

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0086227
(43) 공개일자 2022년06월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/26 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
C07C 1/12 (2006.01) *C07C 9/04* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 31/26 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0176486
(22) 출원일자 2020년12월16일
심사청구일자 2020년12월16일
- (71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (72) 발명자
류정기
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김현우
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김나영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (74) 대리인
특허법인 무한

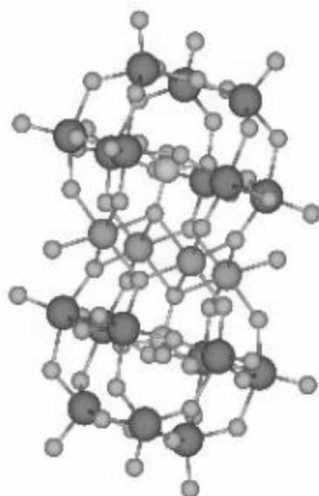
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 아연을 포함하는 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매, 이의 제조방법 및 이를 활용한 광환원 방법

(57) 요약

본 발명은 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매에 관한 것으로, 아연(Zn) 및 둘 이상의 헤테로폴리 음이온을 포함하는 이산화탄소의 광환원 반응용 촉매를 제공할 수 있다. 본 발명에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 광환원을 통해 메탄을 선택적으로 생성할 수 있다는 장점을 가진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/0018 (2013.01)

B01J 37/04 (2013.01)

C07C 1/12 (2013.01)

C07C 9/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711057722
과제번호	2017M3A7B4052802
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발
연구과제명	자연광수확시스템 하이브리드 광전극 및 태양광 소자 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2017.07.01 ~ 2018.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345319997
과제번호	2018R1D1A1A02046918
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(교육부)(R&D)
연구과제명	환원효소 활성부위를 모방한 분자금속산화물 기반의 이산화탄소 자원화 전기화학촉

매 개발

기 여 율	1/3
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116114
과제번호	2019M1A2A2065612
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	온사이트 수소충전소를 위한 광전기화학 수소생산기술 및 시스템 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.03.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

아연 및 둘 이상의 헤테로폴리 음이온을 포함하는,
메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 헤테로폴리 음이온은, 두 개인 것인,
메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 샌드위치형 케긴(keggin) 구조인 것인,
메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매.

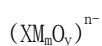
청구항 4

제1항에 있어서,
상기 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 이산화탄소에 광을 조사하여 환원시켜 메탄을 선택적으로 생성하는 반응에 사용되는 것인,
메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 헤테로폴리 음이온은, 하기 화학식 1로 표현되는 것인,
메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매:

[화학식 1]



(X는, H, B, P, S, As, Si, Ge, Ni, Rh, Sn, Al, Cu, I, Br, F, Fe, Co, Cr, Zn, Te, Mn 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나이고,

M은, Mo, V, Nb, W, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Zn, Rh, Ru, Ti, Al, Ga 및 In로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고,

m은, 5 내지 30의 정수인 것이고,

y는, 15 내지 110의 정수이고

n은, 5 내지 20의 정수이다).

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 M은, W(텅스텐)인 것이고,
상기 X는, P(인)인 것인,
메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 헤테로폴리 음이온은 라쿠너리 케긴(lacunary keggin) 구조를 가지는 것인,
메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 평균 입자 크기가 0.80 nm 내지 3 nm이고, 수용액 내 평균 제타 전위가 -35 mV 내지 -12.5 mV인 것인,
메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매.

청구항 9

H, B, P, S, As, Si, Ge, Ni, Rh, Sn, Al, Cu, I, Br, F, Fe, Co, Cr, Zn, Te, Mn 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 제1 화합물을 준비하는 단계;
Mo, V, Nb, W, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Zn, Rh, Ru, Ti, Al, Ga 및 In로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 제2 화합물을 준비하는 단계;
상기 제1 화합물 및 제2 화합물을 혼합하여 하기 화학식 1로 표현되는 헤테로폴리 음이온을 형성하는 단계; 및
상기 헤테로폴리 음이온과 아연을 포함하는 화합물을 혼합하여 촉매를 제조하는 단계;를 포함하는,
메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매의 제조방법:

[화학식 1]



(X는, H, B, P, S, As, Si, Ge, Ni, Rh, Sn, Al, Cu, I, Br, F, Fe, Co, Cr, Zn, Te, Mn 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나이고,

M은, Mo, V, Nb, W, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Zn, Rh, Ru, Ti, Al, Ga 및 In로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고,

m은, 5 내지 30의 정수인 것이고,

y는, 15 내지 110의 정수이고

n은, 5 내지 20의 정수이다).

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 제1항의 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매인 것인,
메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매의 제조방법.

청구항 11

제1항의 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매를 준비하는 단계;

상기 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매를 용매에 용해시켜 용액을 제조하는 단계; 및

상기 용액에 광을 조사하여 이산화탄소를 환원하는 단계;를 포함하는,

이산화탄소의 광환원 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 광은, 자외선 또는 가시광선 영역의 빛인 것인,

이산화탄소의 광환원 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 용액은, Ir을 포함하는 광흡수제를 더 포함하는 것인,

이산화탄소의 광환원 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 용액은, Na_2SO_3 를 더 포함하는 것인,

이산화탄소의 광환원 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 환원하는 단계를 거쳐 메탄이 선택적으로 형성되는 것이고,

상기 메탄에 대한 선택비는, 90% 이상인 것인,

이산화탄소의 광환원 방법.

청구항 16

제11항에 있어서,
상기 환원하는 단계 이전에,
상기 용액에 이산화탄소를 포화시키는 단계;를 더 포함하는 것인,
이산화탄소의 광환원 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아연을 포함하는 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매, 이의 제조방법 및 이를 활용한 광환원 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 세계 각국에서는 지구온난화를 늦추기 위해, 이산화탄소의 배출을 저감할 것을 요구하고 있다. 대기 중의 이산화탄소 농도를 낮추기 위해서는 포집, 저장 등의 다양한 방법이 있지만, 한 가지 방법으로서 이산화탄소를 여러 형태의 물질로 환원시켜 자원화시키는 방법이 연구되고 있다.

[0003] 이산화탄소는 환원을 통해 일산화탄소, 메탄, 포름산, 에틸렌, 메탄올 등의 다양한 물질을 얻을 수 있다. 그러나, 특히, 이산화탄소를 환원하여 메탄을 얻어내는 과정은 에너지가 많이 들고 반응 경로가 다양하기 때문에 쉽게 하기 어려운 것이 사실이다.

[0004] 기존의 금속 촉매는 일산화탄소나 포름산을 주로 생성하고, 메탄은 굉장히 소수만 형성되는 것으로 밝혀져 있다. 또한, 메탄을 생성하는 금속 촉매로서 구리 기반의 촉매가 몇몇 보고된 바 있으나, 메탄을 생성하는 아연 기반의 촉매는 전혀 보고된 바 없었다.

[0005] 진술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상술한 문제를 해결하기 위해, 메탄을 선택적으로 생성할 수 있는 폴리옥소메탈레이트 촉매를 제공하고자 한다.

[0007] 또한, 금속 및 헤테로폴리 음이온이 결합된 폴리옥소메탈레이트 촉매를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0008] 또한, 폴리옥소메탈레이트 촉매를 이용하여 이산화탄소를 광환원하는 방법을 제공하고자 한다.

[0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면에 따른 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 아연 및 둘 이상의 헤테로폴리 음이온을 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 헤테로폴리 음이온은, 두 개인 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 샌드위치형 케진(keggin) 구조인 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 이산화탄소에 광을 조사하여 환원시켜 메탄을 선택적으로 생성하는 반응에 사용되는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 헤테로폴리 음이온은, 하기 화학식 1로 표현되는 것일 수 있다.

- [0015] [화학식 1]
- [0016] $(X\text{M}_m\text{O}_y)^{n-}$
- [0017] (X는, H, B, P, S, As, Si, Ge, Ni, Rh, Sn, Al, Cu, I, Br, F, Fe, Co, Cr, Zn, Te, Mn 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나이고,
- [0018] M은, Mo, V, Nb, W, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Zn, Rh, Ru, Ti, Al, Ga 및 In로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고,
- [0019] m은, 5 내지 30의 정수인 것이고,
- [0020] y는, 15 내지 110의 정수이고
- [0021] n은, 5 내지 20의 정수이다)
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 M은, W(텅스텐)인 것이고, 상기 X는, P(인)인 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 헤테로폴리 음이온은 라쿠너리 케긴(lacunary keggin) 구조를 가지는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 평균 입자 크기가 0.80 nm 내지 3 nm이고, 수용액 내 평균 제타 전위가 -35 mV 내지 -12.5 mV인 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 측면에 따른 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매의 제조방법은, H, B, P, S, As, Si, Ge, Ni, Rh, Sn, Al, Cu, I, Br, F, Fe, Co, Cr, Zn, Te, Mn 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 제1 화합물을 준비하는 단계; Mo, V, Nb, W, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Zn, Rh, Ru, Ti, Al, Ga 및 In로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 제2 화합물을 준비하는 단계; 상기 제1 화합물 및 제2 화합물을 혼합하여 하기 화학식 1로 표현되는 헤테로폴리 음이온을 형성하는 단계; 및 상기 헤테로폴리 음이온과 아연을 포함하는 화합물을 혼합하여 촉매를 제조하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] [화학식 1]
- [0027] $(X\text{M}_m\text{O}_y)^{n-}$
- [0028] (X는, H, B, P, S, As, Si, Ge, Ni, Rh, Sn, Al, Cu, I, Br, F, Fe, Co, Cr, Zn, Te, Mn 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나이고,
- [0029] M은, Mo, V, Nb, W, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Zn, Rh, Ru, Ti, Al, Ga 및 In로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고,
- [0030] m은, 5 내지 30의 정수인 것이고,
- [0031] y는, 15 내지 110의 정수이고
- [0032] n은, 5 내지 20의 정수이다)
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매인 것일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 이산화탄소의 광환원 방법은, 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매를 준비하는 단계; 상기 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매를 용매에 용해시켜 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액에 광을 조사하여 이산화탄소를 환원하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광은, 자외선 또는 가시광선 영역의 빛인 것일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 용액은, Ir을 포함하는 광흡수제를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 용액은, Na_2SO_3 를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 환원하는 단계를 거쳐 메탄이 선택적으로 형성되는 것이고, 상기 메탄에 대한 선택비는, 90% 이상인 것일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 환원하는 단계 이전에, 상기 용액에 이산화탄소를 포화시키는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 메탄을 선택적으로 생성할 수 있는 폴리옥소메탈레이트 촉매를 제공할 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속 및 헥테로폴리 음이온이 결합된 폴리옥소메탈레이트 촉매를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 폴리옥소메탈레이트 촉매를 이용하여 이산화탄소를 광환원하는 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 XRD 측정 그래프이다.

도 3은 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 화학식이다.

도 4는 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 DLS 측정 결과 그래프이다.

도 5는 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 제타 전위 측정 결과 그래프이다.

도 6은 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 EXAFS 측정 결과 그래프이다.

도 7은 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 아르곤 포화 용액 및 이산화탄소 포화 용액에서의 CV 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 8은 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 시간에 따른 가스 생성물의 분포를 나타낸 그래프이다.

도 9는 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 가스 생성물 별 선택비를 나타낸 그래프이다.

도 10은 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매 및 중간 물질인 *CO의 상태밀도를 계산하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0045] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0046] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0047] 또한, 실시예의 구성요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성요소 사이에 또 다른 구성요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0048] 어느 하나의 실시예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명

칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

- [0050] 본 발명의 일 측면에 따른 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 아연 및 둘 이상의 헤테로폴리 음이온을 포함하는 것일 수 있다.
- [0051] 일 실시예에 따르면, 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 아연(Zn) 기반의 촉매인 것일 수 있다.
- [0052] 일 실시예에 따르면, 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 이산화탄소의 환원 반응에 이용되는 것일 수 있다.
- [0053] 일 실시예에 따르면, 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 이산화탄소를 환원하여 메탄을 선택적으로 생성하는 것일 수 있다.
- [0054] 일 실시예에 따르면, 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 이산화탄소를 환원하였을 때 생성물 중 90% 이상이 메탄인 것일 수 있다.
- [0055] 일 실시예에 따르면, 아연이 중심부에 담지되고, 둘 이상의 헤테로폴리 음이온이 상대적으로 외곽부에 위치하도록 결합되어 형성되는 것일 수 있다.
- [0056] 일 실시예에 따르면, 폴리옥소메탈레이트 촉매는, K, Mo, V, Nb, W, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Zn, Rh, Ru, Ti, Al, Ga 및 In으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속의 이온이 주변부에 형성되는 것일 수 있다.
- [0057] 일 실시예에 따르면, 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 아연 기반의 폴리옥소메탈레이트 촉매로서, 이산화탄소를 메탄으로 환원 가능한 것일 수 있다.
- [0058] 일 실시예에 따르면, 아연은 셋 이상인 것일 수 있으며, 바람직하게는 네 개 이상인 것이 좋다.
- [0059] 일 실시예에 따르면, 아연은 셋 이상인 것일 수 있으며, 셋 이상의 아연은 일 평면에 위치하도록 촉매 내에서 결합되는 것일 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 헤테로폴리 음이온은, 두 개인 것일 수 있다.
- [0062] 일 실시예에 따르면, 헤테로폴리 음이온은, 두 개인 것으로서, 아연을 기준으로 대향되도록 결합되는 것일 수 있다.
- [0063] 일 실시예에 따르면, 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 내부의 한 점을 중심으로 대칭형인 것일 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 샌드위치형 케진(keggin) 구조인 것일 수 있다.
- [0066] 일 실시예에 따르면, 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 아연을 중심으로 헤테로폴리 음이온이 대향되도록 결합되는 것일 수 있다.
- [0067] 일 실시예에 따르면, 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 셋 이상의 아연을 포함하는 것으로서, 셋 이상의 아연은 일 면 상에 위치하도록 촉매 중심부에 위치하여 상기 일 면을 중심으로 양 측에 헤테로폴리 음이온이 형성되는 것일 수 있다.
- [0068] 도 1은 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0069] 도 1을 참조하면, 아연(Zn)이 중앙에 배치되어 일 평면을 형성할 수 있고, 상기 일 평면을 중심으로 양 측면에 헤테로폴리 음이온이 위치하도록 결합하는 것일 수 있다.
- [0070] 도 1을 참조하면, 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 아연(Zn)이 이루는 일 평면을 중심으로 대칭인 것일 수 있다.
- [0071] 도 1을 참조하면, 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 아연(Zn)이 이루는 일 평면을 중심으로 점대칭인 것일 수 있다.
- [0073] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 이산화탄소에 광을 조사하여 환

원시커 메탄을 선택적으로 생성하는 반응에 사용되는 것일 수 있다.

[0074] 일 실시예에 따르면, 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 이산화탄소의 광환원 반응에 사용되는 것일 수 있다.

[0075] 일 실시예에 따르면, 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 이산화탄소를 환원하여 메탄을 선택적으로 형성하는 것일 수 있다.

[0076] 일 실시예에 따르면, 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 이산화탄소를 환원하여 메탄을 형성하되, 메탄의 선택비가 90% 이상인 것일 수 있다.

[0078] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 헤테로폴리 음이온은, 하기 화학식 1로 표현되는 것일 수 있다.

[0079] [화학식 1]

[0080] $(X\text{M}_m\text{O}_y)^{n-}$

[0081] (X는, H, B, P, S, As, Si, Ge, Ni, Rh, Sn, Al, Cu, I, Br, F, Fe, Co, Cr, Zn, Te, Mn 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나이고,

[0082] M은, Mo, V, Nb, W, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Zn, Rh, Ru, Ti, Al, Ga 및 In로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고,

[0083] m은, 5 내지 30의 정수인 것이고,

[0084] y는, 15 내지 110의 정수이고

[0085] n은, 5 내지 20의 정수이다)

[0086] 일 실시예에 따르면, 헤테로폴리 음이온은, 하기 화학식 2로 표현되는 것일 수 있다.

[0087] [화학식 2]

[0088] $(X\text{M}_m\text{O}_y)^{n-} \cdot (\text{H}_2\text{O})$

[0089] (X는, H, B, P, S, As, Si, Ge, Ni, Rh, Sn, Al, Cu, I, Br, F, Fe, Co, Cr, Zn, Te, Mn 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나이고,

[0090] M은, Mo, V, Nb, W, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Zn, Rh, Ru, Ti, Al, Ga 및 In로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고,

[0091] m은, 5 내지 30의 정수인 것이고,

[0092] y는, 15 내지 110의 정수이고

[0093] n은, 5 내지 20의 정수이다)

[0094] 일 실시예에 따르면, 바람직하게는, m과 y의 비는, 1 : 3 내지 1 : 4인 것일 수 있다.

[0096] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 M은, W(텅스텐)인 것이고, 상기 X는, P(인)인 것일 수 있다.

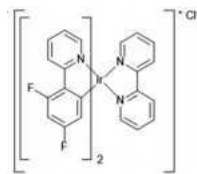
[0098] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 헤테로폴리 음이온은 라쿠너리 케긴(lacunary kegglin) 구조를 가지는 것일 수 있다.

[0100] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 평균 입자 크기가 0.80 nm 내지 3 nm이고, 수용액 내 평균 제타 전위가 -35 mV 내지 -12.5 mV인 것일 수 있다.

- [0102] 본 발명의 일 측면에 따른 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매의 제조방법은, H, B, P, S, As, Si, Ge, Ni, Rh, Sn, Al, Cu, I, Br, F, Fe, Co, Cr, Zn, Te, Mn 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 제1 화합물을 준비하는 단계; Mo, V, Nb, W, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Zn, Rh, Ru, Ti, Al, Ga 및 In로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 제2 화합물을 준비하는 단계; 상기 제1 화합물 및 제2 화합물을 혼합하여 하기 화학식 1로 표현되는 헤테로폴리 음이온을 형성하는 단계; 및 상기 헤테로폴리 음이온과 아연을 포함하는 화합물을 혼합하여 촉매를 제조하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0103] [화학식 1]
- [0104] $(XM_mO_y)^{n-}$
- [0105] (X는, H, B, P, S, As, Si, Ge, Ni, Rh, Sn, Al, Cu, I, Br, F, Fe, Co, Cr, Zn, Te, Mn 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나이고,
- [0106] M은, Mo, V, Nb, W, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Zn, Rh, Ru, Ti, Al, Ga 및 In로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고,
- [0107] m은, 5 내지 30의 정수인 것이고,
- [0108] y는, 15 내지 110의 정수이고
- [0109] n은, 5 내지 20의 정수이다)
- [0110] 일 실시예에 따르면, 헤테로폴리 음이온은, 하기 화학식 2로 표현되는 것일 수 있다.
- [0111] [화학식 2]
- [0112] $(XM_mO_y)^{n-} \cdot (H_2O)$
- [0113] (X는, H, B, P, S, As, Si, Ge, Ni, Rh, Sn, Al, Cu, I, Br, F, Fe, Co, Cr, Zn, Te, Mn 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나이고,
- [0114] M은, Mo, V, Nb, W, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Zn, Rh, Ru, Ti, Al, Ga 및 In로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고,
- [0115] m은, 5 내지 30의 정수인 것이고,
- [0116] y는, 15 내지 110의 정수이고
- [0117] n은, 5 내지 20의 정수이다)
- [0119] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매인 것일 수 있다.
- [0121] 본 발명의 일 측면에 따른 이산화탄소의 광환원 방법은, 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매를 준비하는 단계; 상기 메탄 생성용 폴리옥소메탈레이트 촉매를 용매에 용해시켜 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액에 광을 조사하여 이산화탄소를 환원하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0123] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광은, 자외선 또는 가시광선 영역의 빛인 것일 수 있다.
- [0124] 일 실시예에 따르면, 광(光)은, 300 nm 내지 800 nm의 빛인 것일 수 있다.
- [0126] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 용액은, Ir을 포함하는 광흡수제를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0127] 일 실시예에 따르면, 광흡수제는, Ir(III)을 포함하는 것일 수 있다.

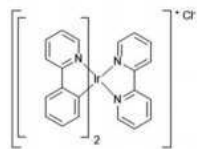
[0128] 일 실시예에 따르면, 광흡수제는, 하기 화학식 3 내지 6으로 표현되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0129] [화학식 3]



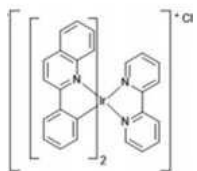
[0130]

[0131] [화학식 4]



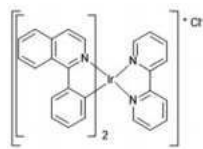
[0132]

[0133] [화학식 5]



[0134]

[0135] [화학식 6]



[0136]

[0137] 일 실시예에 따르면, 광흡수제는, 빛을 받아 전자를 생성하는 역할을 수행하는 것일 수 있다.

[0138] 일 실시예에 따르면, 광흡수제는, 빛을 받아 전자를 광여기 시킨 후 이를 폴리옥소메탈레이트 촉매에 제공하는 것일 수 있다.

[0140] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 용액은, Na_2SO_3 를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0141] 일 실시예에 따르면, Na_2SO_3 는, 전자 공여체로서 기능하는 것일 수 있다.

[0142] 일 실시예에 따르면, Na_2SO_3 는, 이산화탄소의 환원 반응에 필요한 전자를 전달하는 역할을 수행하는 것일 수 있다.

[0144] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 환원하는 단계를 거쳐 메탄이 선택적으로 형성되는 것이고, 상기 메탄에 대한 선택비는, 90% 이상인 것일 수 있다.

[0145] 일 실시예에 따르면, 환원하는 단계를 거쳐 생성되는 메탄에 대한 선택비는, 93% 이상인 것일 수 있다.

[0147] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 환원하는 단계 이전에, 상기 용액에 이산화탄소를 포화시키는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

- [0149] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0150] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0152] **제조예**
- [0153] $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 120 g을 증류수 150 mL에 용해시켰다. 이후, Na_2HPO_4 8.17 g 및 아세트산 22 mL를 추가로 넣어주었다. 약 1분이 지난 뒤, 형성된 흰색의 앙금을 진공 여과를 통해 수득하였고, 이를 140 °C에서 6시간 동안 열처리하여 $\beta\text{-(PW}_9\text{O}_{34})^{9-}$ 를 획득하였다.
- [0154] $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 0.99 g 준비하여 증류수 12 mL에 용해시킨 뒤, $\beta\text{-(PW}_9\text{O}_{34})^{9-}$ 5.1 g을 혼합한 뒤 약 10분 동안 교반시켰다. 이후, KCl 1 g을 넣어 흰색의 침전물을 형성시킨 뒤 이를 진공 여과 및 건조하여, 파우더를 수득하였다.
- [0156] **실험예 1**
- [0157] 제조예에 따라 제조된 폴리옥소메탈레이트 촉매를 XRD 분석을 수행하였다. XRD 분석을 통해 폴리옥소메탈레이트 촉매의 입자 형태 및 화학식을 알아낼 수 있었다.
- [0158] 도 2는 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 XRD 측정 그래프이다.
- [0159] 도 2를 참조하면, 폴리옥소메탈레이트 촉매를 샌드위치 케진 형태로 상정하였을 때의 XRD 시뮬레이션 결과(하단)와 비교하여 실제 측정 XRD 결과(상단)가 거의 일치하는 것을 확인할 수 있었으며, 폴리옥소메탈레이트 촉매가 샌드위치 케진 구조를 가지는 것을 알 수 있었다.
- [0160] 이에 따라 제조된 파우더의 화학식은 $\text{K}_{10}[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 로 확인되었다.
- [0161] 도 3은 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 화학식이다.
- [0162] 도 3을 참조하면, 네 개의 아연이 일 면 상에 형성되어 상기 일 면의 양 측에 라쿠너리 케진 구조의 헤테로폴리음이온이 각각 하나씩 대향되도록 형성되는 것일 수 있다.
- [0164] **실험예 2**
- [0165] 제조예에 따라 제조된 폴리옥소메탈레이트 촉매의 사이즈 및 수용액에서의 입자 크기 및 제타 전위를 측정하였다.
- [0166] 도 4는 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 DLS 측정 결과 그래프이다.
- [0167] 도 4를 참조하면, 0.83 nm의 입자 크기를 가지는 폴리옥소메탈레이트 촉매가 가장 큰 부피를 차지하는 것(약 25 부피%)을 확인할 수 있다.
- [0168] 도 5는 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 제타 전위 측정 결과 그래프이다.
- [0169] 도 5를 참조하면, 제조예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매는, -26.13 mV의 평균 제타 전위를 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0171] **실험예 3**
- [0172] 제조예에 따라 제조된 폴리옥소메탈레이트 촉매의 EXAFS 분석을 통해 아연 원소와 주변 원소들 간의 거리를 측정하였다.
- [0173] 도 6은 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 EXAFS 측정 결과 그래프이다.

[0174] 도 6을 참조하면, 아연과 산소 간에는 1.50 Å의 거리를 가지고, 아연과 텅스텐 간에는 2.88 Å 또는 3.37 Å의 거리를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0175] 상기 결과를 통해, 아연 원소 하나를 기준으로, 둘 이상의 거리를 가지는 상이한 텅스텐이 존재하고, 이를 통해 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매는 샌드위치 케진 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0177] 실험예 4

[0178] 제조예에 따라 제조된 폴리옥소메탈레이트 촉매를 아르곤이 포화된 용액과 이산화탄소가 포화된 0.1 M KHCO_3 용액에 각각 넣은 뒤, 순환전압전류법(CV)을 1 사이클 수행하였다.

[0179] 도 7은 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 아르곤 포화 용액 및 이산화탄소 포화 용액에서의 CV 곡선을 나타낸 그래프이다.

[0180] 도 7을 참조하면, 아르곤 포화 용액에서의 CV 결과와 달리 이산화탄소 포화 용액에서는 약 0.5 V vs RHE에서 환원 피크가 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0181] 따라서, 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매는, 이산화탄소 환원 반응시 촉매로 사용 가능한 것을 확인할 수 있다.

[0183] 실험예 5

[0184] 제조예에 따라 제조된 폴리옥소메탈레이트 촉매를 이산화탄소가 포화된 0.1 M KHCO_3 용액에 넣은 뒤, 가시광선 영역의 빛을 조사하여 6시간 동안 반응시켰을 때, 2시간 간격으로 생성되는 가스 생성물을 측정하였다.

[0185] 도 8은 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 시간에 따른 가스 생성물의 분포를 나타낸 그래프이다.

[0186] 도 8을 참조하면, 일산화탄소나 수소에 비해 메탄이 상대적으로 많이 생성되는 것을 확인할 수 있다.

[0187] 도 8을 참조하면, 6시간 동안 가시광선 조사에 따른 광환원 결과, 메탄은 4.16 $\mu\text{mol/g}$ 이 생성되었으나, 상대적으로 일산화탄소나 수소는 0.5 $\mu\text{mol/g}$ 도 생성되지 않은 것을 확인할 수 있다.

[0188] 도 9는 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매의 가스 생성물 별 선택비를 나타낸 그래프이다.

[0189] 이산화탄소를 환원하여 메탄이 생성되기 위해서는 전자 8개가 필요하고, 일산화탄소나 수소가 생성되기 위해서는 전자 2개가 필요한 점을 고려하여 생성물의 선택비를 계산하면, 메탄에 대한 선택비가 94.7%로 상당히 높은 수치를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0191] 실험예 6

[0192] 제조예에 따라 제조된 폴리옥소메탈레이트 촉매의 상태 밀도를 측정하였다.

[0193] 도 10은 일 실시예에 따른 폴리옥소메탈레이트 촉매 및 중간 물질인 *CO의 상태밀도를 계산하여 나타낸 그래프이다.

[0194] 도 10을 참조하면, 폴리옥소메탈레이트 촉매 Zn의 d-오비탈과 *CO의 C의 p-오비탈이 상당히 겹쳐져 있는 것을 확인할 수 있다.

[0195] 도 10을 참조하면, 폴리옥소메탈레이트 촉매와 *CO 분자 사이에 강한 전자 혼성화(electronic hybridization)이 존재하는 것이 확인된다.

[0196] 촉매와 *CO 분자 사이의 오비탈 중첩을 통해 *CO에서 메탄 생성까지의 반응에 있어 전자 전달이 용이한 점을 확인할 수 있었다.

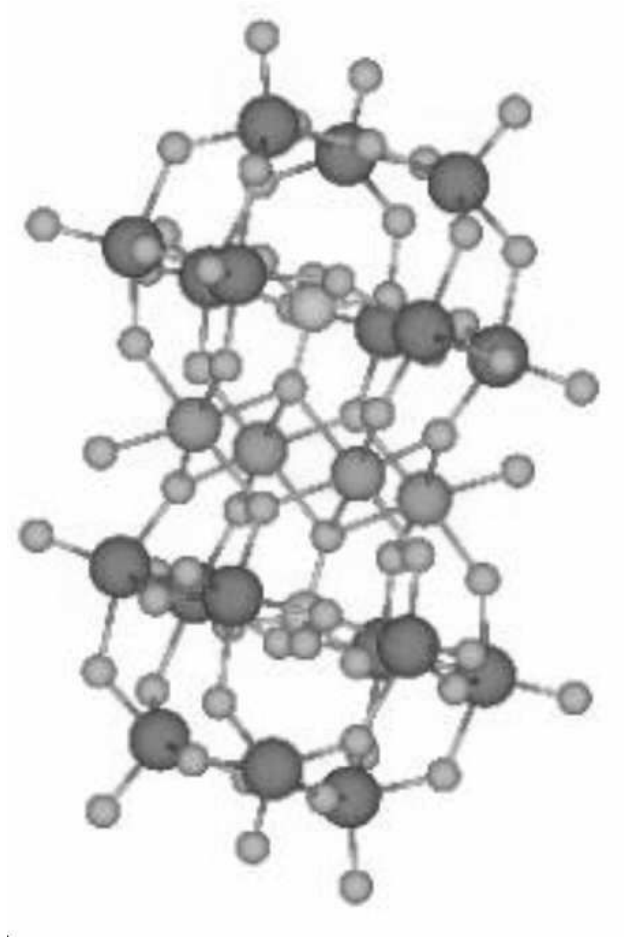
[0198] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다

른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

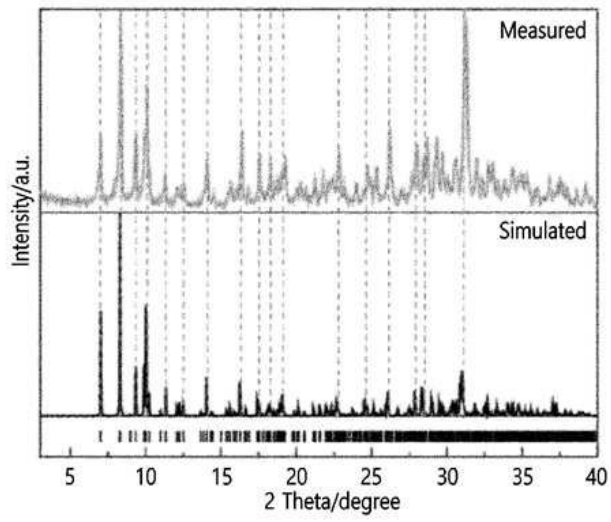
[0199] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

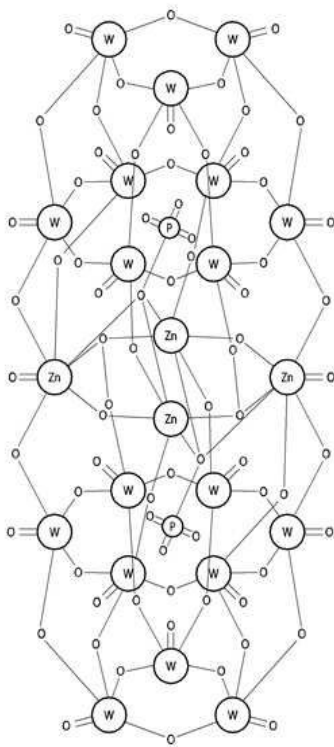
도면1



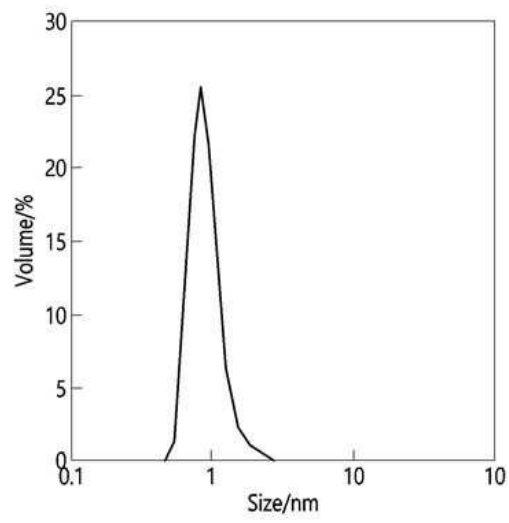
도면2



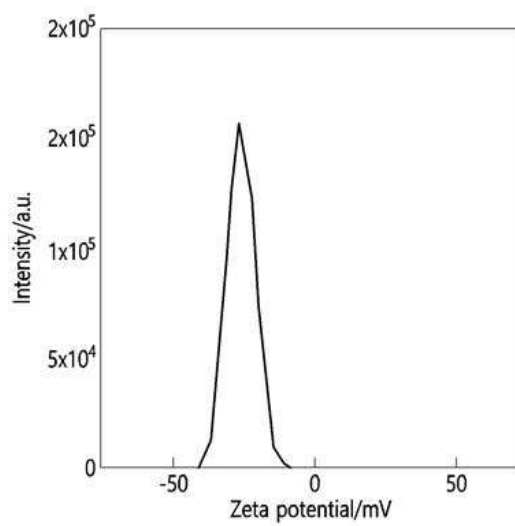
도면3



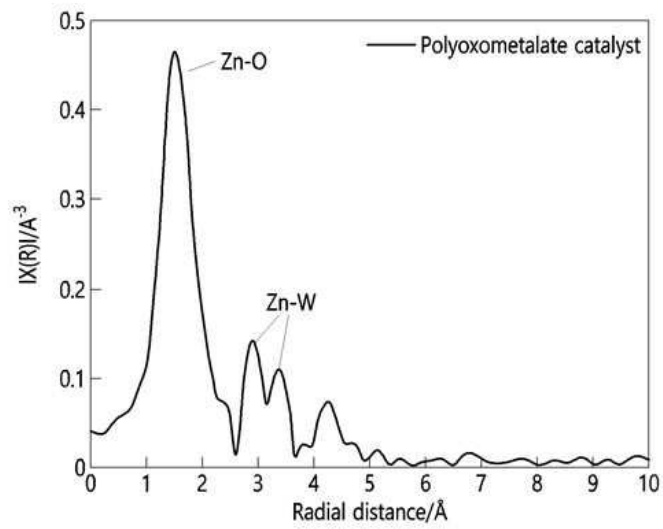
도면4



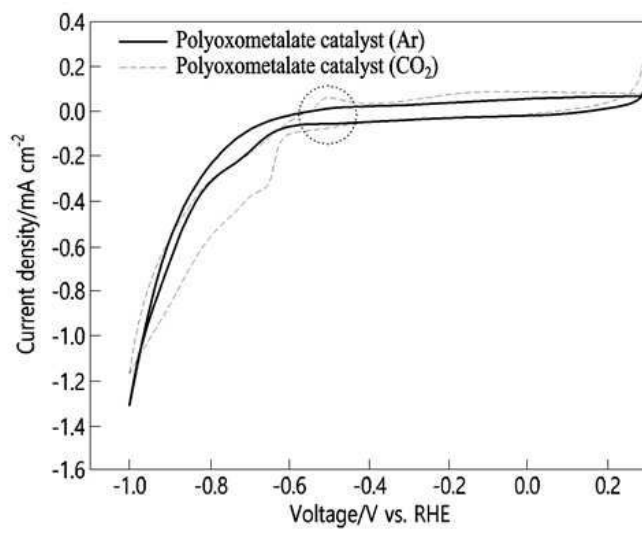
도면5



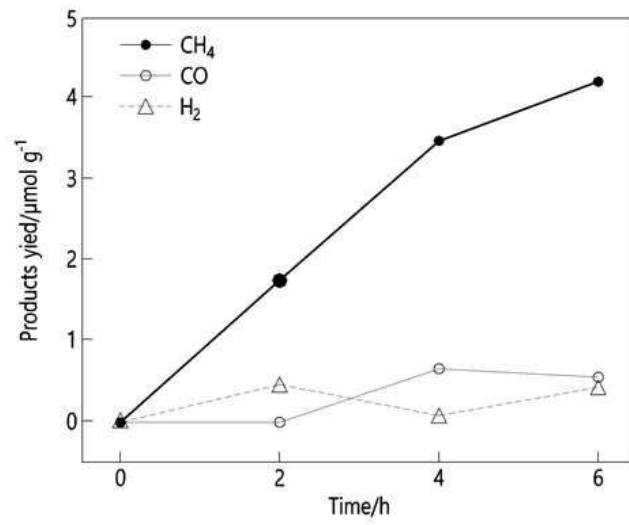
도면6



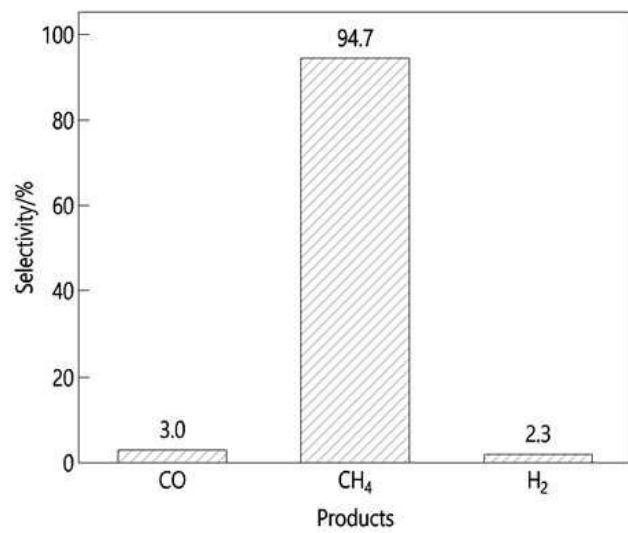
도면7



도면8



도면9



도면10

