



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0021550
(43) 공개일자 2023년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/22 (2006.01) B01J 23/46 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) C25B 1/04 (2022.01)
(52) CPC특허분류
B01J 31/226 (2013.01)
B01J 23/464 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0147918
(22) 출원일자 2021년11월01일
심사청구일자 2021년11월01일
(30) 우선권주장
1020210103133 2021년08월05일 대한민국(KR)

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
이동일
경기도 고양시 일산동구 월드로양로 21
이한석
서울특별시 서대문구 신촌로7안길 64
한상명
서울특별시 서대문구 연희로8길 26
(74) 대리인
특허법인 플러스

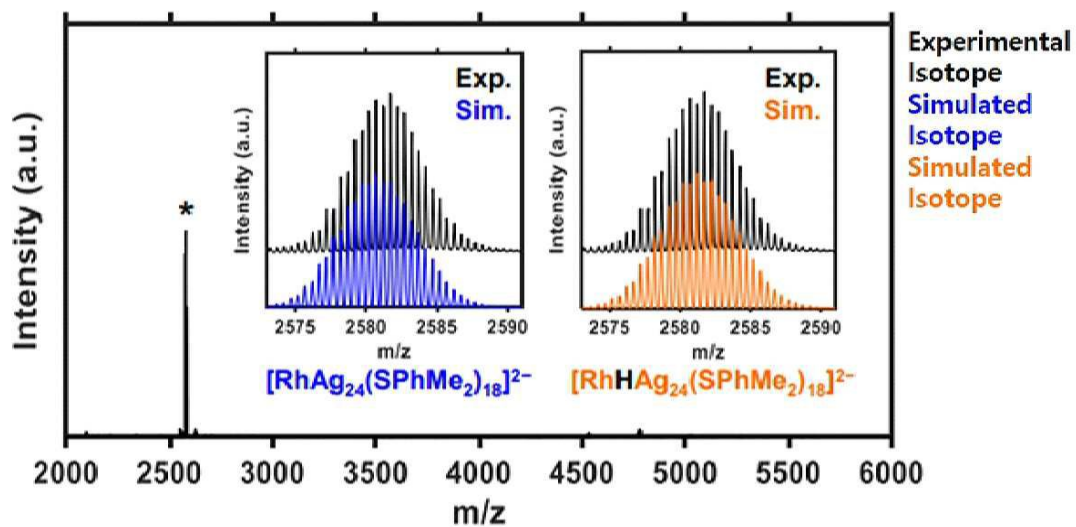
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터, 이의 제조방법 및 수소 기체 발생용 전기화학적 촉매

(57) 요약

본 발명은 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터, 이의 제조방법 및 수소 기체 발생용 전기화학적 촉매에 관한 것으로, 본 발명의 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터는 전기화학적 촉매로서 유용성을 가지며, 기존의 백금(Pt) 촉매보다 생산단가가 매우 저렴하고, 동등 이상의 수소 기체 발생 효과를 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/16 (2013.01)

C25B 1/04 (2022.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711133131
과제번호	2017R1A2B3006651
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	[통합이지바로]거대원자입자 기반 맞춤형 전기화학 촉매 개발연구(5/5)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

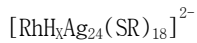
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1을 만족하는 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터.

[화학식 1]



[x는 상기 Rh의 산화가에 따른 정수로서 1 내지 3이며;

SR은 유기티올계 리간드이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 RhH_x 는 RhH 인 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 유기티올계 리간드는 C1-C30 알칸티올, C1-C10 알킬이 치환된 C1-C30 알칸티올, C6-C30 아릴티올 또는 C1-C10 알킬이 치환된 C6-C30 아릴티올인 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 유기티올계 리간드는 C1-C4 알킬이 치환된 C6-C12 아릴티올인 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터.

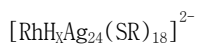
청구항 5

a) 은 전구체 및 유기티올계 리간드 화합물을 반응시켜 반응용액을 제조하는 단계; 및

b) 상기 반응용액에 로듐 하이드라이드 전구체 및 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 나노클러스터를 제조하는 단계;를 포함하는,

로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법.

[화학식 1]



[x는 상기 Rh의 산화가에 따른 정수로서 1 내지 3이며;

SR은 유기티올계 리간드이다.]

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 b) 단계 후 방향족 용매로 침전분리하는 단계를 포함하는,

로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 은 전구체 : 로듐 하이드라이드 전구체의 몰비는 1 : 0.02 내지 0.2인, 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 은 전구체 : 로듐 하이드라이드 전구체의 몰비는 1 : 0.05 내지 0.15인, 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법.

청구항 9

제 5항에 있어서,

상기 은 전구체는 AgNO_3 , AgBF_4 , AgCF_3SO_3 , AgClO_4 , AgO_2CCH_3 및 AgPF_6 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인, 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법.

청구항 10

제 5항에 있어서,

상기 로듐 하이드라이드 전구체는 Rh의 할로겐화 수화물인 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터의 제조 방법.

청구항 11

제 5항에 있어서,

상기 환원제는 트리에틸아민, 올레일아민, 일산화탄소 및 소듐 보로하이드라이드에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법.

청구항 12

제 1항의 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터를 포함하는 전기화학적 촉매.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 전기화학적 촉매는 수소 기체 발생용인 전기화학적 촉매.

청구항 14

제 12항의 전기화학적 촉매를 포함하는 수소 기체 발생 장치.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 수소 기체 발생 장치는,

전원;

상기 전원과 연결된 작업 전극 및 상대 전극; 및

상기 전극이 함침된 수성 전해질;을 포함하고,

상기 작업 전극은 제 12항에 따른 전기화학적 촉매가 도포된 것인, 수소 기체 발생 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터, 이의 제조방법, 이를 포함하는 전기화학적 촉매 및 이를 포함하는 수소 기체 발생 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 특정 개수의 금속 원자와 리간드로 구성되는 나노클러스터(nanocluster) 또는 거대원자(superatom)는 입자가 가지는 정전위상 전자(valence electron)가 새롭게 정의되는 거대원자 오비탈 이론을 따르며, 이를 하나의 거대한 원자로 보겠다는 이론이다.

[0003] 나노클러스터는 원자 하나 또는 나노입자(nanoparticle) 대비 안정적이며, 금속적인 성질보다 분자적인 성질이 강해 나노입자와는 전혀 다른 광학적 및 전기화학적 성질을 가진다. 특히, 나노클러스터는 금속 원자의 개수, 금속 원자의 종류 및 리간드 등에 따라 광학적, 전기적 및 촉매적 성질이 민감하게 달라짐에 따라, 매우 다양한 분야에서 나노클러스터에 관한 연구가 활발하게 진행 중이다.

[0004] 한편, 경제성장이 지속됨에 따라 화석연료는 빠른 속도로 고갈되고 있고, 이에 대한 대책으로 신재생에너지 및 그의 효과적인 사용을 위한 고성능 촉매 개발에 관한 관심이 급증하고 있다. 이러한 신재생에너지로 수소 기체는 지역 편재성이 없으며, 높은 에너지 밀도(142 kJ/g)를 가지고 있고, 무독성의 무한재생 가능한 에너지원으로 주목받고 있다. 이와 같은 수소 기체의 발생 반응을 위해서는 촉매가 필요한데, 수소 기체 발생용 촉매는 너무 강하지도, 약하지도 않게 수소와 결합을 하는 특성이 요구된다. 수소와의 결합력이 너무 약할 경우 수소 기체 발생을 위한 촉매-수소 간 결합이 어려울 수 있으며, 수소와의 결합력이 너무 강할 경우 수소 기체 발생 반응 완료 후 촉매로부터 수소기체가 분리되지 않을 수 있다.

[0005] 현재까지는 백금(Pt)이 수소 발생 반응(HER, hydrogen evolution reaction)에 가장 적합한 촉매 소재로 알려져 있다.

[0006] 그러나, 상기 백금(Pt)은 가격이 높을 뿐만 아니라 매장량이 한정되어 있어 경제성이 낮고 상용화를 저해하는 제약요소가 되고 있음에 따라, 이를 대체할 수 있는 고성능의 수소 발생 반응용 촉매에 대한 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개공보 제10-2012-0107303호 (2012.10.02)

(특허문헌 0002) 한국등록공보 제10-1759433호 (2017.07.12)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터를 포함하는 전기화학적 촉매를 제공하는 것이다.

[0011] 또한 본 발명은 상기 전기화학적 촉매를 포함하는 수소 기체 발생 장치를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 하기 화학식 1을 만족하는 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터를 제공한다.

[0013] [화학식 1]

- [0014] $[\text{RhH}_x\text{Ag}_{24}(\text{SR})_{18}]^{2-}$
- [0015] [x는 상기 Rh의 산화가에 따른 정수로서 1 내지 3이며;
- [0016] SR은 유기티올계 리간드이다.]
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 1의 RhH_x 는 RhH 일 수 있다.
- [0018] 또한 상기 화학식 1에서 유기티올계 리간드는 C1-C30 알칸티올, C1-C10 알킬이 치환된 C1-C30 알칸티올, C6-C30 아릴티올 또는 C1-C10 알킬이 치환된 C6-C30 아릴티올일 수 있으며, 바람직하게 상기 유기티올계 리간드는 C1-C4 알킬이 치환된 C6-C12 아릴티올일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터를 제조하는 방법은,
- [0020] a) 은 전구체 및 유기티올계 리간드 화합물을 반응시켜 반응용액을 제조하는 단계; 및
- [0021] b) 상기 반응용액에 로듐 하이드라이드 전구체 및 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 나노클러스터를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0022] [화학식 1]
- [0023] $[\text{RhH}_x\text{Ag}_{24}(\text{SR})_{18}]^{2-}$
- [0024] [x는 상기 Rh의 산화가에 따른 정수로서 1 내지 3이며;
- [0025] SR은 유기티올계 리간드이다.]
- [0026] 일 실시예에 있어서, 상기 b) 단계 후 방향족 용매로 침전분리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0027] 일 실시예에 있어서, 상기 은 전구체 : 로듐 하이드라이드 전구체의 몰비는 1 : 0.02 내지 0.2일 수 있으며, 바람직하게 상기 몰비는 1 : 0.05 내지 0.15일 수 있다.
- [0028] 일 실시예에 있어서, 은 전구체는 AgNO_3 , AgBF_4 , AgCF_3SO_3 , AgClO_4 , AgO_2CCH_3 및 AgPF_6 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 상기 로듐 하이드라이드 전구체는 Rh의 할로젠화 수화물일 수 있다.
- [0029] 일 실시예에 있어서, 상기 환원제는 트리에틸아민, 올레일아민, 일산화탄소 및 소듐 보로하이드라이드에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명은 상기 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터를 포함하는 전기화학적 촉매를 제공한다. 상기 전기화학적 촉매는 수소 기체 발생용인 전기화학적 촉매일 수 있으며, 본 발명은 이를 포함하는 수소 기체 발생 장치를 제공한다.
- [0031] 일 실시예에 따른 상기 수소 기체 발생 장치는,
- [0032] 전원;
- [0033] 상기 전원과 연결된 작업 전극 및 상대 전극; 및
- [0034] 상기 전극이 함침된 수성 전해질;을 포함하고,
- [0035] 상기 작업 전극은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학적 촉매가 도포된 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명에 따른 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터를 채용한 전기화학적 촉매는 기존의 백금(Pt)이 도핑된 촉매보다 생산단가가 매우 저렴하고, 동등 이상의 수소 기체 발생 효과를 구현할 수 있다.
- [0037] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법은 단순하고 온화한 조건으로 대량생산이 용이하다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 전기화학적 촉매를 포함하는 수소 기체 발생 장치를 이용하여 매우 향상된 수소 기체 발생 반응 활성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 실시예 1에 대한 전기 분무 이온화 질량 분석(ESI-MS)의 결과를 나타낸 도이다.
- 도 2는 실시예 1에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 분석의 결과를 나타낸 도이다.
- 도 3은 비교예 1 내지 비교예 2 및 실시예 1에 대한 자외선-가시광선(UV-Vis) 스펙트럼 분석의 결과를 나타낸 도이다.
- 도 4는 비교예 1 내지 비교예 2 및 실시예 1에 대한 구형과 볼타모그램(SWV) 분석의 결과를 나타낸 도이다.
- 도 5는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 3의 HER(Hydrogen Evolution Reaction) performance를 측정한 그래프를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하, 본 발명에 따른 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터, 이의 제조방법, 이를 포함하는 전기화학적 촉매 및 이를 포함하는 수소 기체 발생 장치에 대하여 상세히 설명한다.
- [0041] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0042] 본 발명에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [0044] 본 발명에 기재된, "포함한다"는 "구비한다", "함유한다", "가진다" 또는 "특징으로 한다" 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.
- [0045] 현재까지는 백금(Pt)이 수소 발생 반응(HER, hydrogen evolution reaction)에 가장 적합한 촉매 소재로 알려져 있으나, 상기 백금(Pt)은 가격이 높을 뿐만 아니라 매장량이 한정되어 있어 경제성이 낮고 상용화를 저해하는 제약요소가 되고 있다.
- [0046] 이에 본 발명자들은 연구를 심화한 결과, 은 나노클러스터에 로듐 금속의 하이드라이드를 도핑할 경우 백금 대비 가격이 저렴하면서도 우수한 수소 기체 발생 반응성을 가진 나노클러스터 촉매를 제공할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0047] 상세하게, 본 발명의 일 실시예는 하기 화학식 1을 만족하는 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터로, 이는 백금 대비 가격이 저렴하면서도 수소 발생 반응에 대한 우수한 활성을 가질 수 있다.
- [0048] [화학식 1]
- [0049] $[\text{RhH}_x\text{Ag}_{24}(\text{SR})_{18}]^{2-}$
- [0050] [x는 상기 Rh의 산화가에 따른 정수로서 1 내지 3이며;
- [0051] SR은 유기티올계 리간드이다.]
- [0052] 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 1의 RhH_x 는 RhH 일 수 있다.
- [0053] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1에서 유기티올계 리간드는 C1-C30 알칸티올, C6-C30 아릴티올, C3-C30 사이클로알칸티올, C5-C30 헤테로아릴티올, C3-C30 헤테로사이클로알칸티올 및 C6-C30 아릴알칸티올 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 상기 유기티올계 리간드는 작용기 내 하나 이상의 수소가 치환기로 더 치환 되거나 치환되지 않을 수 있다. 이때, 치환기는 C1-C10 알킬, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, C6-C20 아릴, C2-7 알케닐, C3-C20 사이클로알킬 C3-C20 헤테로사이클로알

킬 또는 C4-C20 헤테로아릴이되, 단, 상기 기재된 유기티올계 리간드의 탄소수는 치환기의 탄소수를 포함하지는 않는다.

[0054] 보다 구체적으로 상기 화학식 1에서 유기티올계 리간드는 C1-C30 알칸티올, C1-C10 알킬이 치환된 C1-C30 알칸티올, C6-C30 아릴티올 또는 C1-C10 알킬이 치환된 C6-C30 아릴티올일 수 있으며, 일 예시로, 상기 유기티올계 리간드는 펜탄티올, 헥산티올, 헵탄티올 및 2,4-디메틸벤젠티올 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 바람직하게 상기 유기티올계 리간드는 C1-C4 알킬이 치환된 C6-C12 아릴티올일 수 있으며, 일 예시로 2,4-디메틸벤젠티올일 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1을 만족하는 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터는 중심의 RhH_xAg_{12} 가 정이십면체의 구조를 가지고, 6개의 $Ag_2(SR)_3$ 로 둘러싸여진 형태를 나타낼 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터를 제조하는 방법은,

[0058] a) 은 전구체 및 유기티올계 리간드 화합물을 반응시켜 반응용액을 제조하는 단계; 및

[0059] b) 상기 반응용액에 로듐 하이드라이드 전구체 및 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 나노클러스터를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0060] [화학식 1]

[0061] $[RhH_xAg_{24}(SR)_{18}]^{2-}$

[0062] [x는 상기 Rh의 산화가에 따른 정수로서 1 내지 3이며;

[0063] SR은 유기티올계 리간드이다.]

[0064] 이와 같은 방법을 통해 화학식 1을 만족하는 수소 기체 발생용 나노클러스터를 제조함으로써 백금 대비 가격이 저렴하면서도 수소 기체 발생 반응에 대한 우수한 활성을 가진 수소 기체 발생을 위한 은 나노클러스터를 제조할 수 있다.

[0065] 일 실시예에 있어서, 상기 b) 단계 후 방향족 용매로 침전분리하는 단계를 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 방향족 용매는 나이트로벤젠, 벤젠, 자일렌, 클로로벤젠 및 톨루엔에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 더욱 상세하게 상기 방향족 용매는 톨루엔일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 본 발명의 일 실시예에 따른 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법은 기존의 은 나노클러스터 또는 이중 금속이 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법과 달리, 장시간의 숙성과정이 없이 비교적 빠르게 합성할 수 있어 산업적으로 이용될 때 매우 유리하다.

[0067] 또한 일 실시예에 따른 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법은 기존의 이중 금속이 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법과 달리, 방향족 용매를 이용한 침전분리방법을 채택하여, 기존 방법인 수렴을 위한 숙성 과정을 수행할 필요 없이 완벽하게 분리할 수 있어, 산업적으로 용이한 방법으로 고순도의 제품을 얻을 수 있다.

[0068] 일 실시예에 있어서, 상기 은 전구체 : 로듐 하이드라이드 전구체의 몰비는 1 : 0.02 내지 0.2일 수 있으며, 바람직하게 상기 몰비는 1 : 0.05 내지 0.15일 수 있다. 이와 같은 범위에서 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터가 높은 수율로 합성될 수 있다.

[0069] 일 실시예에 있어서, 은 전구체는 $AgNO_3$, $AgBF_4$, $AgCF_3SO_3$, $AgClO_4$, AgO_2CCH_3 및 $AgPF_6$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게 $AgNO_3$ 를 사용하여 합성 효율이 매우 향상될 수 있다.

[0070] 일 실시예에 있어서, 상기 로듐 하이드라이드 전구체는 Rh의 할로젠화 수화물일 수 있으며, 예를 들어 $RhCl_3 \cdot xH_2O$, $RhBr_3 \cdot xH_2O$ 또는 $RhI_3 \cdot xH_2O$ 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071] 또한 일 실시예에 있어서, 상기 유기티올계 리간드 화합물은 전술한 바와 같은 상기 화학식 1의 SR로 표시되는 유기티올계 리간드로 이용될 수 있는 화합물이면 사용할 수 있으며, 상기 SR과 비교 시 수소가 멀어지기 전의 화합물인 RSH일 수 있다. 상기 유기티올계 리간드 화합물은, 구체적인 예시로, 펜탄티올, 헥산티올, 헵탄티올

또는 2,4-디메틸벤젠티올일 수 있으며, 보다 상세하게 2,4-디메틸벤젠티올일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0072] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 은 전구체 및 유기티올계 리간드 화합물의 혼합 비율은 당업계에서 통상적으로 혼합하는 비율일 수 있으며, 구체적으로 1 : 1 내지 10, 보다 구체적으로 1 : 2 내지 5, 더욱 바람직하게는 1 : 2.5 내지 3.5일 수 있다. 이와 같은 범위에서 제조 시 보다 수율이 우수하면서도 반응의 불순물을 줄일 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 실시예에 있어, 상기 a) 단계의 반응용액은 로듐 전구체의 용해 및 반응 용이성의 향상을 위해 용매를 더 포함할 수 있으며, 상기 용매는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다. 구체적인 일 예시로, 상기 용매는 극성 용매일 수 있으며, 구체적으로 물, C1-C5 알코올, 아세트니트릴, 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 아세톤, 테트라히드로푸란(THF) 및 1,4-디옥산 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는 테트라히드로푸란(THF)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0074] 또한 일 실시예에 있어서, 상기 a) 단계 이후, 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터와 컴플렉스를 형성하는 리간드 첨가 단계가 더 포함될 수 있다. 상기 리간드는 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터와 반대되는 전하를 가지는 리간드일 수 있으며, 예를 들어 테트라페닐포스포늄 브로마이드(PPh_4^+) 또는 테트라옥틸암모늄 브로마이드(Oct_4N^+)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

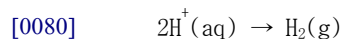
[0075] 일 실시예에 있어서, 상기 환원제는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 트리에틸아민, 올레일아민, 일산화탄소 및 소듐 보로하이드라이드에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있고, 바람직하게 소듐 보로하이드라이드일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0076] 또한, b)단계의 반응 완료 후 고순도의 은 나노클러스터를 수득하기 위하여 추가적인 정제 과정이 더 수행될 수 있으며, 이는 통상적인 방법을 통해 수행될 수 있다.

[0077] 또한, 본 발명은 상기 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터를 포함하는 전기화학적 촉매를 제공한다.

[0078] 일 실시예에 따른 상기 전기화학적 촉매는 하기 반응식에 이용되는 수소 기체 발생용인 전기화학적 촉매일 수 있다.

[0079] [반응식]



[0081] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 기체 발생을 위한 전기화학적 촉매는, 수용액 상에서 수소 이온(2H^+)으로부터 수소 기체(H_2)로의 전기화학적 촉매 반응을 높은 효율로 일으키므로 수소를 발생시키는 반응에 경제적으로 용이하게 활용할 수 있다.

[0082] 보다 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1을 만족하는 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터를 포함하는 전기화학적 촉매는 알칼리 용액에서 백금 촉매와 거의 유사한 정도의 고성능 수소 기체 발생 반응성을 확보할 수 있다. 본 발명은 상기 전기화학적 촉매를 포함하는 수소 기체 발생 장치를 제공한다.

[0083] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 수소 기체 발생 장치는,

[0084] 전원;

[0085] 상기 전원과 연결된 작업 전극 및 상대 전극; 및

[0086] 상기 전극이 함침된 수성 전해질;을 포함하고,

[0087] 상기 작업 전극은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학적 촉매가 도포된 것일 수 있다.

[0088] 일 실시예에 있어서, 상기 전기화학적 촉매가 도포된 전극에는 도전재 및 고분자 바인더가 포함될 수 있다. 상기 도전재의 사용에 있어, 전기화학적 촉매 : 도전재의 중량비는 1 : 0.5 내지 2, 종계는 1 : 0.8 내지 1.2일 수 있으며, 전기화학적 촉매 : 도전재의 중량비가 상기 범위를 만족할 경우, 수소 기체 발생을 위한 전기화학적 촉매가 도전재의 표면을 단일층으로 덮을 수 있어 최소한의 촉매를 사용 하여 원가를 절감할 수 있음과 동시

에 최대 촉매 효율을 나타낼 수 있어 바람직하다.

- [0089] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 도전재는 탄소체일 수 있으나 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다. 탄소체의 구체적인 예로, 카본블랙, 슈퍼피(super-p), 활성탄소, 하드카본 및 소프트카본 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0090] 또한, 상기 고분자 바인더는 수소 기체 발생을 위한 상기 전기화학적 촉매와 도전재의 견고한 고정을 위해 사용되는 것으로, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면, 나피온 등일 수 있다. 고분자 바인더의 첨가량은 수소 기체 발생을 위한 상기 전기화학적 촉매와 도전재가 견고하게 고정될 정도라면 특별히 그 함량을 한정하지 않으며, 구체적인 일 예시로, 전기화학적 촉매 : 고분자 바인더의 중량비는 1 : 5 내지 30, 총계는 1 : 10 내지 20일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0091] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터, 이의 제조방법, 이를 포함하는 전기화학적 촉매 및 이를 포함하는 수소 기체 발생 장치에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0092] [실시예 1] $[\text{RhHAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^{2-}$ 의 제조
- [0093] 상온에서 40.0mg의 AgNO_3 (0.23mmol)(>99.9%, Alfa Aesar)를 2mL의 물에 녹인 후, 15mL의 테트라하이드로푸란(THF)을 첨가하고 2분동안 강하게 교반시켰다. 상기 반응액에 0.090mL의 2,4-디메틸벤젠티올(0.65mmol)(>96%, Tokyo Chemical Industry)을 첨가하였다.
- [0094] 상기 반응액에 1mL의 메탄올에 용해시킨 12mg의 테트라포스포늄 브로마이드(0.028mmol)(97%, Merck)를 첨가하고, 5mg의 $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.024mmol)(99.9%, Merck)를 첨가하였다. 이어서 0.5mL의 Ice-cold water에 용해한 15mg의 NaBH_4 (0.4mmol)를 첨가하였고, 15분동안 교반시켜 수행한 뒤, 감압농축하고 건조시켰다.
- [0095] 건조된 수득물을 4mL의 메틸렌클로라이드에 용해시킨 뒤, 8mL의 메탄올로 반응 부산물을 침전시키고, 상등액에 16mL의 메탄올을 첨가하여 원심분리를 진행하였다. 얻어진 침전물은 Ag_{25} 및 RhH가 도핑된 은 나노클러스터로, 톨루엔을 이용하여 침전 분리시켰고, $(\text{PPh}_4)^+[\text{RhHAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^{2-}$ 를 수득하였다.
- [0096] [비교예 1] $[\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^{1-}$ 의 제조
- [0097] 40.0mg의 AgNO_3 (0.23mmol)(>99.9%, Alfa Aesar)를 2mL의 메탄올에 녹인 후, 15mL의 테트라하이드로푸란(THF)을 첨가하고 교반시켰다. 상기 반응액에 0.090mL의 2,4-디메틸벤젠티올(0.65mmol)(>96%, Tokyo Chemical Industry)을 첨가하고 ice bath하에서 20분동안 교반시켰다.
- [0098] 상기 반응액에 1mL의 메탄올에 용해시킨 6mg의 테트라포스포늄 브로마이드(0.014mmol)(97%, Merck)를 첨가하고, 0.5mL의 Ice-cold water에 용해한 15mg의 NaBH_4 (0.4mmol)를 첨가하였고, 환원반응을 3시간동안 교반시켜 수행한 뒤 12시간 동안 숙성시킨 후 원심분리를 통해 침전물을 수득하고, 메틸렌클로라이드와 메탄올로 각각 씻어 불순물을 제거하였다. 3mg의 수득물을 0.5mL의 메틸렌클로라이드에 용해한 뒤, 5mL의 n-헥산을 첨가하여 재결정하여, $[\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^{1-}$ 를 수득하였다.
- [0099] [비교예 2] $[\text{PdAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^{2-}$ 의 제조
- [0100] 40.0mg의 AgNO_3 (0.23mmol)(>99.9%, Alfa Aesar)를 2mL의 메탄올에 녹인 후, 15mL의 테트라하이드로푸란(THF)을 첨가하고 교반시켰다. 상기 반응액에 0.090mL의 2,4-디메틸벤젠티올(0.65mmol)(>96%, Tokyo Chemical Industry)을 첨가하고 ice bath하에서 20분동안 교반시켰다.
- [0101] 상기 반응액에 1mL의 메탄올에 용해시킨 12mg의 테트라포스포늄 브로마이드(0.028mmol)(97%, Merck)와 4mg의 Na_2PdCl_4 (0.01mmol)(98%, Merck)를 첨가하고, 0.5mL의 Ice-cold water에 용해한 15mg의 NaBH_4 (0.4mmol)를 첨가하였고, 환원반응을 6시간동안 교반시켜 수행한 뒤, 12시간 동안 숙성시킨 후 원심분리를 통해 침전물을 수득하

고, 메틸렌클로라이드와 메탄올로 각각 씻어 불순물을 제거하였다. 3mg의 수득물을 0.5mL의 메틸렌클로라이드에 용해한 뒤, 5mL의 n-헥산을 첨가하여 재결정하여, $[\text{PdAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^{2-}$ 를 수득하였다.

[0102] [비교예 3] $[\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^{2-}$ 의 제조

[0103] 상기 비교예 2에서 4mg의 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4(0.01\text{mmol})(98\%, \text{Merck})$ 대신 4mg의 $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(0.01\text{mmol})(\text{Merck})$ 을 사용한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일하게 실시하여 $[\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^{2-}$ 를 수득하였다.

[0104] [실험예 1] 합성확인

[0105] 도 1에 도시된 바와 같이, 전기 분무 이온화 질량 분석(ESI-MS)을 통해 실시예 1의 은 나노클러스터가 단일물질로 합성된 것을 확인하였다.

[0106] 도 2에 도시된 바와 같이, 보다 명확하게 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 분석을 진행하기 위하여 실시예 1의 PPh_4^+ 대신 Oct_4N^+ 와 комплек스를 형성시킨 은 나노클러스터의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 분석을 수행하였다. 도 2를 통해, 실시예 1의 은 나노클러스터의 수소 원자가 $\text{Ag}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 골격에 로듐과 동시 도핑된 것임을 확인하였다.

[0107] [실험예 2] 전기화학적 특성 분석

[0108] 도 3에 도시된 바와 같이, 실시예 1 및 비교예 1 내지 2의 자외선-가시광선(UV-Vis) 스펙트럼 분석을 통해 도핑되는 금속 및 금속 하이드라이드의 종류에 따라 전자 구조가 민감하게 변하는 것을 확인할 수 있었다.

[0109] 또한 도 4에 도시된 바와 같이, 실시예 1 및 비교예 1 내지 2의 구형과 볼타모그램 분석을 통해 DFT 계산에 의하여 예측된 값과 일치하는 HOMO-LUMO gap을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

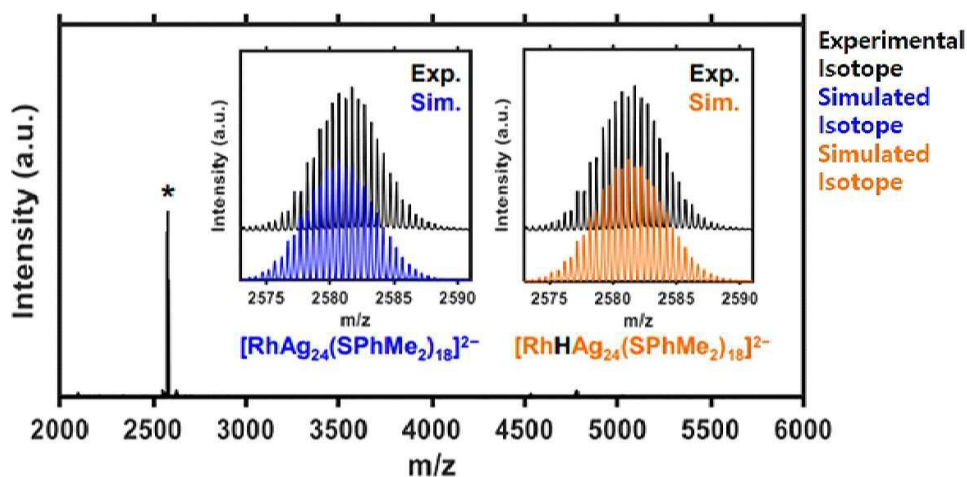
[0110] 도 5에 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 3의 HER(Hydrogen Evolution Reaction) performance를 측정한 그래프를 나타내었다. 도 5에 도시된 바와 같이, 실시예 1의 onset potential이 비교예 1 및 비교예 3의 값에 비해 이론 값에 가까운 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 토대로 본 발명의 일 실시예에 따른 로듐 하이드라이드가 도핑된 은 나노클러스터는 우수한 수소 기체 발생 효과를 지니는 것을 알 수 있었다.

[0111] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에 서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

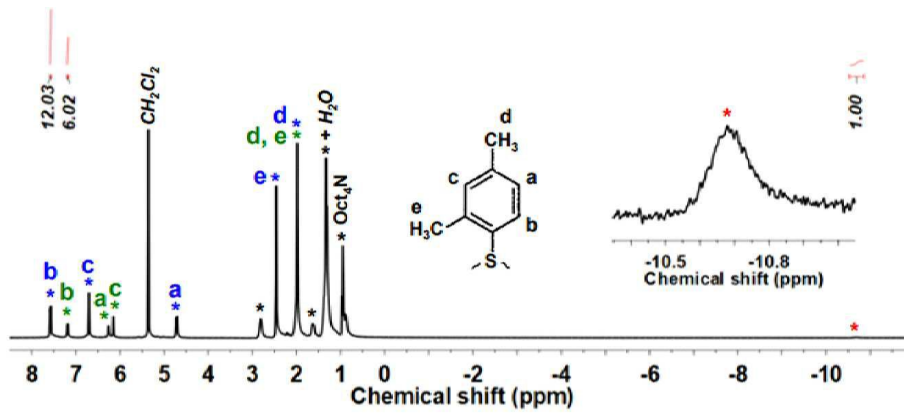
[0112] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

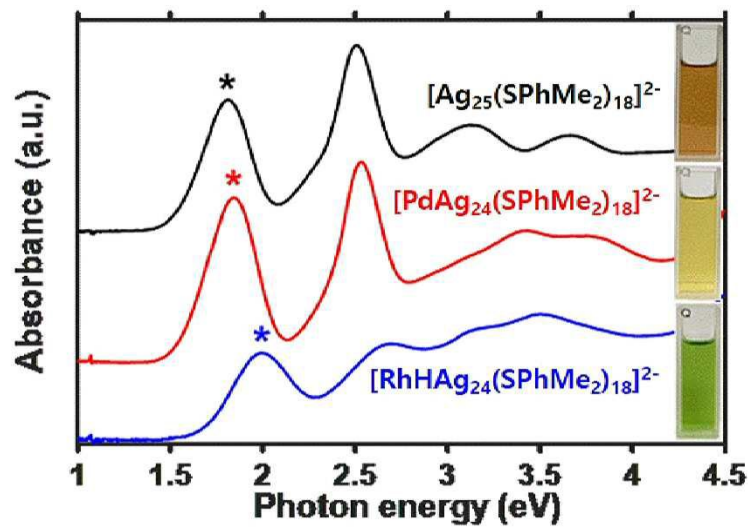
도면1



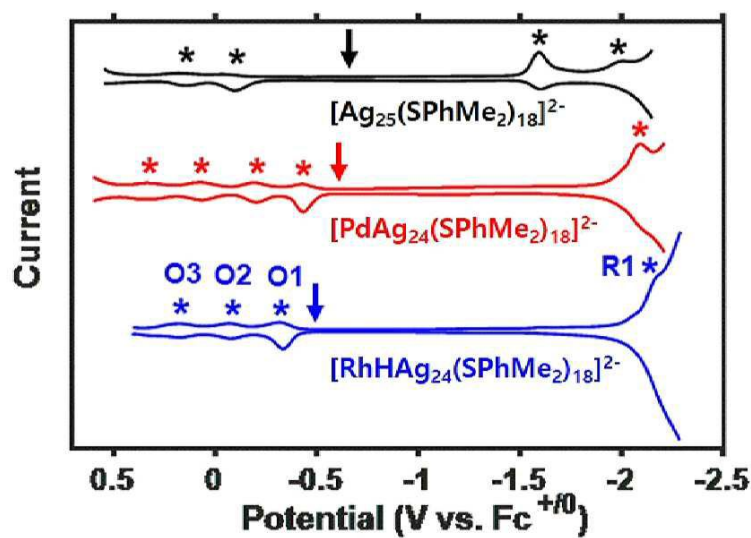
도면2



도면3



도면4



도면5

