



등록특허 10-2583477



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월27일

(11) 등록번호 10-2583477

(24) 등록일자 2023년09월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/75 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 35/08 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01) *C25B 11/091* (2021.01)
C25B 3/25 (2021.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/75 (2013.01)
B01J 21/066 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0106869

(22) 출원일자 2021년08월12일

심사청구일자 2021년08월12일

(65) 공개번호 10-2022-0021432

(43) 공개일자 2022년02월22일

(30) 우선권주장

1020200101751 2020년08월13일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

Cheoulwoo Oh et al, Electrocatalytic methane oxidation on Co₃₀₄- incorporated ZrO₂ nanotube powder, Applied Catalysis B: Environmental, 283 (2021) 119653, 1~8쪽, 2020.10.22.온라인공개

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 하금률

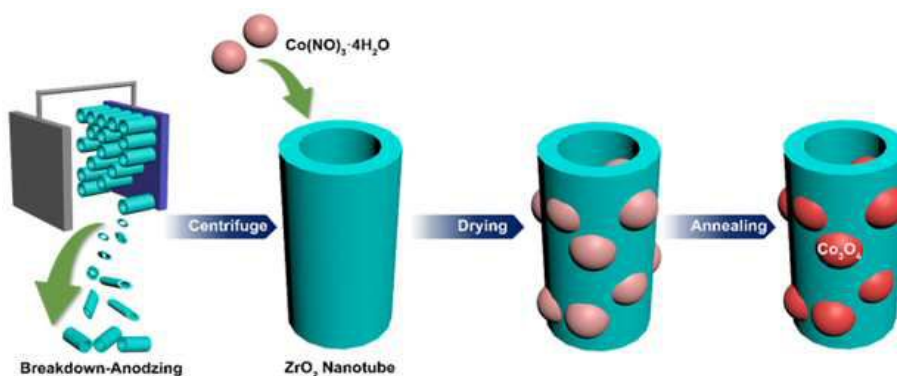
(54) 발명의 명칭 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체, 이의 제조방법, 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 포함하는 메탄가스 전환용 촉매 및 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 이용한 메탄가스 전환 방법

(57) 요약

본 발명은 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체, 이의 제조방법, 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 포함하는 메탄가스 전환용 촉매 및 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 이용한 메탄가스 전환 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 산화지르코늄 나노튜브 지지체의 표

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



면 상에 산화코발트 나노입자를 결합시키되, 지르코늄 및 코발트를 최적 원소비로 결합시켜 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 제조함으로써 촉매 활성부위의 증가에 따라 메탄가스로부터 1-프로판올 및 2-프로판올과 같은 알코올로의 전환 효율, 반응속도 및 선택성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 또한 값비싼 산화제를 사용하지 않아 제조비용을 절감할 수 있고, 상온에서도 메탄가스 전환이 가능하여 경제성 및 생산성을 향상시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

B01J 35/0006 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 35/026 (2013.01)
B01J 35/08 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 37/009 (2013.01)
B01J 37/031 (2013.01)
C25B 11/091 (2021.01)
C25B 3/25 (2022.01)

(56) 선행기술조사문헌

Ming Ma et al, Ultrahigh Electrocatalytic Conversion of Methane at Room Temperature, Adv. Sci. 2017, 4, 1700379, 1~8쪽, Supporting Information 1~14쪽, 2017.9.11. 발행

Wei Jiang et al, Preparation and photocatalytic performance of ZrO₂ nanotubes fabricated with anodization process, Applied Surface Science, 307 (2014) 407 내지 413쪽, 2014.4.16. 온라인 공개

Woo-Jin Lee et al, Zirconium Oxide Nanotubes Synthesized via Direct Electrochemical Anodization, Electrochemical and Solid-State Letters, 8 (3) B7 내지 B9쪽, 2005. 발행

Nengneng Xu et al, Electro-conversion of methane to alcohols on “capsule-like” binary metal oxide catalysts, Applied Catalysis B: Environmental 282, 119572, 2020.9.23. 온라인 공개

명세서

청구범위

청구항 1

산화지르코늄 나노튜브 지지체; 및

상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체의 표면 상에 결합된 산화코발트 나노입자;를 포함하는 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체로서,

상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체는 X-선 광전자 분광스펙트럼(XPS) 분석 시, 529 내지 531 eV 및 531 내지 533 eV에서 산소 이온(O) 피크(P1) 및 수산화 이온(OH) 피크(P2)가 나타나고, 상기 P1/P2의 세기(intensity) 비율이 0.6 내지 0.9이고,

상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체는, 지르코늄(Zr):코발트(Co) 원소비가 유도결합플라즈마 분광분석기(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)로 분석하여 0.1 내지 0.14 인 것을 특징으로 하는 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체는 평균 입경이 10 내지 120 nm인 것인 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산화코발트 나노입자는 구형, 막대형, 중공형 및 타원형으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 형태인 것인 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 산화코발트 나노입자는 평균 입경이 5 내지 150 nm인 것인 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체는 비표면적이 16 내지 50 m²/g인 것인 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체.

청구항 6

삭제

청구항 7

전도성 기재; 및

상기 전도성 기재 상에 형성된 제1항 내지 제5항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체층;

을 포함하는 메탄가스 전환용 전기화학적 촉매.

청구항 8

제7항에 따른 메탄가스 전환용 전기화학적 촉매를 포함하는 메탄가스 전환 장치.

청구항 9

산화지르코늄 나노튜브 지지체를 제조하는 단계;

용매에 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체 분말 및 코발트 전구체를 Zr:Co의 원소비가 1:4 내지 1:6이 되도록 투입한 후 초음파 처리하여 전구체 혼합물을 제조하는 단계;

상기 전구체 혼합물을 열수 처리하여 반응 생성물을 제조하는 단계; 및

상기 반응 생성물을 어닐링(annealing)하여 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체의 표면 상에 산화코발트 나노입자가 결합된 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체는 X-선 광전자 분광스펙트럼(XPS) 분석 시, 529 내지 531 eV 및 531 내지 533 eV에서 산소 이온(O) 피크(P1) 및 수산화 이온(OH) 피크(P2)가 나타나고, 상기 P1/P2의 세기(intensity) 비율이 0.6 내지 0.9이고,

상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체는, 지르코늄(Zr):코발트(Co) 원소비가 유도결합플라즈마 분광분석기(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)로 분석하여 0.1 내지 0.14 인 것을 특징으로 하는 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체를 제조하는 단계는 전해액에 작업전극(working electrode)으로 지르코늄(Zr)과 상대전극(counter electrode)으로 백금(Pt)을 침지하는 단계; 및

상기 지르코늄 및 백금이 침지된 전해액에 전압을 인가한 후 양극 산화(breakdown anodization)하여 산화지르코늄 나노튜브 지지체를 제조하는 단계;

를 더 포함하는 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 전해액은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4F 또는 이들의 혼합용액인 것인 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 전압은 50 내지 80 V의 전압에서 60 내지 100 분 동안 수행하는 것인 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 코발트 전구체는 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화코발트(CoCl_2) 및 아세트산코발트($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 반응 생성물을 제조하는 단계에서 열수 처리는 100 내지 140 °C에서 1 내지 5 시간 동안 수행하는 것인 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 제조하는 단계에서 어닐링은 350 내지 650 °C에서 1 내지 6 시간 동안 수행하는 것인 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

제9항에 있어서,

상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체를 제조하는 단계는 전해액에 작업전극(working electrode)으로 지르코늄(Zr)과 상대전극(counter electrode)으로 백금(Pt)을 침지하는 단계; 및 상기 지르코늄 및 백금이 침지된 전해액에 전압을 인가한 후 양극 산화(breakdown anodization)하여 산화지르코늄 나노튜브 지지체를 제조하는 단계;를 더 포함하고,

상기 전해액은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 및 NH_4F 의 혼합용액이고,

상기 전압은 58 내지 62 V의 전압에서 75 내지 85 분 동안 수행하고,

상기 코발트 전구체는 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)이고,

상기 반응 생성물을 제조하는 단계에서 열수 처리는 115 내지 125 °C에서 2.5 내지 3.5 시간 동안 수행하고,

상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 제조하는 단계에서 어닐링은 480 내지 520 °C에서 2 내지 4 시간 동안 수행하고,

상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체는 평균 입경이 40 내지 60 nm이고,

상기 산화코발트 나노입자는 평균 입경이 20 내지 40 nm인 막대형 또는 타원형 형태로 이루어지고,

상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체는 비표면적이 32 내지 35 m^2/g 이고,

상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체는 X-선 광전자 분광스펙트럼(XPS) 분석 시, 529 내지 531 eV 및 531 내지 533 eV에서 산소 이온(O) 피크(P1) 및 수산화 이온(OH) 피크(P2)가 나타나고, 상기 P1/P2의 세기(intensity) 비율이 0.6 내지 0.7인 것인 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 18

제1항 내지 제5항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 메탄가스 전환용 촉매 복합체의 존재 하에 메탄가스를 투입하고 전기화학적 산화를 통하여 메탄가스를 알코올로 전환시키는 단계;를 포함하는 메탄가스 전환 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 전기화학적 산화는 1.5 내지 1.8 V의 전압에서 3 내지 16 시간 동안 수행하는 것인 메탄가스 전환 방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 전기화학적 산화에 의해 생성되는 최종 생성물은 1-프로판올, 2-프로판올, 에탄올, 아세톤, 메탄올, 포름알데히드 및 아세트알데히드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 메탄가스 전환 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체, 이의 제조방법, 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 포함하는 메탄가스 전환용 촉매 및 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 이용한 메탄가스 전환 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 천연 가스의 주성분인 메탄(CH_4)은 풍부하고 높은 에너지 밀도로 인해 부가가치 화학 물질과 연료 합성에 중요한 공급원이다. 그러나 메탄가스는 이산화탄소의 25 배로 지구 온난화를 초래하는 문제가 있다. 최근에는 메탄가와 같은 강력한 온실 가스가 대기로 방출되는 것을 막기 위해 메탄을 이산화탄소로 완전히 연소시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 이러한 이산화탄소로의 완전 연소는 중요한 공급원에서 폐가스로 메탄의 가치를 낮추기 때문에 메탄을 유용한 화학물질 및 연료로 부분 산화시키는 방법이 중요하다. 그러나 부분 산화를 위한 메탄의 활성화는 대칭적인 비극성 구조 때문에 까다로운 문제가 있다. 또한 메탄은 탄화수소 중에서 가장 단순한 알칸 구조와 가장 강한 CH 결합(104 kcal/mol 의 결합 해리 에너지)을 가지고 있으며, 특히 CH 결합을 끊기 위해서는 가혹한 조건이 필요하다.

[0003] 기상반응을 통한 메탄 전환은 산업적 방법인 증기 개질에 의해 달성되었지만 증기 개질 공정은 650°C 이상의 높은 작동 온도와 상대적으로 낮은 전환 효율로 인해 많은 양의 에너지를 소비한다. 이에 따라 액상에서 메탄올과 고급 탄화수소로의 직접 경로를 연구 개발하고 있으나, 직접 경로에 대한 해결 과제들이 여전히 장애물이 남아있다.

[0004] 기존에는 변환 효율을 개선하기 위해 Hg 및 Pt와 같은 친전자성 금속을 촉매로 사용하여 메탄을 메탄올로 변환시켰으나, 변환 시 180°C 의 높은 온도가 요구되는 문제가 있다. 또한 값비싼 산화제가 불리한 열역학을 향상시키기 위해 사용되고 있다. 산화제의 예로 H_2O_2 에 용해된 염화금을 사용하였으나, 비록 H_2O_2 가 메탄 산화를 촉진하

더라도 H_2O_2 의 높은 비용은 경제적으로 실행 가능성이 떨어진다.

[0005] 한편, 전이금속 산화물은 귀금속보다 비용이 저렴하고 풍부하기 때문에 수십년 동안 전기 촉매로 널리 사용되어 왔다. 환원성 산화물인 산화코발트(Co_3O_4)의 표면은 우수한 산소 교환 능력을 가지고 있어 메탄 산화를 위한 촉매로 적용할 수 있다. 기존에는 이러한 산화코발트(Co_3O_4)를 메탄 산화 촉매로 적용할 경우 산화지르코늄(ZrO_2)을 지지체로 사용한 ZrO_2/Co_3O_4 촉매 복합체를 제조하였다.

[0006] 그러나 이러한 ZrO_2/Co_3O_4 촉매 복합체는 탄산염 전해질을 이용한 전기화학적 메탄 산화의 양극으로 사용되어 왔으나, 촉매의 활성 사이트가 부족하고, 주 반응물인 메탄의 확산이 어려워 반응속도가 낮아 C_3 액체 연료를 생성할 수 있음에도 불구하고 낮은 메탄가스 전환 효율과 선택성을 가지는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1976007호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 메탄가스로부터 1-프로판올 및 2-프로판올과 같은 알코올로의 전환 효율, 반응속도 및 선택성이 현저하게 향상된 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 포함하는 메탄가스 전환용 전기화학적 촉매를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 상기 메탄가스 전환용 전기화학적 촉매를 포함하는 메탄가스 전환 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0011] 또한 본 발명은 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0012] 또한 본 발명은 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 이용하여 메탄가스 전환 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 산화지르코늄 나노튜브 지지체; 및 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체의 표면 상에 결합된 산화코발트 나노입자;를 포함하는 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체로서, 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체 내 지르코늄(Zr):코발트(Co)의 원소비가 1:2 내지 1:10인 것인 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 제공한다.

[0014] 또한 본 발명은 전도성 기재; 및 상기 전도성 기재 상에 형성된 본 발명에 따른 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체층;을 포함하는 메탄가스 전환용 전기화학적 촉매를 제공한다.

[0015] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 메탄가스 전환용 전기화학적 촉매를 포함하는 메탄가스 전환 장치를 제공한다.

[0016] 또한 본 발명은 산화지르코늄 나노튜브 지지체를 제조하는 단계; 용매에 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체 및 코발트 전구체를 투입한 후 초음파 처리하여 전구체 혼합물을 제조하는 단계; 상기 전구체 혼합물을 열수 처리하여 반응 생성물을 제조하는 단계; 및 상기 반응 생성물을 어닐링(annealing)하여 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체의 표면 상에 산화코발트 나노입자가 결합된 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 제조하는 단계;를 포함하는 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0017] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 메탄가스 전환용 촉매 복합체의 존재 하에 메탄가스를 투입하고 전기화학적 산

화를 통하여 메탄가스를 알코올로 전환시키는 단계;를 포함하는 메탄가스 전환 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체는 산화지르코늄 나노튜브 지지체의 표면 상에 산화코발트 나노입자를 결합시키되, 지르코늄 및 코발트를 최적 원소비로 결합시킴으로써 촉매 활성부위의 증가에 따라 메탄가스로부터 1-프로판올 및 2-프로판올과 같은 알코올로의 전환 효율, 반응속도 및 선택성을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0019] 또한 본 발명에 따른 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체는 값비싼 산화제를 사용하지 않아 제조비용을 절감할 수 있고, 상온에서도 메탄가스 전환이 가능하여 경제성 및 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0020] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 ZrO_2 나노튜브/ Co_3O_4 촉매 복합체의 제조과정을 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 ZrO_2 나노튜브/ Co_3O_4 촉매 복합체를 이용한 메탄 가스의 전기화학적 전환방법을 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 비교예 1에서 제조된 1-4 ZrO_2/Co_3O_4 촉매 복합체의 SEM 이미지이다.
- 도 4는 ZrO_2 NT(a)와 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 1-4 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체(b)의 SEM 이미지이다.
- 도 5는 ZrO_2 NT(a)와 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 1-4 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체(b)의 TEM 이미지이다.
- 도 6은 순수 ZrO_2 NT의 어닐링(annealing) 전후와 순수 Co_3O_4 의 XRD 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 제조된 각 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 8은 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 1-4 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체의 원소 맵핑(element mapping) 이미지이다.
- 도 9는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 제조된 1-4 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체(a, c, d) 및 비교예 1에서 제조된 1-4 ZrO_2/Co_3O_4 촉매 복합체(b)의 XPS 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 10은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 제조된 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체의 Zr 3d(a) 및 Co 2p(b)의 XRD 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 11은 Ar 및 CH_4 포화 전해질을 사용한 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 1-2 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 및 1-6 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체의 LSV 곡선이다.
- 도 12는 Ar 및 CH_4 포화 전해질을 사용한 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3과 비교예 1에서 제조된 촉매 복합체의 LSV 곡선(a, b, c)과 CH_4 포화 전해질을 사용한 1-4 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체(실시예 2) 및 1-4 ZrO_2/Co_3O_4 촉매 복합체(비교예 1)의 Nyquist plots(d)을 나타낸 것이다.
- 도 13은 Ar 및 CH_4 포화 전해질을 사용한 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 제조된 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체의 LSV 곡선이다.
- 도 14는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 1-4 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체(a) 및 상기 비교예 1에서 제조된 1-4 ZrO_2/Co_3O_4 촉매 복합체(b)에 대하여 10, 25, 50, 100, 200 및 400 mV/s의 스캔 속도에서 non-Faradaic region에서 측정된 순환전압전류법(CV) 측정 결과와 -0.02 V vs Ag/AgCl에서 측정된 충전 전류(c)를 나타낸 것이다.

도 15는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체를 이용하여 메탄 산화의 전압 변화(1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8 V, 6 hr)에 따른 ¹H-NMR 스펙트럼(a) 및 메탄 산화 시간 변화(3, 6, 12 hr, 1.6 V)에 따른 ¹H-NMR 스펙트럼(b) 결과를 나타낸 것이다.

도 16은 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체를 이용하여 전기화학적 메탄 산화의 시간 변화(3, 6, 12 hr, 1.6 V) 후 생성물 생산 속도(a) 및 생성물 선택도(b)를 나타낸 것이다.

도 17은 메탄 산화 성능 후 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체의 XRD 스펙트럼 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0023] 본 발명은 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체, 이의 제조방법, 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 포함하는 메탄가스 전환용 촉매 및 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 이용한 메탄가스 전환 방법에 관한 것이다.
- [0024] 앞서 설명한 바와 같이, 기존에는 메탄가스 전환을 위해 Hg 및 Pt과 같은 친전자성 금속을 촉매로 사용하여 메탄을 메탄올로 변환하였으나, 변환 시 높은 반응온도가 요구되었고, 값비싼 산화제의 사용으로 제조비용이 많이 드는 문제가 있었다. 또한 기존의 ZrO₂/Co₃O₄ 촉매 복합체는 비표면적이 낮고 반응속도가 느린 문제가 있어 낮은 메탄가스 전환 효율과 선택성을 가지는 문제가 있었다.
- [0025] 이에 본 발명에서는 산화지르코늄 나노튜브 지지체의 표면 상에 산화코발트 나노입자를 결합시키되, 지르코늄 및 코발트를 최적 원소비로 결합시켜 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 제조함으로써 촉매 활성부위의 증가에 따라 메탄가스로부터 1-프로판올 및 2-프로판올과 같은 알코올로의 전환 효율, 반응속도 및 선택성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 또한 값비싼 산화제를 사용하지 않아 제조비용을 절감할 수 있고, 상온에서도 메탄가스 전환이 가능하여 경제성 및 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0026] 구체적으로 본 발명은 산화지르코늄 나노튜브 지지체; 및 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체의 표면 상에 결합된 산화코발트 나노입자;를 포함하는 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체로서, 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체 내 지르코늄(Zr):코발트(Co)의 원소비가 1:2 내지 1:10인 것인 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 제공한다.
- [0027] 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체는 상기 촉매 복합체 내 지르코늄(Zr):코발트(Co)의 원소비가 1:2 내지 1:10, 바람직하게는 1:3 내지 1:8, 가장 바람직하게는 1:4 내지 1:7일 수 있다. 이때, 상기 코발트의 원소비가 2 미만이면 촉매의 전도도를 감소시키고, 전하이동 능력을 불량하게 하여 메탄 산화 반응을 저하시킬 수 있고, 반대로 10 초과이면 과도한 촉매 활성반응으로 인해 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체로부터 탄산염의 전달이 어려울 수 있다.
- [0028] 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체는 높은 안정성을 가지며, 기존의 산화지르코늄 나노입자에 비해 비표면적이 현저하게 높아 촉매 입자인 상기 산화코발트 나노입자와의 균일하고 고른 분산을 유도할 수 있고, 촉매의 활성 사이트를 증가시킬 수 있다. 또한 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체는 전자 수용 능력과 탄산 이온의 우수한 흡착 능력을 가져 산소 공여체로서 탄산염을 전달하는 역할을 할 수 있고 이로 인해 메탄가스의 부분 메탄 산화를 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0029] 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체는 평균 입경이 10 내지 120 nm, 바람직하게는 20 내지 100 nm, 더욱 바람직하게는 30 내지 80 nm, 가장 바람직하게는 40 내지 60 nm일 수 있다. 이때, 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체의 평균 입경이 10 nm 미만이면 나노튜브 지지체 형성이 충분히 이루어지지 않을 수 있고, 반대로 120 nm 초과이면 형성된 산화지르코늄 튜브가 무너질 수 있다.
- [0030] 상기 산화코발트(Co₃O₄) 나노입자는 우수한 산소 교환 능력을 가지고 있어 메탄 산화를 위한 촉매로 적용 가능하고, 높은 안정성을 가지며, 스핀넬 구조로 인해 상대적으로 약한 M-O 결합을 가져 표면 산화에 중요한 산소 공석(oxygen vacancy)이 표면에서 쉽게 이동 가능한 이점이 있다. 특히 상기 산화코발트 나노입자는 상기 산화지르코늄 나노튜브와 약한 상호작용을 가져 상기 산화코발트 나노입자의 환원성이 감소하는 것을 방지할 수 있다.

일반적으로 전이금속 산화물과 지지체가 결합하면 전이금속 산화물의 환원성이 영향을 받으며, 약한 상호 작용은 화학적 결합이 없는 물리적 결합의 결과로 혼합된 금속 산화물이 부재함을 의미한다.

- [0031] 상기 산화코발트 나노입자는 구형, 막대형, 중공형 및 타원형으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 형태일 수 있고, 바람직하게는 막대형 또는 타원형일 수 있다.
- [0032] 상기 산화코발트 나노입자는 평균 입경이 5 내지 150 nm, 바람직하게는 10 내지 100 nm, 더욱 바람직하게는 15 내지 50 nm, 가장 바람직하게는 20 내지 40 nm일 수 있다. 이때, 상기 산화코발트 나노입자의 평균 입경이 5 nm 미만이면 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체와의 접합이 어려울 수 있고, 반대로 150 nm 초과이면 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체를 덮어 버릴 수 있다.
- [0033] 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체는 비표면적이 16 내지 50 m²/g, 바람직하게는 20 내지 45 m²/g, 더욱 바람직하게는 26 내지 42 m²/g, 가장 바람직하게는 32 내지 35 m²/g일 수 있다. 이때, 상기 촉매 복합체의 비표면적이 16 m²/g 미만이면 촉매의 활성 사이트 감소로 인해 메탄가스의 전환효율이 저하될 수 있고, 반대로 50 m²/g 초과이면 촉매의 안정성이 저하될 수 있다. 이러한 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체는 우수한 비표면적을 가져 낮은 전위 영역에서도 전기화학적 메탄 산화를 향상시킬 수 있다.
- [0034] 특히, 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체는 촉매 복합체 내 지르코늄(Zr) 및 코발트(Co)의 특정 원소비 범위를 만족하여야만 이들의 강한 상호작용에 의해 촉매의 이온 전도성을 증가시킬 수 있는데, 이때 X-선 광전자 분광스펙트럼(XPS) 분석 시, 529 내지 531 eV 및 531 내지 533 eV에서 산소 이온(O) 피크(P1) 및 수산화 이온(OH) 피크(P2)가 나타나고, 상기 P1/P2의 세기(intensity) 비율이 0.6 내지 0.9일 수 있고, 바람직하게는 0.6 내지 0.7일 수 있다.
- [0035] 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체가 XPS 분석 결과에서 이러한 피크들과 세기 비율을 보이는 경우, 상기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지 않았지만 촉매의 이온 전도성 및 탄산염 이온의 흡착력을 증가시켜 더욱 향상된 촉매 활성을 가지는 이점이 있다.
- [0036] 이러한 본 발명의 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체는 상기 산화지르코늄 나노튜브의 표면 상에 결합된 산화코발트 나노입자가 메탄가스의 확산 경로를 제공하고, 노출되는 촉매 활성 부위가 많아 전기화학적 메탄 산화를 촉진하고, 반응 속도를 향상시켜 우수한 촉매 활성을 가질 수 있다.
- [0037] 한편, 본 발명은 전도성 기재; 및 상기 전도성 기재 상에 형성된 본 발명에 따른 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체층;을 포함하는 메탄가스 전환용 전기화학적 촉매를 제공한다.
- [0038] 상기 전도성 기재는 그래핀, 카본블랙, 구리, 니켈 및 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 메탄가스 전환용 전기화학적 촉매를 포함하는 메탄가스 전환 장치를 제공한다.
- [0040] 또한, 본 발명은 산화지르코늄 나노튜브 지지체를 제조하는 단계; 용매에 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체 및 코발트 전구체를 투입한 후 초음파 처리하여 전구체 혼합물을 제조하는 단계; 상기 전구체 혼합물을 열수 처리하여 반응 생성물을 제조하는 단계; 및 상기 반응 생성물을 어닐링(annealing)하여 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체의 표면 상에 산화코발트 나노입자가 결합된 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 제조하는 단계;를 포함하는 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0041] 도 1은 본 발명에 따른 ZrO₂ 나노튜브/Co₃O₄ 촉매 복합체의 제조과정을 개략적으로 나타낸 것이다. 상기 도 1을 참고하면, 비표면적이 높은 ZrO₂ 나노튜브에 코발트 전구체를 혼합한 후 열수 처리하여 반응 생성물을 제조한다. 그 다음 상기 반응 생성물을 어닐링하여 ZrO₂ 나노튜브의 표면 상에 산화코발트 나노입자가 결합된 ZrO₂ 나노튜브/Co₃O₄ 촉매 복합체를 형성하는 것을 보여준다.
- [0042] 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체를 제조하는 단계는 상기 도 1에 개략적으로 나타낸 바와 같이 전해액에 작업전극(working electrode)으로 지르코늄(Zr)과 상대전극(counter electrode)으로 백금(Pt)을 침지하는 단계; 및 상기 지르코늄 및 백금이 침지된 전해액에 전압을 인가한 후 양극 산화(breakdown anodization)하여 산화지르코늄 나노튜브 지지체를 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체는 양극 산화에 의해 작업전극인 지르코늄의 표면 상에 산화된 지르코늄이긴 중황비를 가지는 나노튜브 형태로 성장하여 제조될 수 있다.

- [0044] 상기 전해액은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4F 또는 이들의 혼합용액일 수 있고, 바람직하게는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 및 NH_4F 의 혼합용액일 수 있다.
- [0045] 상기 전압은 50 내지 80 V의 전압에서 60 내지 100 분, 바람직하게는 55 내지 70 V의 전압에서 70 내지 90 분, 가장 바람직하게는 58 내지 62 V의 전압에서 75 내지 85 분 동안 수행할 수 있다.
- [0046] 상기 양극산화 반응은 전해액의 종류와 전압범위 및 전압시간 조건을 모두 만족하지 않는 경우 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체가 나노튜브 형태로 제대로 성장되지 않거나 목적하는 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체의 생성 수율이 현저히 낮아져 경제적이지 못할 수 있다.
- [0047] 상기 코발트 전구체는 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화코발트(CoCl_2) 및 아세트산코발트($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)일 수 있다.
- [0048] 상기 반응 생성물을 제조하는 단계는 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체의 표면 상에 상기 코발트 전구체가 균일하고 고르게 결합될 수 있도록 열수 처리에 의해 수행될 수 있다. 상기 열수 처리는 100 내지 140 °C에서 1 내지 5 시간, 바람직하게는 110 내지 130 °C에서 2 내지 4 시간, 가장 바람직하게는 115 내지 125 °C에서 2.5 내지 3.5 시간 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 열수 처리온도 및 시간 조건을 모두 만족하지 않는 경우 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체의 표면 상에 상기 코발트 전구체가 고르게 분산되지 않거나, 상기 코발트 전구체들끼리 서로 응집되어 촉매의 활성 사이트가 줄어들 수 있다.
- [0049] 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 제조하는 단계는 상기 반응 생성물을 어닐링함으로써 코발트 전구체를 산화코발트로 전환시키고, 상기 산화지르코늄 나노튜브의 표면과 산화코발트 간의 결합력을 향상시킬 수 있다. 상기 어닐링은 350 내지 650 °C에서 1 내지 6 시간, 바람직하게는 400 내지 600 °C에서 1.5 내지 5 시간, 가장 바람직하게는 480 내지 520 °C에서 2 내지 4 시간 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 어닐링 온도 및 시간 조건을 모두 만족하지 않는 경우 상기 산화지르코늄 나노튜브의 표면과 산화코발트 간의 결합력이 좋지 않아 촉매 활성이 저하되고, 결과적으로 메탄가스의 전환 성능 및 반응속도가 떨어질 수 있다.
- [0050] 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체 내 지르코늄(Zr):코발트(Co)의 원소비가 1:2 내지 1:10, 바람직하게는 1:3 내지 1:8, 가장 바람직하게는 1:4 내지 1:7일 수 있다.
- [0051] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체의 제조방법에 있어서, 하기 11가지 조건들을 달리하여 제조된 촉매 복합체를 메탄가스 전환용 촉매로 적용한 후 상온에서 500 시간 동안 메탄가스 전환 효율, 선택성 및 장시간 반응 안정성을 분석하였다.
- [0052] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 메탄가스로부터 1-프로판올 및 2-프로판올의 알코올 전환 효율 및 선택성이 65% 이상 높은 수준을 유지하였으며, 넓은 비표면적을 가지는 촉매 복합체의 사용으로 500 시간 이후에도 메탄가스 전환 성능이 저하되지 않고 장시간 반응 안정성을 보이는 것을 확인하였다.
- [0053] ① 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체를 제조하는 단계는 전해액에 작업전극(working electrode)으로 지르코늄(Zr)과 상대전극(counter electrode)으로 백금(Pt)을 침지하는 단계; 및 상기 지르코늄 및 백금이 침지된 전해액에 전압을 인가한 후 양극 산화(breakdown anodization)하여 산화지르코늄 나노튜브 지지체를 제조하는 단계;를 더 포함하고, ② 상기 전해액은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 및 NH_4F 의 혼합용액이고, ③ 상기 전압은 58 내지 62 V의 전압에서 75 내지 85 분 동안 수행하고, ④ 상기 코발트 전구체는 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)이고, ⑤ 상기 반응 생성물을 제조하는 단계에서 열수 처리는 115 내지 125 °C에서 2.5 내지 3.5 시간 동안 수행하고, ⑥ 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체를 제조하는 단계에서 어닐링은 480 내지 520 °C에서 2 내지 4 시간 동안 수행하고, ⑦ 상기 산화지르코늄 나노튜브 지지체는 평균 입경이 40 내지 60 nm이고, ⑧ 상기 산화코발트 나노입자는 평균 입경이 20 내지 40 nm인 막대형 또는 타원형 형태로 이루어지고, ⑨ 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체 내 지르코늄(Zr):코발트(Co)의 원소비가 1:4 내지 1:7이고, ⑩ 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체는 비표면적이 32 내지 35 m^2/g 이고, ⑪ 상기 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체는 X-선 광전자 분광스펙트럼(XPS) 분석 시, 529 내지 531 eV 및 531 내지 533 eV에서 산소 이온(O) 피크(P1) 및 수산화 이온(OH) 피크(P2)가 나타나고, 상기 P1/P2의 세기(intensity) 비율이 0.6 내지 0.7일 수 있다.

- [0054] 다만, 상기 11가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 1-프로판올 및 2-프로판올의 알코올 전환 효율 및 선택성이 40% 이하로 급격하게 저하되었으며, 메탄가스 전환 시 300 시간 이후부터 촉매 복합체의 유실 또는 결함이 발생하여 반응 안정성이 현저하게 떨어지는 것을 확인하였다.
- [0055] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 메탄가스 전환용 촉매 복합체의 존재 하에 메탄가스를 투입하고 전기화학적 산화를 통하여 메탄가스를 알코올로 전환시키는 단계;를 포함하는 메탄가스 전환 방법을 제공한다.
- [0056] 도 2는 본 발명에 따른 ZrO_2 나노튜브/ Co_3O_4 촉매 복합체를 이용한 메탄가스의 전기화학적 전환방법을 개략적으로 나타낸 것이다. 상기 도 2를 참고하면, ZrO_2 나노튜브/ Co_3O_4 촉매 복합체의 존재 하에 메탄가스를 투입하고, 전기화학적 산화를 실시하여 메탄가스가 프로판올로 전환되는 것을 보여준다.
- [0057] 상기 전기화학적 산화는 낮은 전위 영역에서 전기화학적 메탄 산화의 높은 활성을 가질 수 있는데, 바람직하게는 1.5 내지 1.8 V의 전압에서 3 내지 16 시간 동안 수행할 수 있고, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 1.7 V의 전압에서 10 내지 14 시간, 가장 바람직하게는 1.6 V의 전압에서 12 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0058] 상기 메탄가스를 알코올로 전환시키는 단계에서 상기 전기화학적 산화에 의해 생성되는 최종 생성물은 1-프로판올, 2-프로판올, 에탄올, 아세트, 메탄올, 포름알데히드 및 아세트알데히드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0059] 상기 1-프로판올 및 2-프로판올에 대한 메탄 산화의 메커니즘은 하기 반응식 (1) 내지 (6)으로 나타낼 수 있다.
- [0060] 반응식 (1) : $CH_4 \xrightarrow{\text{oxidant}} CH_3OH \xrightarrow{\text{oxidant}} HCHO$
- [0061] 반응식 (2) : $CH_4 + CH_3OH \xrightarrow{\text{oxidant}} CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{oxidant}} CH_3CHO$
- [0062] 반응식 (3) : $CH_4 + HCHO \xrightarrow{\text{oxidant}} CH_3CHO$
- [0063] 반응식 (4) : $CH_3OH + HCHO \xrightarrow{\text{dehydration}} CH_3CHO$
- [0064] 반응식 (5) : $CH_3CHO + CH_4 \xrightarrow{\text{nucleophilic addition}} CH_3CH(OH)CH_3$
- [0065] 반응식 (6) : $CH_3CHO + CH_4 \xrightarrow{\text{radical addition}} CH_3CH_2CH_2OH$
- [0066] 상기 반응식 (1) 내지 (6)을 참조하면, 메탄 산화 메커니즘에 있어서 메탄올(CH_3OH), 포름알데히드(CH_2O) 및 에탄올(C_2H_6O)은 1-프로판올($CH_3CH_2CH_2OH$) 및 2-프로판올($CH_3CH(OH)CH_3$)의 생산에서 중요한 중간체임을 보여준다. 다만, 상기 에탄올(C_2H_6O)과 비교하여 아세트알데히드(C_2H_4O)는 거의 검출되지 않았다. 아세트알데히드(C_2H_4O)는 상기 반응식 (2) 내지 (4)에 나타난 바와 같이 중간체로 생성되는 생성물임을 보여준다.
- [0067] 이러한 반응 경로에서 에탄올(C_2H_6O)이 프로판올로 산화되기 전에 아세트알데히드(C_2H_4O)의 주요 중간체임을 알 수 있고, Co_3O_4 를 사용함으로써 히드록시 라디칼에 비해 낮은 생성 에너지로 탄산염 라디칼을 전기화학적으로 쉽게 생성할 수 있다.
- [0068] 탄산염 라디칼은 메탄으로부터 메탄 라디칼을 도입하고, 아세트알데히드와 결합하여 1-프로판올을 생성할 수 있다. 구체적으로 상기 2-프로판올은 메탄과 친핵성 첨가 반응에 의해 아세트알데히드로부터 형성될 수 있고, 상기 1-프로판올은 산화코발트를 통해 자유 라디칼 반응에 의해 아세트알데히드로부터 형성될 수 있다.
- [0069] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0070] **실시예 1 내지 3: ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체 제조**
- [0071] (1) ZrO_2 나노튜브 분말 제조
- [0072] ZrO_2 NT(nanotube) 분말은 지르코늄 포일을 사용하는 전기화학적 양극 산화를 통해 합성하였다. 지르코늄 포일

(99.98 % 순도, Sigma Aldrich)을 이소프로필 알코올, 에탄올 및 탈이온수(DI)로 각각 30분 동안 세척하였다. 2 전극 시스템은 작업 전극으로서 지르코늄 포일, 상대 전극으로서 Pt 포일과 전해질로서 0.5 중량% NH_4F (≥ 98.0 %, Sigma Aldrich)을 함유한 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 용액 (≥ 99.0 %, Sigma Aldrich)을 사용하여 제조하였다. 상기 2 전극 시스템에서 지르코늄 포일의 크기는 25 x 25 mm로 하고, 작업 전극과 상대 전극 사이의 거리는 20 mm로 고정 한 후 60V에서 80 분 동안 전기화학적 양극 산화를 진행하였다. 양극 산화 동안, ZrO_2 NT는 지르코늄 기판으로부터 분리된 후 원심 분리를 통해 수득하였다. 이렇게 수득된 ZrO_2 NT는 70 °C에서 밤새 건조시켜 ZrO_2 NT 분말 을 수득하였다.

(2) ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체 합성

ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체는 열수법을 사용하여 제조하였다. 탈이온수(DI water)에 ZrO_2 NT 분말 및 코발트 전 구체인 $\text{Co}(\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (≥ 98.0 %, Sigma Aldrich)를 Zr:Co의 원소비가 각각 1:2, 1:4 및 1:6이 되도록 투입하고, 1 시간 동안 초음파 처리하여 전구체 혼합물을 제조하였다. 그 다음 상기 전구체 혼합물을 120 °C에 서 3 시간 동안 열수 처리하여 반응 생성물을 제조하였다. 그런 다음 상기 반응 생성물을 500 °C에서 3 시간 동 안 어닐링(annealing)하여 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체를 제조하였다. 이때, 각 촉매 복합체는 1-2 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 (실시예 1), 1-4 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 (실시예 2) 및 1-6 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 (실시예 3)로 명명하였다.

비교예 1

ZrO_2 NT 분말 대신 ZrO_2 분말에 $\text{Co}(\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 혼합하여 Zr:Co의 원소비가 1:4가 되도록 한 것을 제외하고, 상 기 실시예 1과 동일한 방법으로 1-4 ZrO_2 / Co_3O_4 촉매 복합체를 제조하였다.

실험예 1: 촉매 복합체의 SEM, TEM 분석

상기 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 촉매 복합체에 대하여 구조 및 형태를 확인하기 위해 비표면적, 주사전 자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM) 분석을 실시하였다. 그 결과는 하기 표 1 및 도 3 내지 5에 나타내었다.

표 1

Sample	ZrO_2 NT / Co_3O_4	ZrO_2 / Co_3O_4
Specific surface area (m^2 / g)	33.28	14.66

상기 표 1의 결과에 의하면, 상기 실시예 2의 1-4 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체의 경우 ZrO_2 NT를 포함하고 있어 비표면적이 분말 입자상의 ZrO_2 를 포함하는 상기 비교예 1의 1-4 ZrO_2 / Co_3O_4 촉매 복합체 보다 비표면적이 2배 이 상 현저하게 높은 것을 알 수 있었다.

도 3은 상기 비교예 1에서 제조된 1-4 ZrO_2 / Co_3O_4 촉매 복합체의 SEM 이미지이다. 상기 도 3을 참조하면, ZrO_2 분말 입자 표면에 Co_3O_4 입자가 결합된 형태의 1-4 ZrO_2 / Co_3O_4 촉매 복합체가 형성된 것을 보여준다.

도 4는 ZrO_2 NT(a)와 상기 실시예 2에서 제조된 1-4 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체(b)의 SEM 이미지이다.

도 5는 ZrO_2 NT(a)와 상기 실시예 2에서 제조된 1-4 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체(b)의 TEM 이미지이다.

상기 도 4의 (a) 및 도 5의 (a)는 ZrO_2 NT가 양극 산화를 통해 지르코늄 기판으로부터 분해되기 전 나노튜브 구 조의 어레이 형태로 형성되는 것을 보여준다. 또한 상기 도 4의 (b) 및 도 5의 (b)는 ZrO_2 NT의 표면에 Co_3O_4 가 고르게 결합된 것을 알 수 있었다. 이때, 상기 ZrO_2 NT는 평균 입경이 60 nm이며, 상기 Co_3O_4 는 막대형 또는 타 원형 구조의 나노입자를 형성하며, 평균 입경이 20 nm인 것을 확인하였다. 이를 통해 나노튜브 구조로 분해된 ZrO_2 NT 분말이 Co_3O_4 의 지지체로 사용됨으로써 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체는 상기 비교예 1(ZrO_2 / Co_3O_4)의 촉매 복합체에 비해 더 큰 비표면적을 갖는 것을 알 수 있었다.

[0085] **실험예 2: 촉매 복합체의 XRD, XPS 및 원소 맵핑 분석**

[0086] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 촉매 복합체에 대하여 구조 및 형태를 확인하기 위해 XRD, XPS 및 원소 맵핑 분석을 실시하였다. 그 결과는 도 6 내지 10 및 표 2에 나타내었다.

[0087] 도 6은 순수 ZrO_2 NT의 어닐링(annealing) 전후와 순수 Co_3O_4 의 XRD 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 6을 참조하면, 순수 ZrO_2 NT의 위상은 어닐링 후 상기 비교예 1(ZrO_2/Co_3O_4 촉매 복합체)의 ZrO_2 위상과 동일한 정방형(tetragonal phase)으로 바뀌었고, 순수 Co_3O_4 는 ZrO_2 NT와 결합된 상기 실시예 2(1-4 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체)와 동일한 위상을 나타내었다.

[0088] 도 7은 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 각 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 7을 참조하면, Co_3O_4 는 전형적인 입방형 구조(typical cubic structure)에 대응하는 회절 피크를 갖는 스핀넬 구조를 가졌고, ZrO_2 NT는 정방형(tetragonal phase) 구조를 가지는 것을 확인하였다. 또한 Co_3O_4 의 원소비가 2에서 6으로 증가함에 따라 Co_3O_4 회절 피크의 강도가 분명하게 증가하였고, 입방형 Co_3O_4 및 정방형 ZrO_2 의 전형적인 평면을 가지는 것을 확인하였다.

[0089] 도 8은 상기 실시예 2에서 제조된 1-4 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체의 원소 맵핑(element mapping) 이미지이다. 상기 도 8을 참조하면, 1-4 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체 내 O, Zr 및 Co 원소가 고르게 분포되어 있는 것을 확인하였다.

[0090] 하기 표 2는 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체 내 Zr/Co의 실제 원소비율을 나타낸 ICP-OES 측정 결과이다.

표 2

ZrO_2 NT / Co_3O_4	ICP-OES Zr / Co
1-2	0.28
1-4	0.14
1-6	0.1

[0091]

[0092] 상기 표 2를 참조하면, 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체 내 Zr/Co의 실제 원소비율이 각각 0.28(1:2), 0.14(1:4), 0.1(1:6)인 것을 확인하였으며, 이는 실제 원소비율이 실험적으로 계산한 것보다 약간 낮은 것을 알 수 있었다.

[0093] 도 9는 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 1-4 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체(a, c, d) 및 비교예 1에서 제조된 1-4 ZrO_2/Co_3O_4 촉매 복합체(b)의 XPS 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 9를 참조하면, 529 내지 531 eV 및 531 내지 533 eV에서 각각 산화물 및 산소 결손(oxygen vacancy)의 산소 격자에 해당하는 산소 이온(O, P1)과 수산화 이온(OH, P2)의 피크들로 분리되었다. 상기 531 내지 533 eV에서의 피크(P2)는 산소 또는 하이드록실기를 화학 흡착 또는 해리시키는 결합 부위와 관련이 있다. 산소 결함은 촉매의 이온 전도성을 증가시킬 수 있으며 촉매 반응에서 산화제에 대한 효과적인 흡착 사이트 역할을 할 수 있다. 또한 상기 실시예 2(1-4 ZrO_2 NT/ Co_3O_4 촉매 복합체)와 상기 비교예 1(1-4 ZrO_2/Co_3O_4 촉매 복합체)은 상기 P2/P1의 세기비율이 각각 0.6 내지 0.7과 0.2 내지 0.3인 것을 확인하였다. Co_3O_4 와 ZrO_2 는 모두 Co_3O_4 표면의 화학 흡착층과 ZrO_2 표면의 흡착 사이트로 인해 531 내지 533 eV에서의 피크에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

[0094] 또한 상기 도 9의 (a) 및 (b)를 비교하면, 상기 실시예 2(1-4 ZrO_2 NT/ Co_3O_4)의 경우 ZrO_2 NT를 사용함으로써 상기 비교예 1에 비해 531 내지 533 eV에서의 피크가 현저하게 증가하였다. 이를 통해 531 내지 533 eV에서의 피크는 주로 ZrO_2 NT에 기인하는 것임을 알 수 있었다. 상기 ZrO_2 NT는 넓은 표면적을 가져 ZrO_2 를 사용한 상기 비교예 1의 촉매 복합체보다 더 많은 결함 부위(defect site)를 초래하여 상기 P2/P1의 세기비율이 더 높은 것을

알 수 있었다. 이를 통해 표면 상에 탄산염(carbonate) 이온이 더 많이 흡착되면 더 높은 촉매 활성을 유발할 수 있음을 짐작할 수 있었다.

[0095] 또한 상기 도 9의 (c) 및 (d)를 참조하면, 상기 실시예 1(1-2 ZrO₂ NT/Co₃O₄)은 ZrO₂ NT가 Co₃O₄에 비해 더 많은 부분을 차지하고 있어 상기 P2/P1의 세기비율이 0.8 내지 0.9로 가장 높았다. 반대로 상기 실시예 3(1-6 ZrO₂ NT/Co₃O₄)의 경우, ZrO₂ NT에 비해 Co₃O₄가 더 많은 부분을 차지하고 있어 상기 P2/P1의 세기비율이 0.4 내지 0.5로 상대적으로 낮은 것을 확인하였다.

[0096] 도 10은 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체의 Zr 3d(a) 및 Co 2p(b)의 XRD 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 10을 참조하면, Co(a) 및 Zr(b)의 신호 강도는 촉매의 비율에 따라 명확하게 변화하였다. Co의 비율이 증가함에 따라 Co 2p 신호의 강도가 증가한 반면에 Co의 비율이 감소할 경우 Zr 3d 신호의 강도가 증가하는 것을 확인하였다.

[0097] 또한 각 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체들의 피크들은 신호 강도에서만 차이가 있고, 피크 위치가 동일한 것으로 보아 이는 화학적 결합이 아닌 물리적 결합만 있음을 알 수 있었다. 아울러, 실험예에는 나타나지 않았으나, 화학적 결합으로 볼 수 있는 코발트 알루미늄이트(CoAl₂O₄) 및 코발트 실리케이트(TiSiO₂)와 같은 혼합 금속 산화물이 형성되었을 때 Co₃O₄의 환원성이 감소되었다. 이를 통해, ZrO₂ 및 Co₃O₄ 사이의 약한 상호작용 및 물리적 결합은 Co₃O₄의 환원성이 감소되는 것을 방지할 수 있음을 알 수 있었다.

[0098] 실험예 2: 메탄 산화의 전기화학적 성능 평가

[0099] CH₄ 산화의 전기화학적 성능을 측정하기 위하여, 3 전극 시스템에서 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체(실시예 1 내지 3) 및 ZrO₂/Co₃O₄ 촉매 복합체(비교예 1)의 전기 촉매 성능을 평가하였다. 전지 구성은 작동 전극으로서 유리질 탄소 전극, 상대 전극으로서 Pt 포일, 기준 전극으로서 Ag/AgCl 및 전해질로서 0.5 M Na₂CO₃ 용액을 사용하였다. 모든 작업 전극은 상기 실시예 1 내지 3과 비교예 1에서 제조된 촉매 복합체 분말 샘플을 4 mg/ml의 농도로 탈이온수에 분산시킨 다음 분산된 용액 20 μ l를 유리질 탄소 전극의 표면(면적 = 0.07065 cm²)에 떨어뜨린 후, 70 °C의 오븐에서 건조시켜 제조하였다. 건조 후, 5 % Nafion 117 용액 (Sigma Aldrich)을 상기 촉매 복합체 분말 샘플의 표면에 떨어뜨리고, 대기 조건 하에서 건조 후 표면 필름을 형성하였다.

[0100] 그 다음 LSV 측정 전에 Ar (99.999 %) 또는 CH₄ (99.999 %)로 전해질을 1 시간 동안 퍼지하여 Ar 또는 CH₄ 포화 전해질을 준비하였으며, EIS 측정은 1.6V(vs RHE)에서 CH₄ 포화 전해질에서 수행되었다. 주파수 범위는 5 mV의 전압 진폭에서 0.1 Hz 내지 1,000 kHz였다. 시험 동안, 물 산화 및 메탄 산화가 경쟁적으로 발생하였다. 이에 따라 LSV 곡선은 메탄 산화의 발생 가능성이 수산화의 발생 가능성보다 낮기 때문에 두 부분으로 조사하였으며, Ar 포화 전해질에서 물 산화가 유일한 반응이었다. 또한 물 및 메탄 산화는 CH₄ 포화 전해질에서 발생할 수 있었다. 메탄 산화와 함께 물 산화가 발생하기 때문에 1.6V (vs RHE) 이상의 전류 밀도의 급속한 증가가 관찰되었다.

[0101] CH₄ 포화 전해질에 대한 LSV 곡선은 메탄 산화가 지배적인 1.8V(vs RHE)까지 Ar 포화 전해질을 사용한 촉매 복합체에 비해 높은 전류밀도를 나타내었다. 메탄 산화를 위한 전기 촉매의 활성화는 두 산화 반응이 독립적으로 일어나는 CH₄와 Ar 포화 전해질 사이의 전류 밀도의 차이에 의해 확인할 수 있었다. 그 결과는 도 11 내지 14에 나타내었다.

[0102] 도 11은 Ar 및 CH₄ 포화 전해질을 사용한 상기 실시예 1에서 제조된 1-2 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 및 1-6 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체의 LSV 곡선이다. 상기 도 11을 참조하면, CH₄ 포화 전해질에 대한 LSV 곡선은 메탄 산화가 지배적인 1.8V(vs RHE)까지 Ar 포화 전해질을 사용한 촉매 복합체에 비해 높은 전류밀도를 나타내었다. 메탄 산화를 위한 전기 촉매의 활성화는 두 산화 반응이 독립적으로 일어나는 CH₄와 Ar 포화 전해질 사이의 전류 밀도의 차이에 의해 확인할 수 있었다.

[0103] 도 12는 Ar 및 CH₄ 포화 전해질을 사용한 상기 실시예 1 내지 3과 비교예 1에서 제조된 촉매 복합체의 LSV 곡선(a, b, c)과 CH₄ 포화 전해질을 사용한 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체(실시예 2) 및 1-4 ZrO₂/Co₃O₄ 촉매 복합체

(비교예 1)의 Nyquist plots(d)을 나타낸 것이다.

- [0104] 도 13은 Ar 및 CH₄ 포화 전해질을 사용한 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체의 LSV 곡선이다.
- [0105] 상기 도 12 및 13을 참조하면, 상기 실시예 2의 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체는 CH₄ 포화 전해질과 Ar 포화 전해질에서 가장 높은 전류 밀도 차이를 나타내었다. 또한 상기 실시예 1의 1-2 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체는 촉매 중에서 ZrO₂ NT의 비율이 가장 높았으나, 상기 실시예 2의 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체가 메탄 산화에 가장 큰 우수한 능력을 나타내었다. 이를 통해 상기 ZrO₂ 나노튜브는 산소 공여체로서 탄산염을 전달하는 중요한 역할을 하지만, 과량의 ZrO₂ 나노튜브는 촉매의 전도도를 감소시켜 전하이동 능력을 불량하게 함으로써 산화 반응을 방해하는 것을 확인하였다. 이에 따라, 상기 실시예 2의 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체는 흡착 위치와 전달 능력 사이의 균형을 가장 최적화한 것임을 알 수 있었다.
- [0106] 또한 상기 도 12의 (c)는 상기 실시예 2의 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체의 경우 동일한 혼합 비율을 가진 상기 비교예 1(ZrO₂/Co₃O₄ 촉매 복합체)과 비교하여 전류밀도가 현저하게 우수한 것을 확인하였다. 아울러 나노튜브 기반 촉매 복합체의 전류 밀도가 증가했을 뿐만 아니라 산화 반응의 시작 가능성도 감소하였다. 이는 나노튜브 구조의 표면적이 넓기 때문에 상기 실시예 2의 나노튜브 기반 촉매 복합체는 상기 비교예 1의 단순한 분말 형태 촉매 복합체 보다 노출된 활성 부위가 더 많아 산화제의 흡착과 메탄 확산이 우수하여 높은 활성을 가지는 것을 알 수 있었다.
- [0107] 또한 상기 도 12의 (d)는 상기 실시예 2의 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체의 전하전달 저항 (R_{ct})이 상기 비교예 2의 ZrO₂/Co₃O₄ 촉매 복합체와 비교하여 현저히 감소된 것을 확인하였다. 이는 상기 표 2와 같이 Zr:Co의 실제 원소 비 비율이 실험적으로 계산한 것보다 낮았기 때문에 상기 실시예 2의 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체에서 ZrO₂ NT의 비율이 상기 비교예 1의 1-4 ZrO₂/Co₃O₄ 촉매 복합체 보다 낮은 것을 알 수 있었다. 이를 통해 최적화된 전기 촉매에서는 전도도가 낮은 ZrO₂ NT가 상기 실시예 2의 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체에 덜 존재하여 전기 촉매의 전하 이동이 증가하였음을 알 수 있었다.
- [0108] 또한 실험예에는 나타나지 않았으나, 동일한 촉매 복합체와 전해액을 적용하더라도 반응물이 변환에 따라 전하 전달 저항(R_{ct})이 변할 수 있는데, 이는 촉매 복합체와 반응물간의 상호 작용이 전체 반응의 전하이동에 영향을 미칠 수 있음을 의미하였다. 이러한 맥락에서 Co₃O₄가 ZrO₂ NT에 증착된 구조는 그 이유 중 하나이며, 특히 메탄 산화 속도는 공급물과 산화제에 의해 제어된다. 풍부한 산화제와 함께 메탄 확산은 메탄 산화의 속도를 결정하였다. 상기한 바와 같이 ZrO₂ NT가 지지하는 Co₃O₄의 경우, 메탄은 ZrO₂ NT 구조의 도움으로 Co₃O₄ 표면에 쉽게 접근할 수 있으며, 이로 인해 전하가 반응물로 쉽게 전달되어 반응 속도가 향상되고, 시작 전위가 낮아진 것을 확인하였다.
- [0109] 도 14는 상기 실시예 2에서 제조된 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체(a) 및 상기 비교예 1에서 제조된 1-4 ZrO₂/Co₃O₄ 촉매 복합체(b)에 대하여 10, 25, 50, 100, 200 및 400 mV/s의 스캔 속도에서 non-Faradaic region에서 측정된 순환전압전류법(CV) 측정 결과와 -0.02 V vs Ag/AgCl에서 측정된 충전 전류(c)를 나타낸 것이다. 상기 도 14를 참조하면, 전기화학적 활성 표면적이 상기 실시예 2의 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체가 상기 비교예 1의 1-4 ZrO₂/Co₃O₄ 촉매 복합체에 비해 현저하게 큰 활성 표면적을 가지는 것을 알 수 있으며, 충전 전류밀도에서도 보다 향상된 수치를 보이는 것을 확인하였다.
- [0110] **실험예 3: 메탄 산화 성능 평가**
- [0111] CH₄의 전기화학적 산화는 흑연 포일(Alfa)을 작업 전극으로, Pt 포일을 상대 전극으로, Ag/AgCl 전극을 기준 전극으로 사용하고, 전해질로 0.5 M Na₂CO₃ 용액을 사용하여 3 전극 시스템에서 반응 생성물을 조사하기 위해 수행되었다. 반응기는 부피가 약 395 ml인 기체상을 갖는 폐쇄 배치 셀을 이용하였다. 흑연 호일은 사용하기 전에 아세톤, 에탄올 및 탈이온수로 20분 동안 세척하였다. 그 다음 상기 실시예 2에서 제조된 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체 분말 샘플 4 mg/ml을 탈이온수에 분산시킨 다음 1 시간 동안 초음파 처리하였다. 세척된 흑연 호일

표면(면적 = 20 cm^2)에 상기 초음파 처리된 분산 용액 $20 \mu\text{l}$ 를 떨어뜨려 작업 전극을 준비하였다. 건조 후, 0.95 ml의 5 % Nafion 117 용액을 샘플에 떨어뜨리고 상온에서 건조하여 전극에 분산된 샘플에 커버 필름을 생성하였다.

[0112] 전기화학적 산화 반응 전에 전해질에 1 시간 동안 CH_4 (99.999 %)를 버블링하여 산소를 제거하고 반응기의 공간을 채웠다. 그 후 기기는 가스 방출을 방지하기 위해 빠르게 닫았다. 그 다음 CH_4 의 전기화학적 산화는 실온에서 3, 6 및 12 시간 동안 여러 바이어스에서 수행하였고, 상기 실시예 2에서 제조된 1-4 $\text{ZrO}_2 \text{ NT/Co}_3\text{O}_4$ 촉매 복합체의 낮은 시작 전위를 확인하기 위해 1.4 내지 1.8V 바이어스를 적용하였다. 그 결과는 표 3과 도 15 및 16에 나타내었다.

[0113] 도 15는 상기 실시예 2에서 제조된 1-4 $\text{ZrO}_2 \text{ NT/Co}_3\text{O}_4$ 촉매 복합체를 이용하여 메탄 산화의 전압 변화(1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8 V, 6 hr)에 따른 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(a) 및 메탄 산화 시간 변화(3, 6, 12 hr, 1.6 V)에 따른 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(b) 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 15를 참조하면, 메탄 산화의 최종 생성물은 1-프로판올과 2-프로판올이었으며, 전압이 높을수록 각 피크의 강도가 증가하였으며, 1.4V와 같이 낮은 전위에서는 1-프로판올 피크 및 2-프로판올 피크가 거의 나타나지 않았다. 또한 1.6V 바이어스가 인가된 상태에서 전기화학적 산화 시험을 장시간 수행할 수 있음을 확인하였다. 즉, CH_4 와 Ar 포화 전해질 사이의 전류밀도 차이는 1.6V에서 가장 큰 차이를 보였으며, 전기화학적 메탄 산화 시험의 바이어스로 선택되었다.

[0114] 이러한 1.6V 이상의 바이어스에서 산소 발생 반응은 메탄 산화 반응과 경쟁하고 산소 가스가 발생하는 작업 전극 표면에서 기포를 통해 촉매와 반응물 간의 상호 작용을 차단하는 것을 확인하였다. 도 15의 (b)에서 강한 피크는 1-프로판올, 2-프로판올 및 에탄올과 관련이 있으며, 1-프로판올 및 2-프로판올에 대한 피크의 강도는 시간이 지남에 따라 증가하는 것을 알 수 있었다.

[0115] 도 16은 상기 실시예 2에서 제조된 1-4 $\text{ZrO}_2 \text{ NT/Co}_3\text{O}_4$ 촉매 복합체를 이용하여 전기화학적 메탄 산화의 시간 변화(3, 6, 12 hr, 1.6 V) 후 생성물 생산 속도(a) 및 생성물 선택도(b)를 나타낸 것이다.

[0116] 하기 표 3은 상기 실시예 2에서 제조된 1-4 $\text{ZrO}_2 \text{ NT/Co}_3\text{O}_4$ 촉매 복합체에 대한 메탄 산화 생성물의 양을 나타낸 GC-MS 분석 결과이다.

표 3

ppm [ug/ml]	1-propanol	2-propanol	Ethanol	Acetone	Methanol	Formaldehyde	Acetaldehyde
3h	221	115	335	3	0.104	0.3239	0.8172
6h	446	294	251	16	0.34	0.515	0.487
12h	482	315	60	4	0	2.97	2.455

[0117]

[0118] 상기 도 16 및 표 3을 참조하면, 주요 생성물은 높은 반응속도로 인해 3 시간 내에 형성되는 것을 알 수 있었다. 3 시간에서는 에탄올의 반응 속도가 반응 메커니즘과 관련된 1-프로판올 및 2-프로판올의 반응 속도보다 높았으며, 이는 에탄올이 메탄 산화의 중간체이기 때문임을 알 수 있었다. 이에 따라 3 시간에서는 에탄올에 대한 선택성은 프로판올로 산화하기 전의 생성물 중에서 가장 높았다.

[0119] 또한 1-프로판올 및 2-프로판올의 반응 속도는 각각 $2681 \mu\text{mol gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 및 $1395 \mu\text{mol gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 이었으며, 12시간 후 각각 $1461 \mu\text{mol gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 및 $955 \mu\text{mol gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 로 감소하였다. 또한 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 1-프로판올 및 2-프로판올에 대한 총 선택성은 12 시간 후 최종 생성물 중에서 91.98%로 가장 높은 것을 알 수 있었다.

[0120] 메탄 산화에 있어서 2-프로판올의 형성은 1-프로판올 보다 열역학적으로 유리한데 탄산염 전해질이 함유된 Co_3O_4 의 존재로 인해 메틸 라디칼은 아세트알데히드를 공격하여 1-프로판올을 생성할 수 있으며, 따라서 상기 1-프로판올은 상기 2-프로판올보다 선택성이 더 높은 것을 알 수 있었다.

[0121] **실험예 4: 메탄 산화 성능 후 촉매 복합체의 안정성 평가**

[0122] 상기 실험에 3의 메탄 산화 성능 후 상기 실시예 2에서 제조된 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체에 대해 XRD 및 EDS 분석을 수행하여 전기 촉매의 안정성을 조사하였다. 그 결과는 하기 표 4 및 도 17에 나타내었다.

[0123] 도 17은 메탄 산화 성능 후 상기 실시예 2에서 제조된 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체의 XRD 스펙트럼 분석 결과이다.

[0124] 하기 표 4는 메탄 산화 성능 후 상기 실시예 2에서 제조된 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체의 EDS 분석 결과이다.

표 4

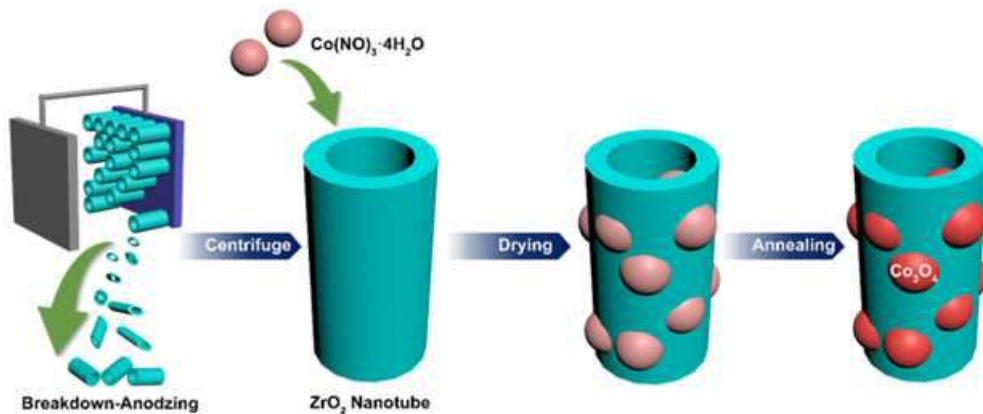
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
Co	77.78	0.48	84.42
Zr	22.22	0.48	15.58
Total	100.00		100.00

[0125]

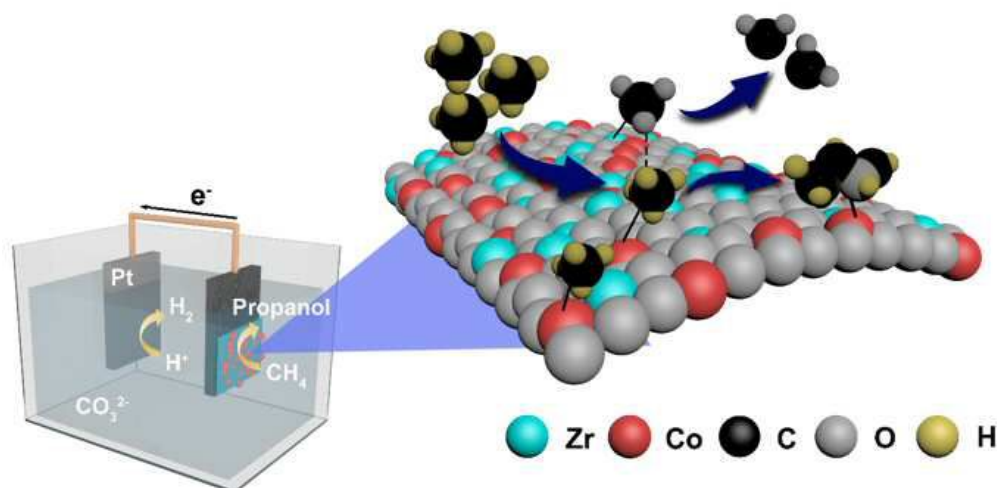
[0126] 상기 도 17 및 표 4의 결과에 의하면, 상기 실시예 2의 1-4 ZrO₂ NT/Co₃O₄ 촉매 복합체에 대한 구조와 Co 및 Zr 조성이 메탄 산화 성능 후에도 그대로 잘 유지되었다. 이를 통해 전기 촉매가 인가된 후 바이어스 및 메탄 산화 시간에 따른 손상 없이 안정적임을 알 수 있었다.

도면

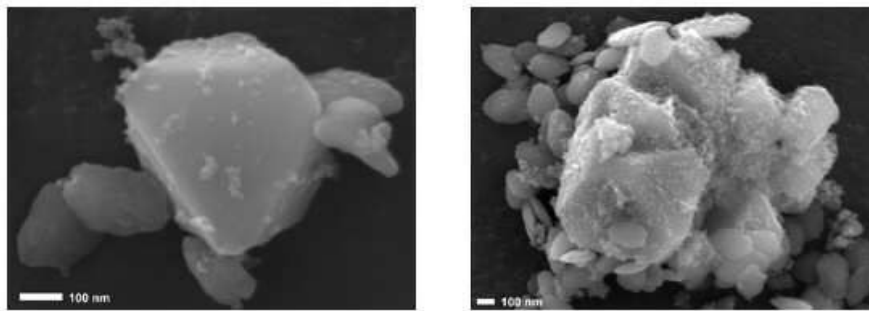
도면1



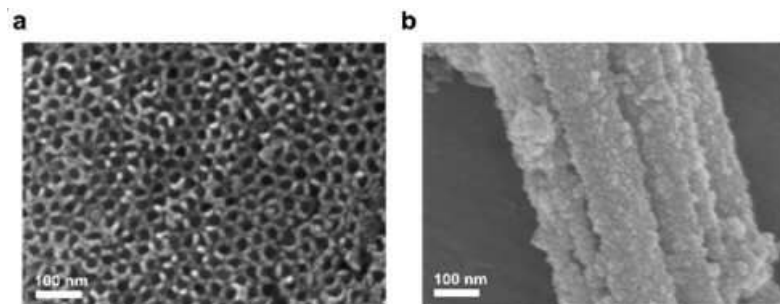
도면2



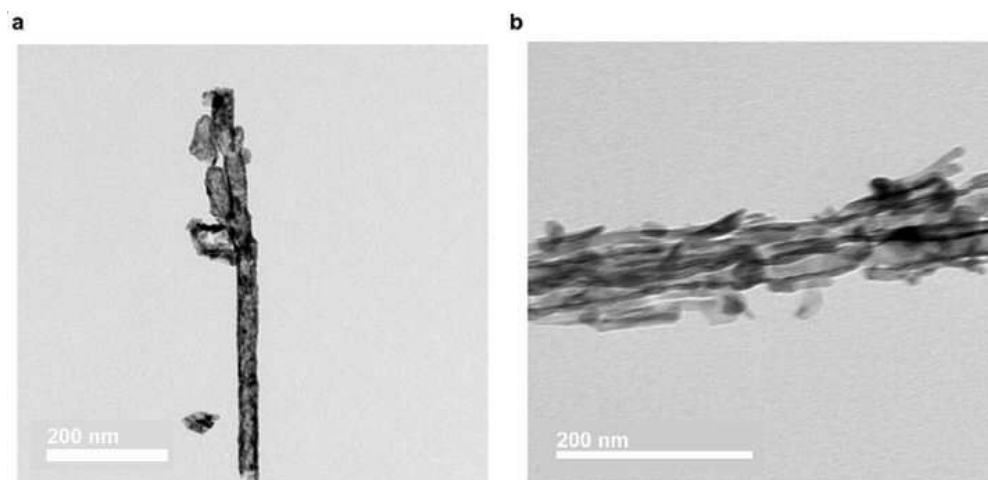
도면3



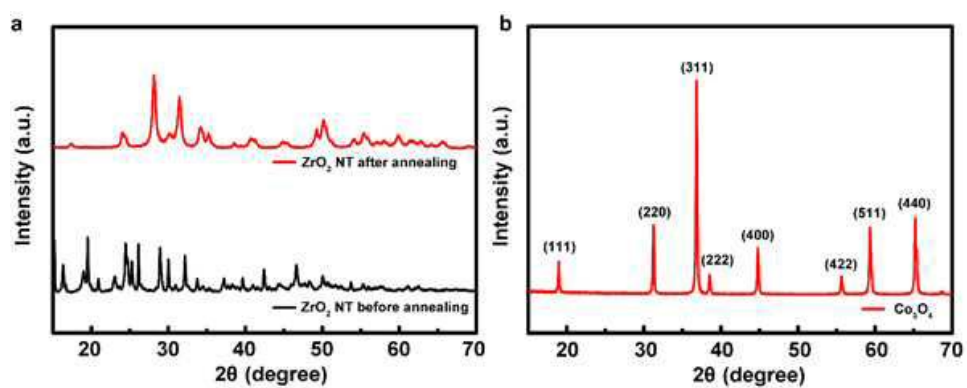
도면4



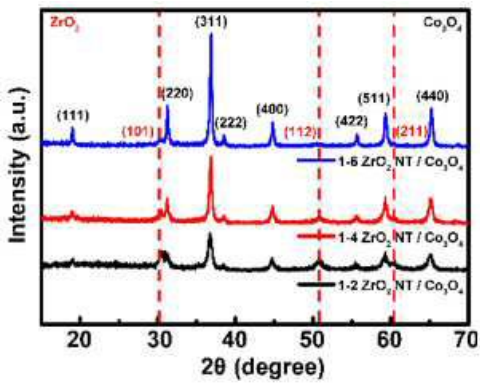
도면5



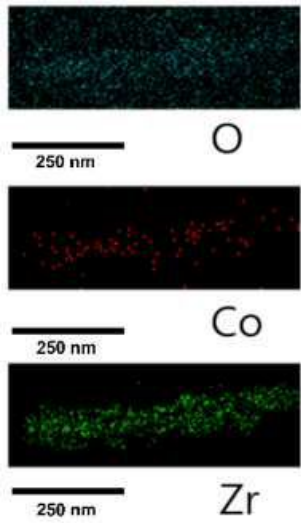
도면6



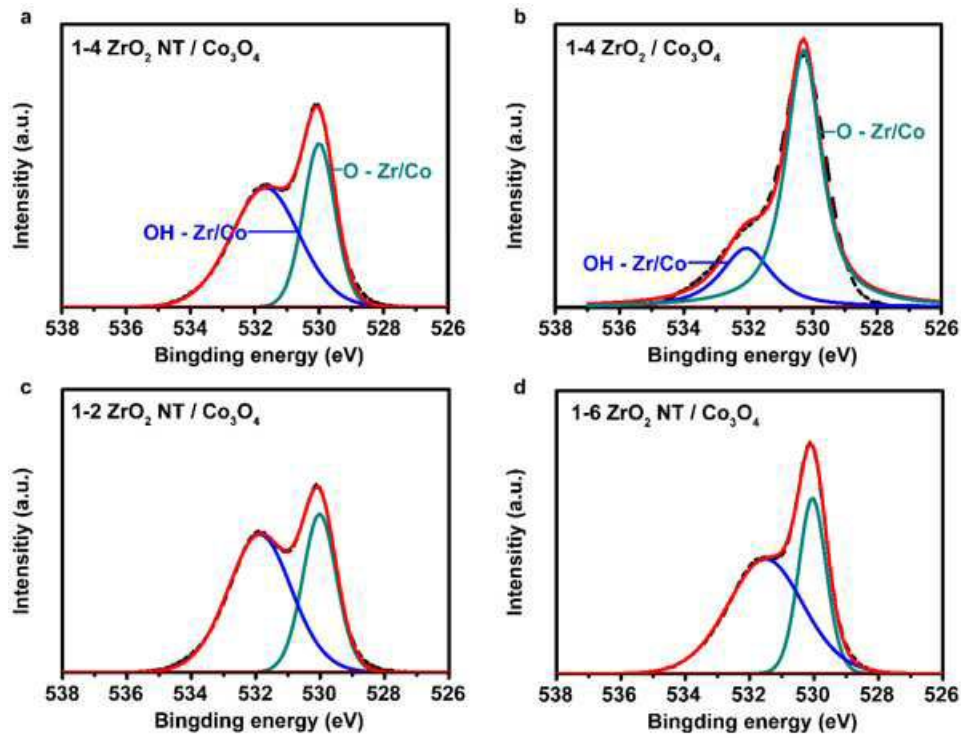
도면7



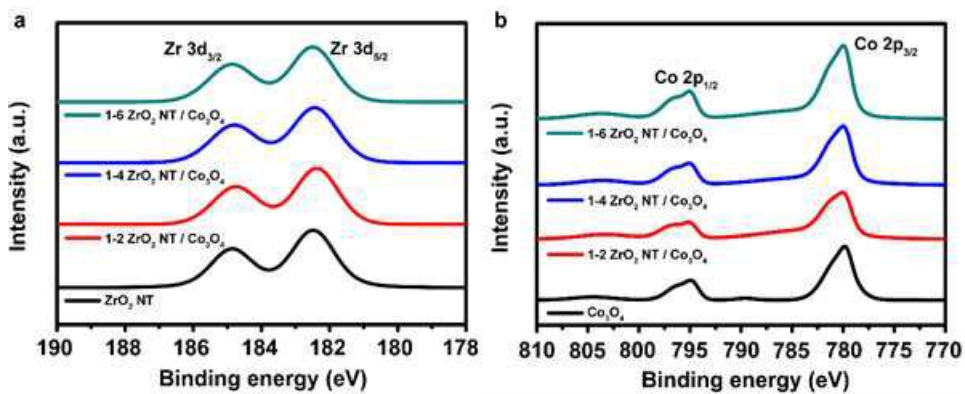
도면8



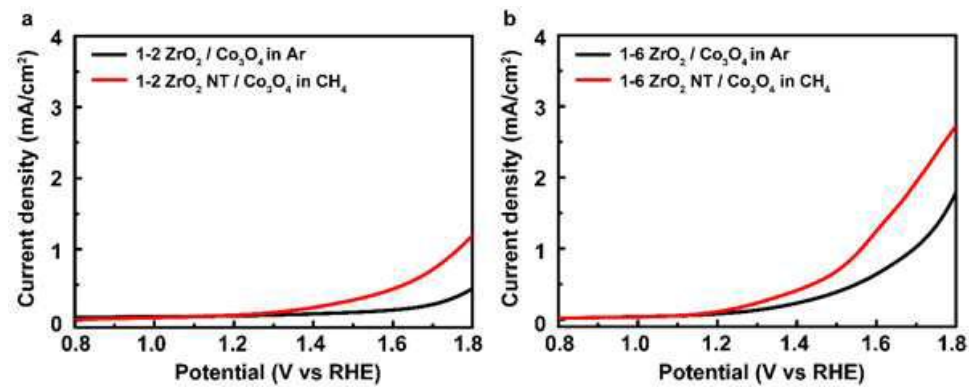
도면9



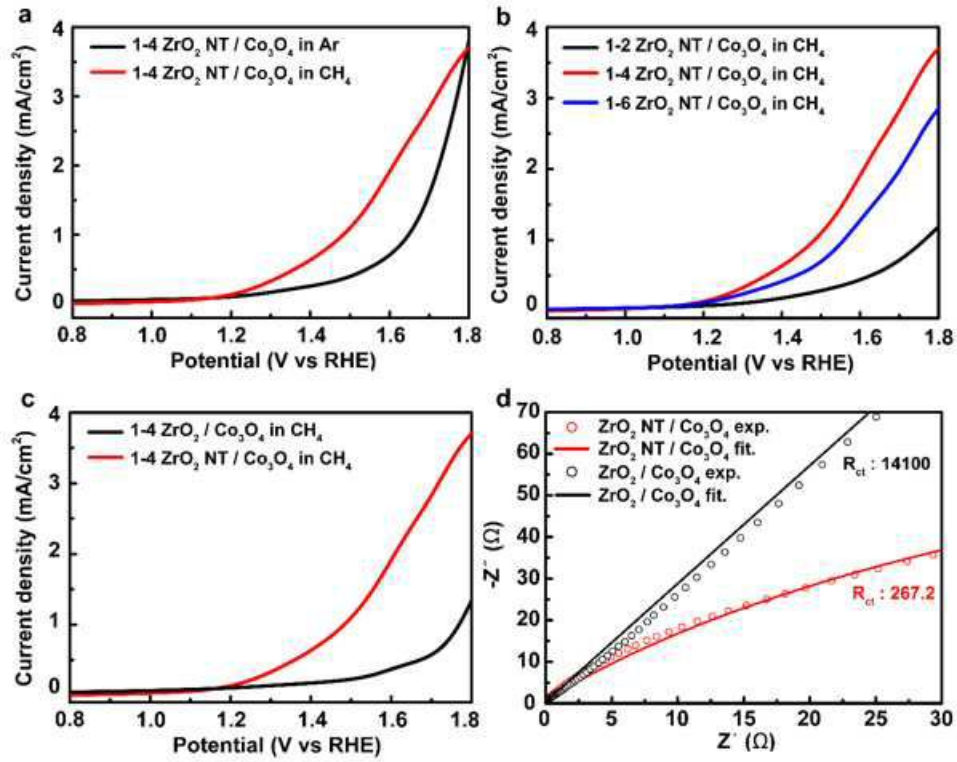
도면10



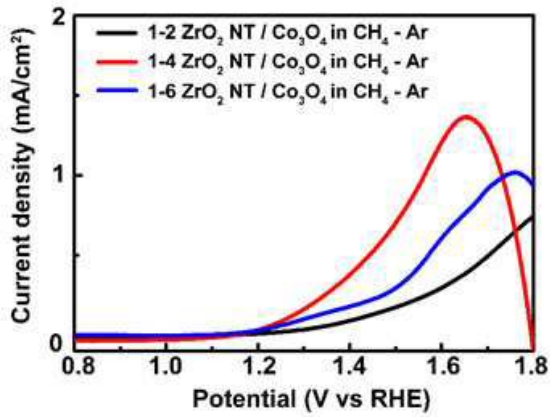
도면11



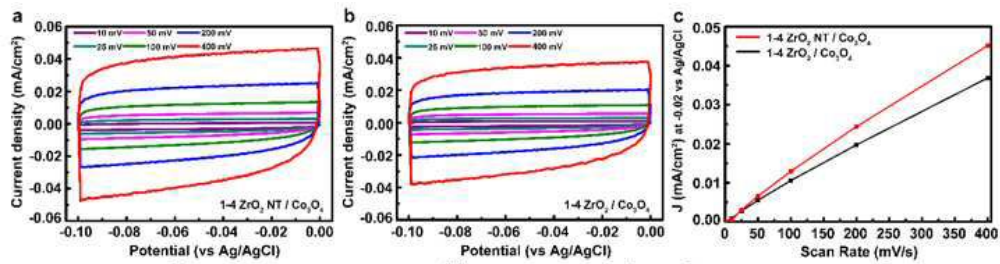
도면12



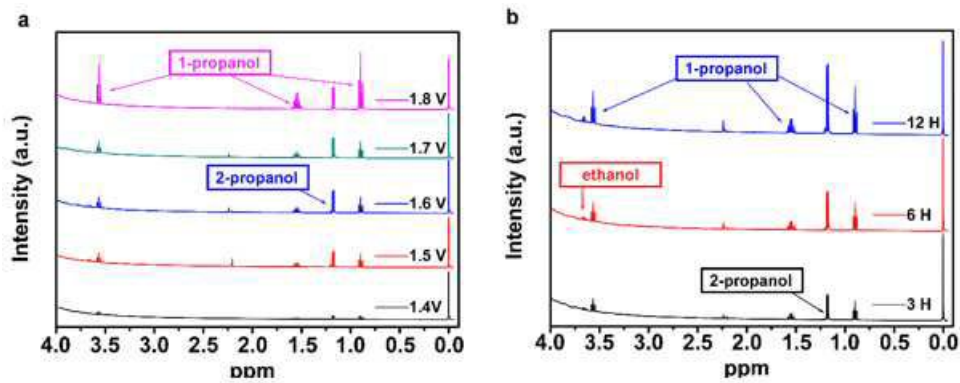
도면13



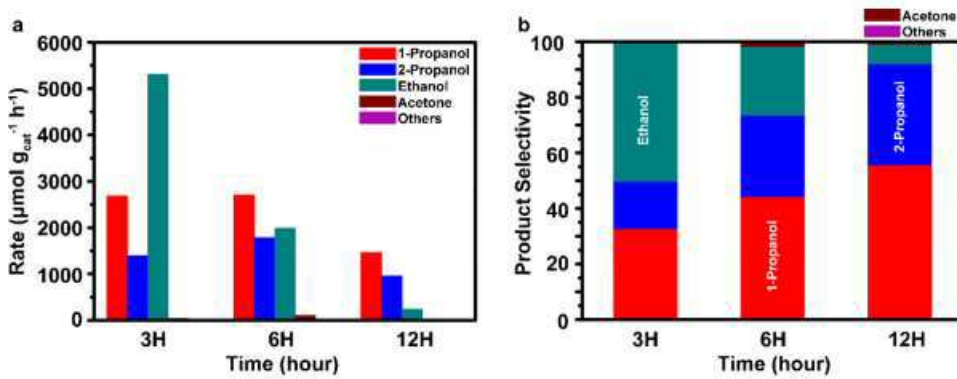
도면14



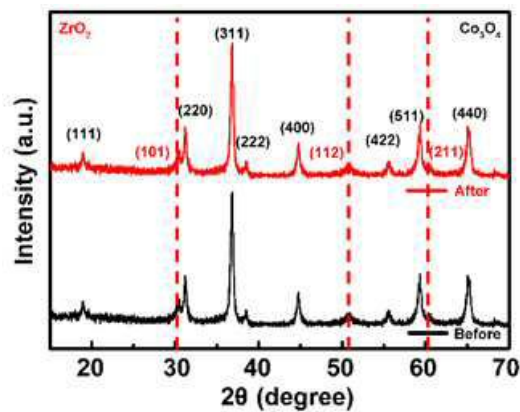
도면15



도면16



도면17



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 7

【변경전】

전도성 기재; 및

상기 전도성 기재 상에 형성된 제1항 내지 제6항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체층;

을 포함하는 메탄가스 전환용 전기화학적 촉매.

【변경후】

전도성 기재; 및

상기 전도성 기재 상에 형성된 제1항 내지 제5항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 메탄가스 전환용 산화지르코늄 나노튜브/산화코발트 촉매 복합체층;

을 포함하는 메탄가스 전환용 전기화학적 촉매.

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 18

【변경전】

제1항 내지 제6항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 메탄가스 전환용 촉매 복합체의 존재 하에 메탄가스를 투입하고 전기화학적 산화를 통하여 메탄가스를 알코올로 전환시키는 단계;를 포함하는 메탄가스 전환 방법.

【변경후】

제1항 내지 제5항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 메탄가스 전환용 촉매 복합체의 존재 하에 메탄가스를 투입하고 전기화학적 산화를 통하여 메탄가스를 알코올로 전환시키는 단계;를 포함하는 메탄가스 전환 방법.