



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0048688
(43) 공개일자 2020년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 11/03 (2006.01) *C25B 1/00* (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01) *C25B 15/08* (2006.01)

(52) CPC특허분류

C25B 11/035 (2013.01)
C25B 1/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0131032

(22) 출원일자 2018년10월30일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이동일

서울특별시 강서구 우현로 67 (화곡동, 강서힐스테이트)

이용진

대전광역시 중구 대전천서로199번길 25 (석교동)

성호은

서울특별시 서대문구 연희로12길 10-10 (연희동)

(74) 대리인

특허법인 하나

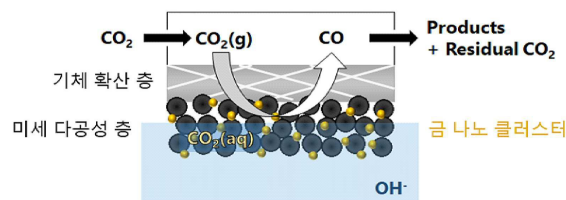
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 금속 나노클러스터가 고정된 기체확산 전극, 이를 포함하는 흐름 전해조 및 이산화탄소 전환 시스템

(57) 요약

본 발명의 일 측면은, 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체의 기공에 고정된 금속 나노클러스터를 포함하는 기체확산 전극, 및 이를 포함하는 흐름 전해조 및 이산화탄소 전환 시스템을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/0473 (2013.01)

C25B 11/0489 (2013.01)

C25B 15/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014M1A8A1074219

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 다 전자 전달 나노입자를 이용한 선택적 CO₂ 전환 전기화학 촉매의 개발(2/3, 3단계)

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교

연구기간 2018.04.01 ~ 2019.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체의 기공에 고정된 금속 나노클러스터를 포함하는 기체확산 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체의 평균 기공크기는 10~100nm인 기체확산 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 나노클러스터의 평균 입도는 1~5nm인 기체확산 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 나노클러스터는 금 나노클러스터인 기체확산 전극.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금 나노클러스터는 25~500개의 금 원자를 포함하는 기체확산 전극.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 금 나노클러스터는 리간드에 의해 안정화된 기체확산 전극.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 리간드는 유기 싸이올계 화합물인 기체확산 전극.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 유기 싸이올계 화합물은 헥산싸이올(hexanethiol, C_6S)을 포함하는 알칸싸이올, p-머캅토펜올, 방향족 알칸싸이올, 페닐알칸싸이올, 싸이올레이티드폴리(에틸렌글리콜), (r-머캅토프로필)-트리메톡시실란, 글루타싸이온, 3-머캅토-1-프로판설파네이트로 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 기체확산 전극.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 기체확산 전극을 포함하는 흐름 전해조(flow-through electrolytic cell).

청구항 10

제9항에 따른 흐름 전해조를 포함하는 이산화탄소 전환 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 나노클러스터가 고정된 기체확산 전극, 이를 포함하는 흐름 전해조 및 이산화탄소 전환 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이산화탄소의 전기화학적 전환은 화석연료의 고갈에 대응하여 연구되고 있는 재생가능한 에너지의 저장방법 중 하나로서, 온실가스의 감축이라는 틀에서 지구온난화의 해결책으로 주목받고 있다. 그 중 시장성, 경제성 측면에서 유리한 것으로 알려진 일산화탄소로의 전환은 중요하게 여겨지고 있다.

[0003] 전기화학적 이산화탄소 전환 촉매로는 금, 은과 같은 금속들이 일산화탄소에 대한 선택성이 좋은 것으로 알려져 있다. 다결정질 금속 촉매의 경우, 이산화탄소 전환을 위해 높은 과전압을 필요로 하고, 촉매 활성이 우수하지 못하다는 문제가 있다. 이에 대해, 표면적을 늘리고 전자 구조를 변형시키기 위해 작은 크기를 단위로 하는 촉매들이 광범위하게 개발되어 왔다. 다만, 여전히 선택성 측면에서 한계가 있고, 촉매 활성화도 상용화 수준에 미치지 못하는 경우가 많다.

[0004] 싸이올레이트로 보호된 금 나노클러스터는 독특한 광학, 및 전기화학적 특성을 가지는 물질로 주목받고 있다. 이러한 나노클러스터는 금속과 리간드의 특정 비에서 안정성을 가질 수 있고, 이에 따라 여러 합성법을 통해 다양한 크기로 합성이 가능하다. 특정 크기 이하의 나노클러스터의 경우, 불연속적인 에너지 준위를 가지게 되고, 금속으로 구성되어 있음에도 불구하고 분자와 같이 거동하게 된다. 금 나노클러스터는 이산화탄소 전환에 있어서 일산화탄소로의 높은 선택성을 보여주고, 그 촉매 활성화 또한 준수하다.

[0005] 기존의 이산화탄소 전환 연구는 주로 밀폐된 용기에 전해질을 담고, 해당 전해질에 이산화탄소를 포화시켜 물에 녹아 있는 이산화탄소를 전환하고자 하였다. 다만, 이산화탄소는 쌍극자 모멘트가 없기 때문에 물에 대한 용해도가 매우 낮으며, 그 자체로 매우 안정한 분자이기 때문에 전환 시 활성화 에너지가 많이 수반된다는 문제점이 있다. 또한, 수소기체 발생 반응과 비슷한 열역학적 환원전위를 가지고 있기 때문에 해당 반응과 경쟁하게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제를 해결하기 위해 도출된 것으로서, 본 발명은 목적은 이산화탄소의 일산화탄소로의 전환에 대한 활성, 선택성, 경제성이 우수한 기체확산 전극, 이를 포함하는 흐름 전해조 및 이산화탄소 전환 시스템을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면은, 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체의 기공에 고정된 금속 나노클러스터를 포함하는 기체확산 전극을 제공한다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 지지체의 평균 기공크기는 10~100nm일 수 있다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 나노클러스터의 평균 입도는 1~5nm일 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 나노클러스터는 금 나노클러스터일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 금 나노클러스터는 25~500개의 금 원자를 포함할 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 금 나노클러스터는 리간드에 의해 안정화될 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 리간드는 유기 싸이올계 화합물일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 유기 싸이올계 화합물은 헥산싸이올(hexanethiol, C₆S)을 포함하는 알칸싸이올, p-머캅토펜올, 방향족 알칸싸이올, 페닐알칸싸이올, 싸이올레이티드폴리(에틸렌글리콜), (r-머캅토프로필)-트리메톡시실란, 글루타싸이온, 3-머캅토-1-프로판설퍼네이트로 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된

하나일 수 있고, 바람직하게는, 녹지 않는 유기 싸이올계 리간드일 수 있고, 더 바람직하게는, 헥산싸이올일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0015] 본 발명의 다른 일 측면은, 상기 기체확산 전극을 포함하는 흐름 전해조(flow-through electrolytic cell)를 제공한다.

[0016] 본 발명의 또 다른 일 측면은, 상기 흐름 전해조를 포함하는 이산화탄소 전환 시스템을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 일 측면에 따르면, 금속 나노클러스터가 이산화탄소의 유출입이 가능한 기체확산 전극에 고정화되며, 이를 이산화탄소를 물과 격리되어 있는 시스템에 적용함으로써 그 효율을 향상시킬 수 있다.

[0018] 구체적으로, 상기 이산화탄소 전환 시스템은 Au_{25} , Au_{38} , Au_{144} 와 같은 금 나노클러스터가 고정된 기체확산 전극을 포함하므로 이산화탄소 전환 성능이 우수하다. 또한, 종래 H-형의 전해조에서 발생하는 일산화탄소에 대한 선택성과 부분 전류밀도와 달리, 흐름 전해조에서의 해당 값들은 더 높은 수치로 관찰되었다.

[0019] 상기 금 나노클러스터가 고정된 기체확산 전극은 3~15의 전해질 pH 범위에서 전기 화학적 이산화탄소 전환을 일으킬 수 있고, 특히, 염기 조건의 전해질을 이용할 때 더 높은 수치를 보일 수 있다. 또한, 상기 전극은 적절한 전위 하에서 높은 안정성을 유지할 수 있다.

[0020] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 기체확산 전극의 모식도이고;

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 기체확산 전극을 포함하는 흐름 전해조의 모식도이고;

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 흐름 전해조를 포함하는 이산화탄소 전환 시스템의 모식도이고;

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 기체확산 전극의 이산화탄소 전환 활성 평가결과이고;

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전해조에서의 이산화탄소 전환 활성 평가결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하에서는 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0023] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 기체확산 전극의 모식도이다. 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 측면에 따른 기체확산 전극은 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체의 기공에 고정된 금속 나노클러스터를 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어, "금속 나노클러스터" 또는 "금 나노클러스터"는 영가 또는 다가의 복수의 금속 원자 또는 금 원자가 상호 응집된 상태로 존재하는 물질을 의미한다.

[0025] 일반적으로, 기체확산 전극은 기체확산층 및 미세다공층을 포함한다. 상기 기체확산층은 실제 기체와 접촉하는 부분이며, 기공크기가 상기 미세다공층에 비해 현저히 크고, 기체가 자유롭게 드나들 수 있도록 한다. 상기 미세다공층은 물과 접촉하는 부분이며, 기공크기가 매우 작기 때문에 물이 반대 쪽의 기체확산층으로 이동할 수 없도록 하며, 촉매를 지지하는 역할을 수행할 수 있다.

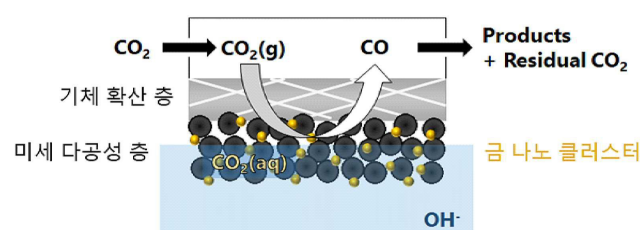
[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 지지체는 상기 미세다공층에 상응하는 것으로서, 상기 다공성 지지체의 평균 기공크기는 10~100nm일 수 있고, 상기 금속 나노클러스터의 평균 입도는 1~5nm일 수 있다. 이와 같이, 상기 금속 나노클러스터의 평균 입도가 상기 다공성 지지체의 평균 기공크기에 비해 작기 때문에 상기 금속 나노클러스터가 상기 다공성 지지체의 기공으로 용이하게 침투하여 고정될 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 나노클러스

터는 상기 다공성 지지체의 내부 및/또는 표면에 존재하는 기공 중 적어도 일부, 바람직하게는, 내부에 존재하는 기공에 침투하여 고정될 수 있다. 이 경우, 상기 금속 나노클러스터는 상기 다공성 지지체의 표면에 코팅 또는 적층되지 않고, 상기 다공성 지지체의 내부에 균일하게 분산될 수 있고, 상기 금속 나노클러스터의 넓은 분산도는 촉매의 표면적을 극대화하여 그 활성을 현저히 향상시킬 수 있다.

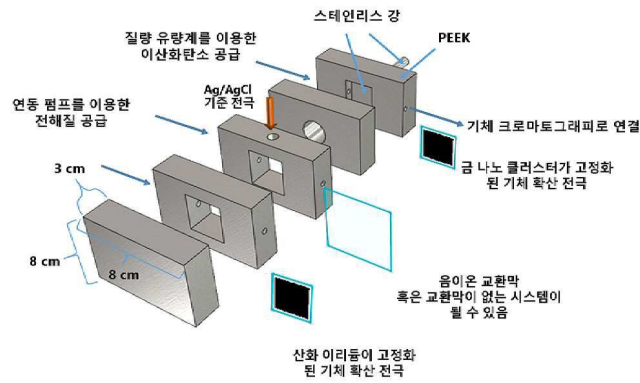
- [0027] 상기 금속 나노클러스터는 금 나노클러스터일 수 있고, 상기 금 나노클러스터는 25~500개, 바람직하게는, 25~333개의 금 원자를 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 금 나노클러스터는 리간드에 의해 안정화될 수 있고, 상기 리간드는 유기 싸이올계 화합물일 수 있다.
- [0029] 일 실시예에 있어서, 상기 유기 싸이올계 화합물은 헥산싸이올(hexanethiol, C_6S)을 포함하는 알칸싸이올, p-머캅토펜올, 방향족 알칸싸이올, 페닐알칸싸이올, 싸이올레이티드폴리(에틸렌글리콜), (r-머캅토프로필)-트리메톡시실란, 글루타싸이온, 3-머캅토-1-프로판설퍼네이트로 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 녹지 않는 유기 싸이올계 리간드일 수 있고, 더 바람직하게는, 헥산싸이올일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 기체확산 전극을 포함하는 흐름 전해조의 모식도이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 흐름 전해조를 포함하는 이산화탄소 전환 시스템의 모식도이다. 도 2 및 도 3을 참고하면, 본 발명의 다른 일 측면에 따른 흐름 전해조(flow-through electrolytic cell)는 상기 기체확산 전극을 포함하여 구성될 수 있고, 이산화탄소 전환 시스템은 상기 흐름 전해조를 포함하여 구성될 수 있다. 상기 이산화탄소 전환 시스템에서, 상기 기체확산 전극은 염기 전해질 농도에 따른 촉매 활성을 가질 수 있다.
- [0031] 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 기체확산 전극의 이산화탄소 전환 활성 평가결과이고, 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전해조에서의 이산화탄소 전환 활성 평가결과이다.
- [0032] 도 4를 참고하면, 25개의 금 원자로 이루어진 금 나노클러스터(Au_{25})가 고정화된 전극의 5M KOH에서의 일산화탄소에 대한 부분 전류밀도는 과전압 0.4V에서 $120mAcm^{-2}$ 이며, 선택성은 95%이다. 또한, 도 5를 참고하면, 상기 흐름 전해조를 포함하는 상기 이산화탄소 전환 시스템은, 수화된 이산화탄소를 전환해야 하는 H-형 전해조와는 달리, 기체확산 전극을 통해 이산화탄소를 촉매로 전달할 수 있기 때문에, 염기 전해질 조건에서도 이산화탄소를 전환할 수 있다.
- [0033] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

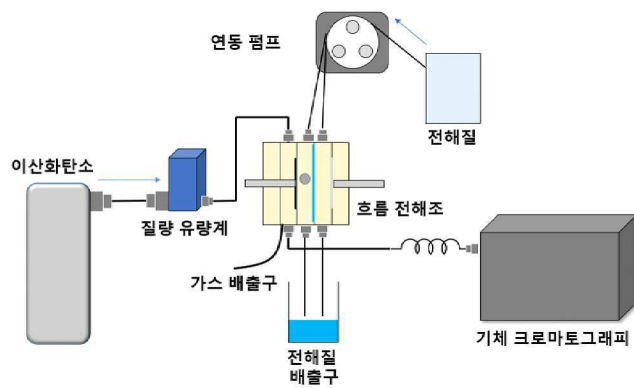
도면1



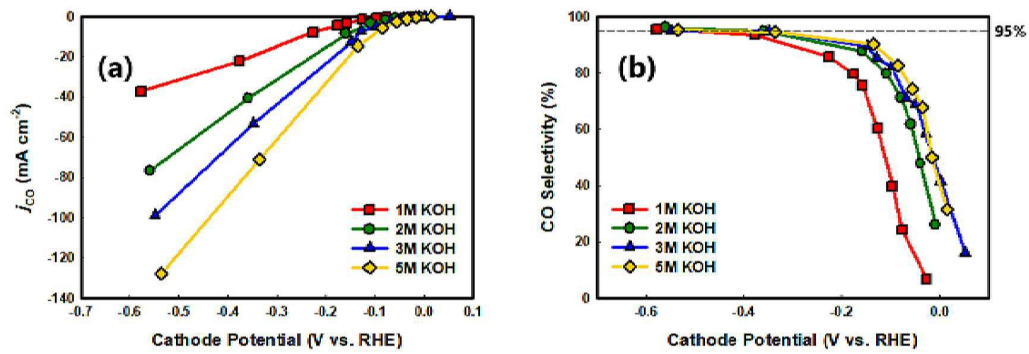
도면2



도면3



도면4



도면5

