(에탄올, 프로판올)에 대한 선택성(Selectivity, 95%)이 종래 보고된 어떠한 CO_2 환원 촉매보다 우수함을 증명하였다(도 8).

[0093] 해수에서의 CO_2R 공정 동안 $CaCO_3$의 침전은 pH의 국소적인 증가에 의해 유발될 수 있는데, 이는 금속성 CO_2R 촉매의 주요 안정성 문제로 알려져있다. 본 발명에 따른 CBS 시스템에서는 의도적으로 해수 전해질에 0.5M $CaCl_2$를 첨가한 후에도 BN-GFLP 표면에서 $CaCO_3$가 검출되지 않고, C_{2+} 생성물 만이 검출되었다. 이들 결과는 본 발명에 따른 BN-GFLP가 $CaCO_3$의 형성 전에 HCO_3^- 및 CO_2 감소에 대해 높은 반응성을 갖는다는 것을 보여준다.

[0095] 도 6을 참조로, CO_2R에 대한 BN-GFLP 촉매의 C_{2+} 생산 메커니즘을 확인하기 위하여 밀도 기능 이론 (DFT) 계산을 수행하였다(도 6A 참조).

[0096] BN-GFLP는 ^{11}B 및 ^{15}N MAS NMR 분석에 따른 N-C의 한자리 구조보다 N-C 및 B-O의 두자리 구조에서 CO_2와 더 강하게 결합하는 것으로 확인되었다. 또한, 두자리 구조는 -1.4 eV의 유리한 Gibbs 에너지(ΔG)로 CO_2 및 HCO_3^-로부터 출발하는 일산화탄소(CO) 중간체를 형성할 수 있다. CO 중간체와 다른 CO_2 사이의 직접적인 C-C 결합 커플링은 대략 -3.2 eV의 매우 안정적인 ΔG를 갖는 C_2O_3를 형성하게 된다.

[0097] 또한, BN-GFLP상의 모든 종의 에너지 수준은 CO_2에서 에탄올, 프로판올 등 C_{2+}로의 전환에 유리한 Gibbs 자유 결합 에너지를 나타낸다. 전체 반응의 결정 단계는 첫번째 CO 형성 ($*CO_2H + H^+ + e^- \rightarrow *CO + H_2O$)이며, U = 0 V에서 오르막 1.57 eV로 계산되었다. 이를 통해, BN-GFLP상에서 CO_2R의 DFT-계산된 자유 에너지는 해수 중의 CO_2로부터 C_{2+}를 형성할 수 있음을 알 수 있었다.

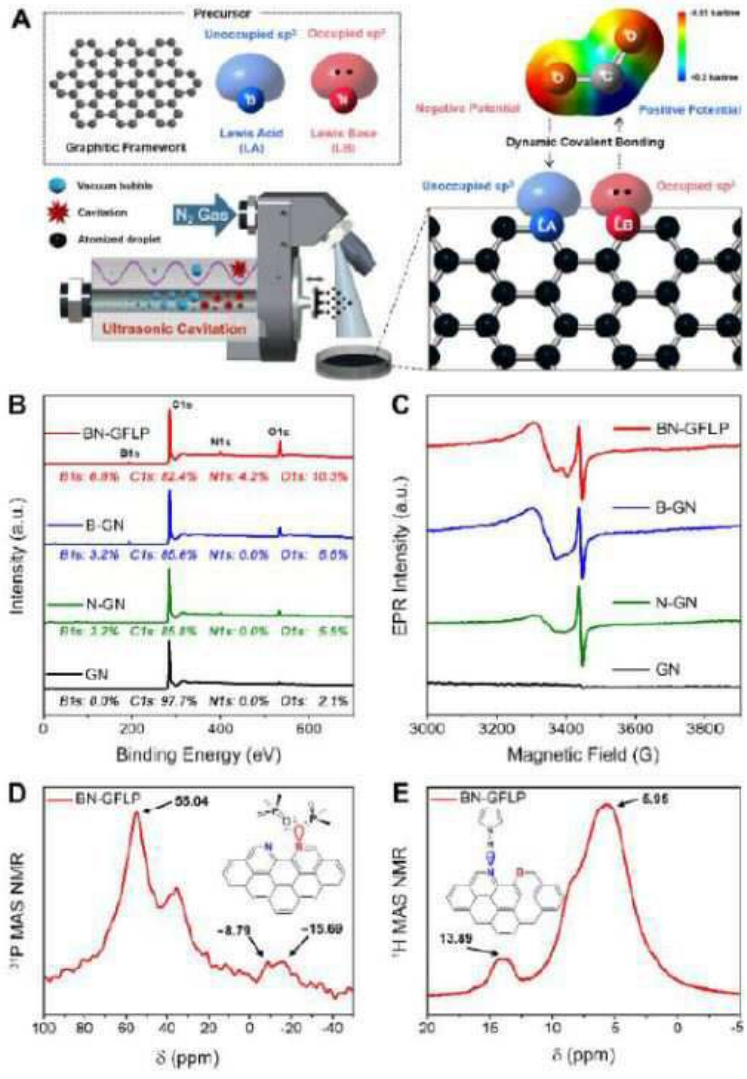
[0099] 종합하면, 본 발명에 따른 이종원소 도핑 그래피틱 불완전 루이스 산-염기 쌍(GFLP) 촉매 캐소드를 이용하여 해수의 용존 CO_2를 줄이기 위한 CO_2 환원 배터리(CBS) 시스템을 개발하고, 87.6 % 패러데이 효율성으로 산성 해수를 회수하였다. 또한, 본 발명에 따른 GFLP는 새로운 이중 CO_2 결합 모드를 제공하여 발열성 C-C 커플링으로 CO_2R에서 유용한 다중 탄소 제품을 제공할 수 있고, 친환경적일 뿐만 아니라 다양한 분야에서 전기 화학적 촉매로 사용 가능하다.

[0101] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아님은 명백하다. 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

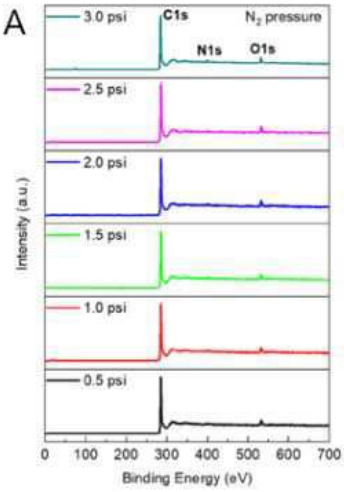
[0102] 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 특허청구범위와 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

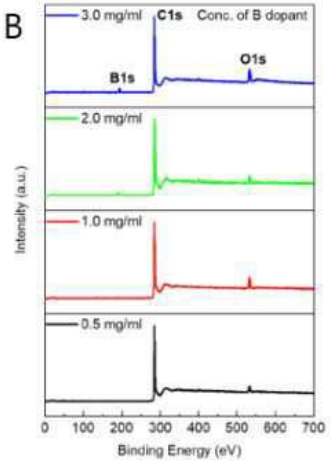
도면1



도면2

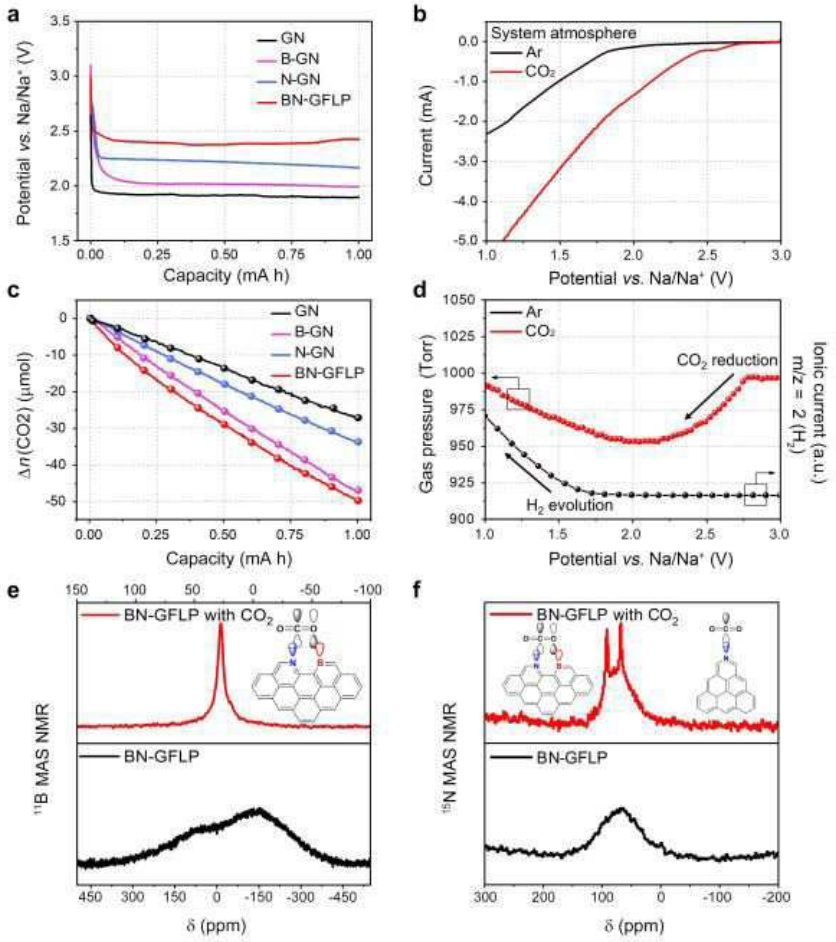


N_2 pressure	C1s (atom%)	N1s (atom%)	O1s (atom%)
0.5 psi	94.68	0.76	4.56
1.0 psi	94.13	1.06	4.81
1.5 psi	94.34	1.52	4.14
2.0 psi	93.17	2.10	4.72
2.5 psi	90.85	2.93	5.48
3.0 psi	90.1	4.10	5.20

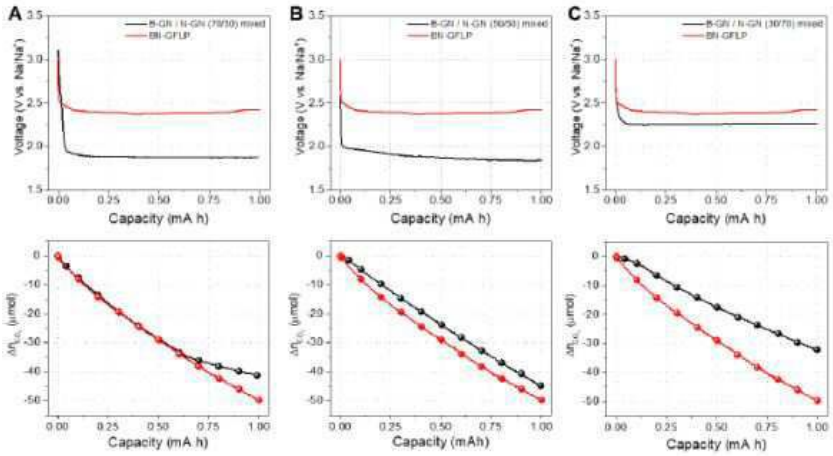


Conc. of B dopant	C1s (atom%)	B1s (atom%)	O1s (atom%)
0.5 mg/ml	94.89	1.08	4.02
1.0 mg/ml	90.17	1.69	7.44
2.0 mg/ml	92.14	2.64	5.00
3.0 mg/ml	85.8	3.2	5.5

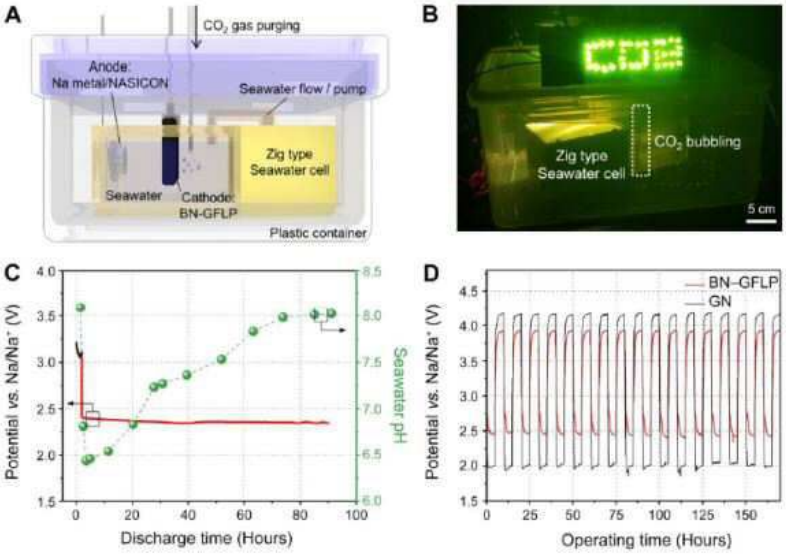
도면3


a
Potential vs. Na/Na+ (V)
Capacity (mA h)
GN
B-GN
N-GN
BN-GFLP
b
Current (mA)
Potential vs. Na/Na+ (V)
System atmosphere
Ar
CO2
c
Δn(CO2) (μmol)
Capacity (mA h)
GN
B-GN
N-GN
BN-GFLP
d
Gas pressure (Torr)
Ionic current (a.u.)
m/z = 2 (H2+)
Potential vs. Na/Na+ (V)
Ar
CO2
CO2 reduction
H2 evolution
e
11B MAS NMR
δ (ppm)
BN-GFLP with CO2
BN-GFLP
f
15N MAS NMR
δ (ppm)
BN-GFLP with CO2
BN-GFLP

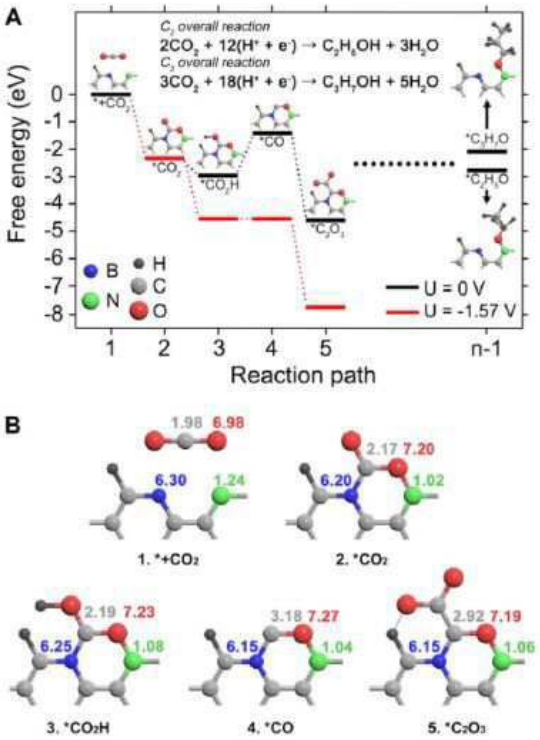
도면4


A
B
C
Capacity (mA h)
Capacity (mAh)

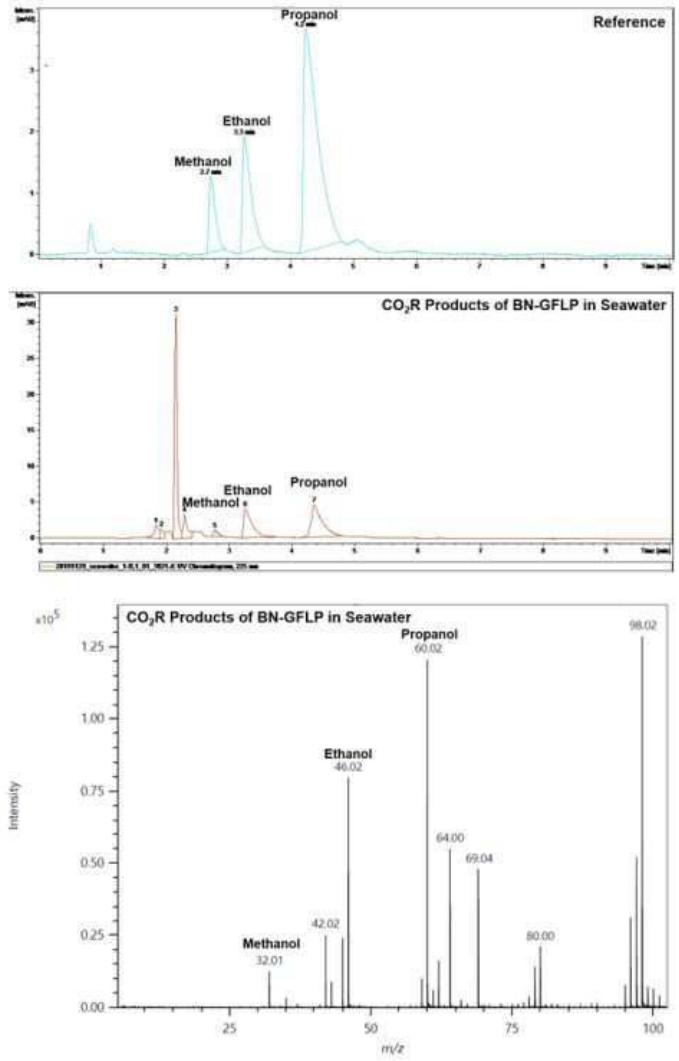
도면5


A
CO_2 gas purging
Anode:
Na metal/NASICON
Seawater flow / pump
Zig type
Seawater cell
Seawater
Cathode:
BN-GFLP
Plastic container
B
CO_2 bubbling
Zig type
Seawater cell
5 cm
C
Potential vs. Na/Na+ (V)
Seawater pH
Discharge time (Hours)
D
BN-GFLP
GN
Potential vs. Na/Na+ (V)
Operating time (Hours)

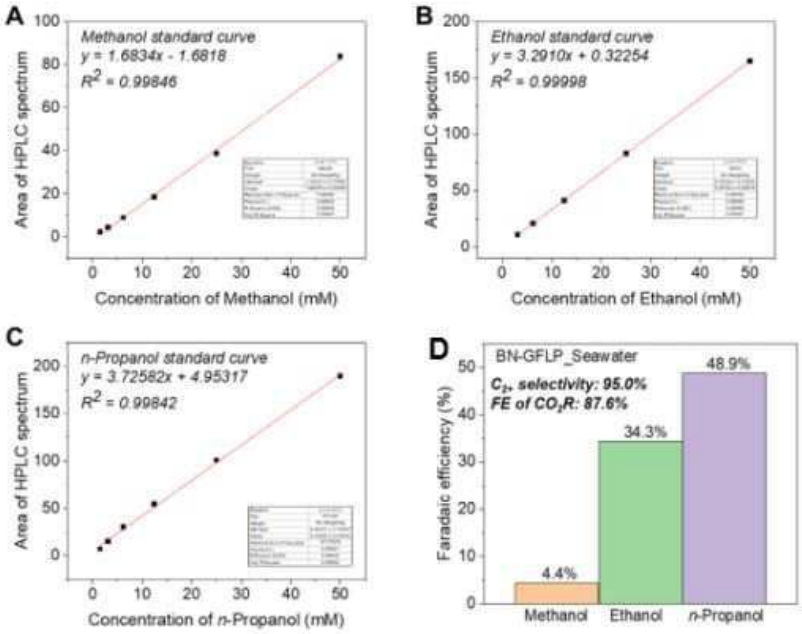
도면6


A
C_1 overall reaction
$2CO_2 + 12(H^+ + e^-) \rightarrow C_2H_5OH + 3H_2O$
C_2 overall reaction
$3CO_2 + 18(H^+ + e^-) \rightarrow C_3H_7OH + 5H_2O$
Free energy (eV)
B
H
C
N
O
U = 0 V
U = -1.57 V
Reaction path
B
1. *+CO2
2. *CO2
3. *CO2H
4. *CO
5. *C2O3

도면7


Propanol
Reference
Ethanol
Methanol
CO2R Products of BN-GFLP in Seawater
Ethanol
Methanol
Propanol
CO2R Products of BN-GFLP in Seawater
x10^5
Propanol
60.02
98.02
Ethanol
46.02
64.00
69.04
42.02
Methanol
32.01
80.00
Intensity
m/z

도면8


A
Methanol standard curve
y = 1.6834x - 1.6818
R2 = 0.99846
Area of HPLC spectrum
Concentration of Methanol (mM)
B
Ethanol standard curve
y = 3.2910x + 0.32254
R2 = 0.99998
Area of HPLC spectrum
Concentration of Ethanol (mM)
C
n-Propanol standard curve
y = 3.72582x + 4.95317
R2 = 0.99842
Area of HPLC spectrum
Concentration of n-Propanol (mM)
D
BN-GFLP_Seawater
C2+ selectivity: 95.0%
FE of CO2R: 87.6%
Faradaic efficiency (%)
4.4%
34.3%
48.9%
Methanol
Ethanol
n-Propanol