



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0125136
(43) 공개일자 2020년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/22 (2006.01) C25B 1/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 31/226 (2013.01)
C25B 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0048959
(22) 출원일자 2019년04월26일
심사청구일자 2019년04월26일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
이동일
서울특별시 강서구 우현로 67
최우준
서울특별시 도봉구 해등로25길 41
곽규주
서울특별시 마포구 마포대로11길 84
(74) 대리인
특허법인 플러스

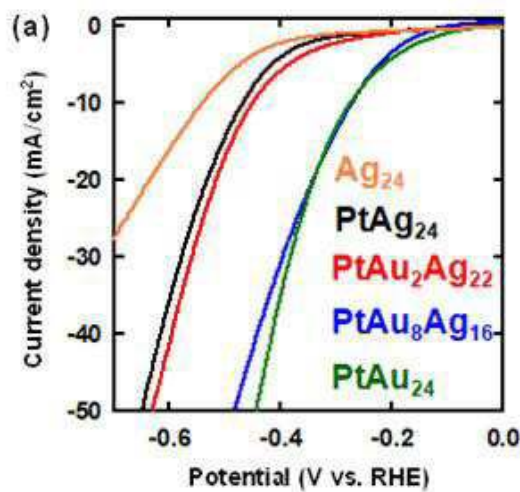
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 삼중금속 나노클러스터와 이의 제조방법, 및 수소기체 발생용 삼중금속 나노클러스터 촉매

(57) 요약

본 발명은 백금(Pt), 은(Ag) 및 금(Au)을 포함하는 삼중금속 나노클러스터 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 이들의 조성 변화에 의해 제어되는 전기화학적 특성을 이용하여 수소기체 발생에 효과적인 촉매를 제공하며, 이를 포함하는 수소기체 발생용 전극을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 2531/0211 (2013.01)

B01J 2531/17 (2013.01)

B01J 2531/18 (2013.01)

B01J 2531/828 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018M3D1A1089380
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	Power-to-Gas 전환 반응용 맞춤형 거대원자 촉매 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.12.01 ~ 2019.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017R1A2B3006651
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	거대원자입자 기반 맞춤형 전기화학 촉매 개발연구(3/5)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

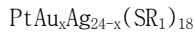
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1을 만족하는 삼중금속 나노클러스터.

[화학식 1]



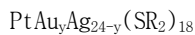
(상기 화학식 1에서 SR_1 은 유기티올계 리간드이며, x 는 3 내지 10 또는 14 내지 19에서 선택되는 정수이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 삼중금속 나노클러스터는 하기 화학식 2를 만족하는 백금(Pt) 및 금(Au)이 도핑된 은 나노클러스터인, 삼중금속 나노클러스터.

[화학식 2]



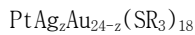
(상기 화학식 2에서 SR_2 는 유기티올계 리간드이며, y 는 3 내지 10에서 선택되는 정수이다.)

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 삼중금속 나노클러스터는 하기 화학식 3을 만족하는 백금(Pt) 및 은(Ag)이 도핑된 금 나노클러스터인, 삼중금속 나노클러스터.

[화학식 3]

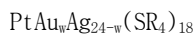


(상기 화학식 3에서 SR_3 은 유기티올계 리간드이며, z 는 5 내지 10에서 선택되는 정수이다.)

청구항 4

하기 화학식 4를 만족하는 수소(H_2) 발생용 삼중금속 나노클러스터 촉매.

[화학식 4]

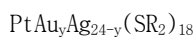


(상기 화학식 4에서 SR_4 는 유기티올계 리간드이며, w 는 1 내지 23에서 선택되는 정수이다.)

청구항 5

백금 도핑된 은 나노클러스터 및 비극성 용매를 포함하는 제1반응액; 및 금 전구체 및 극성 용매를 포함하는 제2반응액;을 계면 반응시켜 하기 화학식 2를 만족하는 삼중금속 나노클러스터를 제조하는 단계를 포함하는 삼중금속 나노클러스터의 제조방법.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서 SR_2 는 유기티올계 리간드이며, y 는 3 내지 10에서 선택되는 정수이다.)

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 삼중금속 나노클러스터와 이의 제조방법, 및 수소기체 발생용 삼중금속 나노클러스터 촉매에 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, 수소(H_2)기체는 지역 편재성이 없으며, 높은 에너지 밀도(142 kJ/g)를 가지고 있고, 무독성의 무한재생 가능한 에너지원이다. 이와 같은 수소기체의 발생 반응을 위해서는 촉매가 필요한데, 수소기체 발생용 촉매는 너무 강하지도, 약하지도 않게 수소와 결합을 하는 특성이 요구된다. 수소와의 결합력이 너무 약할 경우 수소기체 발생을 위한 촉매-수소 간 결합이 어려울 수 있으며, 수소와의 결합력이 너무 강할 경우 수소기체 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 있음에 따라, 이를 대체할 수 있는 고성능의 수소 발생 반응용 촉매에 대한 개발이 요구되고 있다.

[0007] 이와 유사한 선행문헌으로는 대한민국 등록특허공보 제10-175943호가 제시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-175943호 (2017.07.12)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 백금 대비 가격이 저렴하면서도 우수한 수소기체 발생 반응성을 가진 삼중금속 나노클러스터와 이의 제조방법, 및 수소기체 발생용 삼중금속 나노클러스터 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는 삼중금속 나노클러스터에 관한 것이다.

[0011] [화학식 1]

[0012] $PtAu_xAg_{24-x}(SR_1)_{18}$

[0013] (상기 화학식 1에서 SR_1 은 유기티올계 리간드이며, x 는 3 내지 10 또는 14 내지 19에서 선택되는 정수이다.)

- [0014] 상기 일 양태에 있어, 상기 삼중금속 나노클러스터는 하기 화학식 2를 만족하는 백금(Pt) 및 금(Au)이 도핑된 은 나노클러스터일 수 있으며, 또는 상기 삼중금속 나노클러스터는 하기 화학식 3을 만족하는 백금(Pt) 및 은(Ag)이 도핑된 금 나노클러스터일 수 있다.
- [0015] [화학식 2]
- [0016] $\text{PtAu}_y\text{Ag}_{24-y}(\text{SR}_2)_{18}$
- [0017] (상기 화학식 2에서 SR_2 는 유기티올계 리간드이며, y 는 3 내지 10에서 선택되는 정수이다.)
- [0018] [화학식 3]
- [0019] $\text{PtAg}_z\text{Au}_{24-z}(\text{SR}_3)_{18}$
- [0020] (상기 화학식 3에서 SR_3 은 유기티올계 리간드이며, z 는 5 내지 10에서 선택되는 정수이다.)
- [0021] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 하기 화학식 4를 만족하는 수소(H_2) 발생용 삼중금속 나노클러스터 촉매에 관한 것이다.
- [0022] [화학식 4]
- [0023] $\text{PtAu}_w\text{Ag}_{24-w}(\text{SR}_4)_{18}$
- [0024] (상기 화학식 4에서 SR_4 는 유기티올계 리간드이며, w 는 1 내지 23에서 선택되는 정수이다.)
- [0025] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 백금 도핑된 은 나노클러스터 및 비극성 용매를 포함하는 제1반응액; 및 금 전구체 및 극성 용매를 포함하는 제2반응액;을 계면 반응시켜 하기 화학식 2를 만족하는 삼중금속 나노클러스터를 제조하는 단계를 포함하는 삼중금속 나노클러스터의 제조방법에 관한 것이다.
- [0026] [화학식 2]
- [0027] $\text{PtAu}_y\text{Ag}_{24-y}(\text{SR}_2)_{18}$
- [0028] (상기 화학식 2에서 SR_2 는 유기티올계 리간드이며, y 는 3 내지 10에서 선택되는 정수이다.)

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 백금(Pt), 은(Ag) 및 금(Au)을 포함하는 삼중금속 나노클러스터는 고가의 백금만으로 구성된 백금 촉매 대비 가격이 저렴하면서도, 수소기체 발생 반응에 촉매로 활용 시 그 성능이 우수하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 금속 나노클러스터의 금속 조성에 따른 수소 발생 촉매 특성을 분석한 선형-스윙 볼타모그램 자료이다.
- 도 2는 금속 나노클러스터의 금속 조성에 따른 수소 발생 촉매 특성을 분석한 타펠 분석 자료이다.
- 도 3은 금속 나노클러스터의 금속 조성에 따른 수소 발생 촉매 특성을 분석한 정전압 전기분해 분석 자료이다.
- 도 4는 백금 및 은 도핑된 금 나노클러스터의 금속 조성에 따른 전기분무 이온화(ESI, electrospray ionization) 질량 분석도이다.
- 도 5는 백금 및 금 도핑된 은 나노클러스터의 금속 조성에 따른 전기분무 이온화 질량 분석도이다.
- 도 6은 백금 및 은 도핑된 금 나노클러스터의 금속 조성에 따른 X선 광전자 분석도로, 도 6의 a는 0 내지 500 eV 범위의 전체 분석도이며, 도 6의 b는 68 내지 78 eV 범위의 Pt 4f에 대한 분석도이며, 도 6의 c는 80 내지 92 eV 범위의 Au 4f에 대한 분석도이며, 도 6의 d는 365 내지 377 eV 범위의 Ag 3d에 대한 분석도이다.
- 도 7은 백금 및 금 도핑된 은 나노클러스터의 금속 조성에 따른 X선 광전자 분석도로, 도 7의 a는 0 내지 500 eV 범위의 전체 분석도이며, 도 7의 b는 67 내지 78 eV 범위의 Pt 4f에 대한 분석도이며, 도 7의 c는 77 내지 94 eV 범위의 Au 4f에 대한 분석도이며, 도 7의 d는 363 내지 379 eV 범위의 Ag 3d에 대한 분석도이다.
- 도 8은 백금 및 은 도핑된 금 나노클러스터의 금속 조성에 따른 구형과 볼타모그램 분석 자료이다.

도 9는 백금 및 금 도핑된 은 나노클러스터의 금속 조성에 따른 구형과 볼타모그램 분석 자료이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 삼중금속 나노클러스터와 이의 제조방법, 및 수소기체 발생용 삼중금속 나노클러스터 촉매에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0032] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0033] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제1, 제2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.
- [0034] 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 있음에 따라, 이를 대체할 수 있는 고성능의 수소 발생 반응용 촉매에 대한 개발이 요구되고 있다.
- [0035] 이에 본 발명자들은 연구를 심화한 결과, 하기 화학식 1을 만족하는 나노클러스터가 백금 대비 가격이 저렴하면서도 우수한 수소기체 발생 반응성을 가지는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0036] 상세하게, 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는 삼중금속 나노클러스터에 관한 것으로, 화학식 1을 만족함으로써 백금 대비 가격이 저렴하면서도 수소 발생 반응에 대한 활성을 가질 수 있다.
- [0037] [화학식 1]
- [0038] $\text{PtAu}_x\text{Ag}_{24-x}(\text{SR}_1)_{18}$
- [0039] 상기 화학식 1에서 SR_1 은 유기티올계 리간드이며, x 는 3 내지 10 또는 14 내지 19에서 선택되는 정수이다.
- [0040] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 유기티올계 리간드인 SR_1 은 탄소수 1 내지 30의 알칸티올, 탄소수 6 내지 30의 아릴티올, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알칸티올, 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴티올, 탄소수 3 내지 30의 헤테로사이클로알칸티올 및 탄소수 6 내지 30의 아릴알칸티올 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 상기 유기티올계 리간드는 작용기 내 하나 이상의 수소가 치환기로 더 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 이때, 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠기(-F, -Br, -Cl, -I), 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 7의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 20의 헤테로사이클로알킬기 또는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴기이되, 단, 상기 기재된 유기티올계 리간드의 탄소수는 치환기의 탄소수를 포함하지는 않는다. 또한, 상기 알킬기를 포함하는 모든 작용기에 있어 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다.
- [0041] 보다 구체적인 일 예시로, 상기 유기티올계 리간드는 펜탄티올, 헥산티올, 헵탄티올, 2,4-디메틸벤젠티올, 글루타티온, 티오프로닌, 티올레이티드 폴리(에틸렌글리콜), p-머캅토펜올 및 (r-머캅토프로필)-트리메톡시실란) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 바람직한 일 예로, 상기 삼중금속 나노클러스터는 하기 화학식 2를 만족하는 백금(Pt) 및 금(Au)이 도핑된 은 나노클러스터일 수 있다.
- [0043] [화학식 2]
- [0044] $\text{PtAu}_y\text{Ag}_{24-y}(\text{SR}_2)_{18}$
- [0045] 상기 화학식 2에서 SR_2 는 유기티올계 리간드이며, y 는 3 내지 10에서 선택되는 정수이며, 보다 좋게는 y 는 6 내지 9에서 선택되는 정수일 수 있다. 이와 같은 범위에서 수소 발생 반응에 대한 활성이 극대화될 수 있다. 이때, 화학식 2의 SR_2 는 상기 SR_1 에 기재된 바와 동일한 바, 중복설명은 생략한다.

- [0046] 또한, 다른 바람직한 일 예로, 상기 삼중금속 나노클러스터는 하기 화학식 3을 만족하는 백금(Pt) 및 은(Ag)이 도핑된 금 나노클러스터일 수 있다.
- [0047] [화학식 3]
- [0048] $\text{PtAg}_z\text{Au}_{24-z}(\text{SR}_3)_{18}$
- [0049] 상기 화학식 3에서 SR_3 은 유기티올계 리간드이며, z 는 5 내지 10에서 선택되는 정수이며, 보다 좋게는 z 는 5 내지 8에서 선택되는 정수일 수 있다. 이와 같은 범위에서 수소 발생 반응에 대한 활성이 향상될 수 있다. 이때, 화학식 3의 SR_3 은 상기 SR_1 에 기재된 바와 동일한 바, 중복설명은 생략한다.
- [0050] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 하기 화학식 4를 만족하는 수소(H_2) 발생용 삼중금속 나노클러스터 촉매에 관한 것으로, 화학식 4를 만족함으로써 백금 대비 가격이 저렴하면서도 수소 발생 반응에 대한 활성을 가질 수 있다.
- [0051] [화학식 4]
- [0052] $\text{PtAu}_w\text{Ag}_{24-w}(\text{SR}_4)_{18}$
- [0053] 상기 화학식 4에서 SR_4 는 유기티올계 리간드이며, w 는 1 내지 23에서 선택되는 정수이다. 보다 좋게는 w 는 3 내지 10 및 14 내지 19에서 선택되는 정수, 더욱 좋게는 6 내지 9 및 16 내지 19에서 선택되는 정수, 특히 좋게는 6 내지 9에서 선택되는 정수일 수 있다. 이와 같은 범위에서 수소 발생 반응에 대한 활성이 극대화될 수 있다. 이때, 화학식 4의 SR_4 는 상기 SR_1 에 기재된 바와 동일한 바, 중복설명은 생략한다.
- [0054] 본 발명의 일 예에 따른 상기 화학식 4를 만족하는 수소(H_2) 발생용 삼중금속 나노클러스터 촉매는 하기 반응식에 이용되는 것일 수 있으며, 수용액 상에서 수소 이온(2H^+)으로부터 수소 기체(H_2)로의 전기화학적 촉매 반응을 높은 효율로 일으키므로 수소를 발생시키는 데에 경제적으로 용이하게 활용할 수 있다.
- [0055] [반응식]
- [0056] $2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$
- [0057] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 상기 화학식 4를 만족하는 수소(H_2) 발생용 삼중금속 나노클러스터 촉매를 포함하는 수소 발생용 전극에 관한 것으로, 보다 구체적으로 상기 수소 발생용 전극은 상기 화학식 4를 만족하는 수소(H_2) 발생용 삼중금속 나노클러스터 촉매, 도전재 및 고분자 바인더 등을 포함할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 수소(H_2) 발생용 삼중금속 나노클러스터 촉매:도전재의 중량비는 1:0.5 내지 2, 좋게는 1:0.8 내지 1.2일 수 있다. 상기 수소(H_2) 발생용 삼중금속 나노클러스터 촉매:도전재의 중량비가 상기 범위를 만족할 경우, 수소(H_2) 발생용 삼중금속 나노클러스터 촉매가 도전재의 표면을 단일층으로 덮을 수 있어 최소한의 촉매를 사용하여 원가를 절감할 수 있음과 동시에 최대 촉매 효율을 나타낼 수 있어 좋다.
- [0059] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 도전재는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들면 카본블랙, 슈퍼피(super-p), 활성탄소, 하드카본 및 소프트카본 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 고분자 바인더는 수소(H_2) 발생용 삼중금속 나노클러스터 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(H_2) 발생용 삼중금속 나노클러스터 촉매와 도전재가 견고하게 고정될 정도라면 특별히 그 함량을 한정하지 않으며, 구체적인 일 예시로, 수소(H_2) 발생용 삼중금속 나노클러스터 촉매:고분자 바인더의 중량비는 1:5 내지 30, 좋게는 1:10 내지 20일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 백금 도핑된 은 나노클러스터 및 비극성 용매를 포함하는 제1반응액; 및 금 전구체 및 극성 용매를 포함하는 제2반응액;을 계면 반응시켜 하기 화학식 2를 만족하는 삼중금속 나노클러스터를

제조하는 단계를 포함하는 삼중금속 나노클러스터의 제조방법에 관한 것이다.

- [0062] [화학식 2]
- [0063] $\text{PtAu}_y\text{Ag}_{24-y}(\text{SR}_2)_{18}$
- [0064] 상기 화학식 2에서 SR_2 는 유기티올계 리간드이며, y 는 3 내지 10에서 선택되는 정수이며, 보다 좋게는 y 는 6 내지 9에서 선택되는 정수일 수 있다. 이와 같은 범위에서 수소 발생 반응에 대한 활성이 극대화될 수 있다. 이때, 화학식 2의 SR_2 는 상기 SR_1 에 기재된 바와 동일한 바, 중복설명은 생략한다.
- [0065] 이처럼, 본 발명의 일 예에 따른 삼중금속 나노클러스터의 제조방법은 극성이 서로 달라 섞이지 않는 제1반응액과 제2반응액을 계면에서 반응시킴으로써 반응 중 발생하는 불순물을 실시간으로 제거하여 삼중금속 나노클러스터의 수득률을 획기적으로 증가시킬 수 있으며, 기존의 복잡한 정제 과정을 크게 줄일 수 있어 좋다. 이때, 언급한 바와 같이 반응은 제1반응액과 제2반응액의 계면에서 일어나며, 생성물은 삼중금속 나노클러스터는 하단의 제1반응액에, 반응 불순물은 상단의 제2반응액에 위치할 수 있다.
- [0066] 먼저, 본 발명의 일 예에 따른 상기 백금 도핑된 은 나노클러스터 및 비극성 용매를 포함하는 제1반응액에 대하여 설명한다.
- [0067] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 백금 도핑된 은 나노클러스터는 $\text{PtAg}_{24}(\text{SR}_5)_{18}$ 를 만족하는 것일 수 있으며, 이때 SR_5 는 상기 SR_1 에 기재된 바와 동일한 바, 중복설명은 생략한다.
- [0068] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 비극성 용매는 극성이 없거나 매우 작은 용매로, 바람직하게는 제2반응액의 극성 용매보다 밀도가 큰 용매를 선택하는 것이 반응 불순물을 용이하게 제거함에 있어 좋다. 구체적인 일 예시로, 상기 비극성 용매는 디클로로메탄, 디에틸에테르, 톨루엔, 벤젠, 헥산, 에틸 아세테이트 또는 클로로포름 등일 수 있으며, 바람직하게는 디클로로메탄을 사용하는 것이 좋다.
- [0069] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 백금 도핑된 은 나노클러스터와 용매의 비율은 특별히 한정하진 않으나, 바람직하게 용매 1 ml에 대하여 1.5 내지 2.5 mg의 백금 도핑된 은 나노클러스터가 혼합될 수 있다.
- [0070] 다음으로, 금 전구체 및 극성 용매를 포함하는 제2반응액에 대하여 설명한다.
- [0071] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 금 전구체는 금염을 포함하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예시로, 금 전구체는 사염화금산(HAuCl_4), 삼염화금(AuCl_3), 사염화금칼륨(KAuCl_4) 및 수산화금($\text{Au}(\text{OH})_3$) 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 극성 용매는 물, 탄소수 1~5의 알코올, 아세토니트릴, 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 아세톤, 테트라하이드로퓨란(THF) 및 1,4-디옥산 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매일 수 있으며, 바람직하게는 물과 메탄올의 혼합용매를 사용하는 것이 좋다. 물과 메탄올의 혼합용매를 사용함으로써 금 전구체를 잘 용해시킬 수 있으며, 반응 시 반응 불순물을 실시간으로 잘 제거할 수 있다. 이때, 물:메탄올의 혼합비율은 1:0.5 내지 2, 보다 좋게는 1:1의 부피비일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0073] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 금 전구체는 도핑하고자 하는 금 원자의 수 및 제1반응액의 백금 도핑된 은 나노클러스터의 양을 기준으로 그 첨가량이 정해질 수 있으며, 구체적인 일 예로, 은(Ag) 원자: 금 전구체의 몰비는 24: 1 내지 5일 수 있다.
- [0074] 전술한 바와 같이, 제1반응액과 제2반응액이 각각 준비되면, 이를 계면 반응시켜 상기 화학식 4를 만족하는 삼중금속 나노클러스터를 제조할 수 있다. 이때, 제1반응액:제2반응액 부피비는 1:10일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0075] 구체적인 일 예시로, 상기 계면 반응은 원심분리 방식을 통해 반응이 수행될 수 있다. 원심분리는 불순물을 제거하기 위한 대표적인 방법 중 하나로 계면 반응을 통한 실시간 반응 불순물 제거가 더욱 효과적으로 일어나도록 할 수 있다.
- [0076] 아울러, 백금 도핑된 은 나노클러스터 및 비극성 용매를 포함하는 제1반응액; 및 금 전구체 및 극성 용매를 포함하는 제2반응액;을 계면 반응시켜 하기 화학식 4를 만족하는 삼중금속 나노클러스터를 제조하는 단계 이후 특정 금속 조성의 삼중금속 나노클러스터 또는 고순도의 삼중금속 나노클러스터를 수득하기 위하여 추가적인 정제

과정이 더 수행될 수 있음은 물론이며, 추가적인 정제 과정은 통상적인 방법을 통해 수행될 수 있다.

[0077] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 삼중금속 나노클러스터와 이의 제조방법, 및 수소기체 발생용 삼중금속 나노클러스터 촉매에 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.

[0078] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0079] [실시예 1] $\text{PtAu}_{1-4}\text{Ag}_{23-20}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 합성

[0080] 먼저, 2,4-디메틸벤젠티올(HSPHMe_2) 0.66 mmol 및 AgNO_3 0.22 mmol(in 2 ml 메탄올)을 테트라히드로푸란(THF) 15 ml에 넣고, 얼음 욕조(ice bath) 하에서 20분 동안 교반하였다. 이후, 상기 반응액에 0.014 mmol의 테트라페닐포스핀 브로마이드(PPh_4Br , in 0.5 ml 메탄올)와 0.01 mmol의 PtCl_2 (in 1 ml THF)를 순차적으로 첨가하고, 0.4 mmol의 NaBH_4 (in 0.5 ml H_2O)를 신속하게 한 번에 첨가하였다. 24시간 동안 추가 교반하여 $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 을 합성하였다.

[0081] 다음으로, $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 을 디클로로메탄(CH_2Cl_2 , MC)에 2 mg/ml의 농도로 넣어 제1반응액 1 ml을 준비하고, 0.016 μmol 의 HAuCl_4 를 메탄올과 물의 혼합용매 1:1 (부피비) 10 ml에 넣어 제2반응액을 준비하였다.

[0082] 상기 제1반응액과 제2반응액을 원심분리를 통해 3분간 교반하여 계면 반응시킴으로써 $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 에 금 원자가 1 내지 4개 도핑된 $\text{PtAu}_{1-4}\text{Ag}_{23-20}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 를 합성하였다.

[0083] 상기 $\text{PtAu}_{1-4}\text{Ag}_{23-20}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 나노클러스터의 평균 조성을 질량분석을 통해 정량하여 하기의 계산 방법을 통해 $\text{PtAu}_2\text{Ag}_{22}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 의 조성으로 기재하였다.

[0084] $\text{PtAu}_x\text{Ag}_{24-x}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 중, $[1 \times (\text{PtAu}_1\text{Ag}_{23}$ 의 질량분석 신호값) + $2 \times (\text{PtAu}_2\text{Ag}_{22}$ 의 질량분석 신호값) + $3 \times (\text{PtAu}_3\text{Ag}_{21}$ 의 질량분석 신호값) + $4 \times (\text{PtAu}_4\text{Ag}_{20}$ 의 질량분석 신호값)] / (질량분석 신호값의 합) = x (이때, 리간드인 $(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 는 생략됨)

[0085] [실시예 2] $\text{PtAu}_{6-9}\text{Ag}_{18-15}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 합성

[0086] 실시예 1과 동일한 방법으로 $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 을 합성하였다.

[0087] 다음으로, $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 을 디클로로메탄(CH_2Cl_2 , MC)에 2 mg/ml의 농도로 넣어 제1반응액 1 ml을 준비하고, 0.080 μmol 의 HAuCl_4 를 메탄올과 물의 혼합용매 1:1 (부피비) 10 ml에 넣어 제2반응액을 준비하였다.

[0088] 상기 제1반응액과 제2반응액을 원심분리를 통해 3분간 교반하여 계면 반응시킴으로써 $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 에 금 원자가 6 내지 9개 도핑된 $\text{PtAu}_{6-9}\text{Ag}_{18-15}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 를 합성하였다.

[0089] [실시예 3] $\text{PtAg}_{0-4}\text{Au}_{24-20}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 합성

[0090] $\text{HAuCl}_4:\text{AgNO}_3:\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 를 1 : 0.2 : 0.25의 몰비로 혼합하여 총 0.5 mmol의 혼합 금속염을 준비하였다.

[0091] 상기 혼합 금속염 및 0.696 mmol의 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOABr)를 15 ml의 THF에 녹인 후, 2.5 mmol의 1-헥산티올($\text{HSC}_6\text{H}_{13}$)을 2분 간 천천히 적가하였다. 15분 간 교반한 후 5 mmol의 NaBH_4 (in 5 ml H_2O)를 신속하게 한 번에 첨가하였다. 24시간 동안 추가 교반하여 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 에 은 원자가 0 내지 4개 도핑된 $\text{PtAg}_{0-4}\text{Au}_{24-20}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 를 합성하였다.

[0092] 반응이 완료되면, 원심 분리를 통해 상청액과 침전물을 분리하여 침전물을 건조시킨 후, 메탄올 15 ml로 씻어 불순물을 제거하였다.

- [0093] 고순도의 $\text{PtAg}_{0-4}\text{Au}_{24-20}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 을 수득하기 위하여, 아세트나이트릴:아세톤의 혼합용매(부피비=3:2)로 추출한 후 건조하여 고순도의 $\text{PtAg}_{0-4}\text{Au}_{24-20}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 을 수득하였다.
- [0094] **[실시예 4] $\text{PtAg}_{3-8}\text{Au}_{21-16}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 합성**
- [0095] $\text{HAuCl}_4:\text{AgNO}_3:\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 를 1 : 0.5 : 0.25의 몰비로 혼합하여 총 0.5 mmol의 금속염을 사용한 것 외 모든 과정을 실시예 4와 동일하게 진행하여 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 에 은 원자가 3 내지 8개 도핑된 $\text{PtAg}_{3-8}\text{Au}_{21-16}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 를 합성하였다.
- [0096] 반응이 완료되면, 원심 분리를 통해 상청액과 침전물을 분리하여 침전물을 건조시킨 후, 메탄올 15 ml로 씻어 불순물을 제거하였다.
- [0097] 고순도의 $\text{PtAg}_{3-8}\text{Au}_{21-16}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 을 수득하기 위하여, 아세트나이트릴:아세톤의 혼합용매(부피비=3:2)로 추출한 후 건조하여 고순도의 $\text{PtAg}_{3-8}\text{Au}_{21-16}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 을 수득하였다.
- [0098] **[실시예 4] $\text{PtAg}_{9-12}\text{Au}_{15-12}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 합성**
- [0099] $\text{HAuCl}_4:\text{AgNO}_3:\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 를 2 : 1 : 0.25의 몰비로 혼합하여 총 0.5 mmol의 금속염을 사용한 것 외 모든 과정을 실시예 4와 동일하게 진행하여 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 에 은 원자가 9 내지 12개 도핑된 $\text{PtAg}_{9-12}\text{Au}_{15-12}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 를 합성하였다.
- [0100] 반응이 완료되면, 원심 분리를 통해 상청액과 침전물을 분리하여 침전물을 건조시킨 후, 메탄올 15 ml로 씻어 불순물을 제거하였다.
- [0101] 고순도의 $\text{PtAg}_{10-12}\text{Au}_{15-12}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 을 수득하기 위하여, 아세트나이트릴:아세톤의 혼합용매(부피비=3:2)로 추출한 후 건조하여 고순도의 $\text{PtAg}_{10-12}\text{Au}_{15-12}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 을 수득하였다.
- [0102] **[비교예 1] $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$**
- [0103] 실시예 1과 동일한 방법으로 $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 을 합성하였다.
- [0104] **[비교예 2] $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$**
- [0105] $\text{HAuCl}_4:\text{AgNO}_3:\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 를 1 : 0 : 0.25의 몰비로 혼합하여 총 0.5 mmol의 금속염을 사용한 것 외 모든 과정을 실시예 4와 동일하게 진행하여 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 를 합성하였다.
- [0106] **[결과 분석]**
- [0107] 1) 합성 확인
- [0108] 도 4 내지 7에 도시된 바와 같이, 전기분무 이온화 질량 분석 및 X선 광전자 분석을 통해 삼중금속 나노클러스터가 합성된 것을 확인하였다.
- [0109] 상세하게, 도 4는 백금 및 은 도핑된 금 나노클러스터의 금속 조성에 따른 전기분무 이온화 질량 분석도로, 은 이 도핑되지 않은 나노클러스터부터 은이 12개 도핑된 나노클러스터까지 합성이 이루어진 것을 확인할 수 있었다.
- [0110] 도 5는 백금 및 금 도핑된 은 나노클러스터의 금속 조성에 따른 전기분무 이온화 질량 분석도로, 금이 도핑되지 않은 나노클러스터부터 금이 9개 도핑된 나노클러스터까지 합성이 이루어진 것을 확인할 수 있었다.
- [0111] 도 6은 백금 및 은 도핑된 금 나노클러스터의 금속 조성에 따른 X선 광전자 분석도로, 도 6의 a는 0 내지 500 eV 범위의 전체 분석도이며, 도 6의 b는 68 내지 78 eV 범위의 Pt 4f에 대한 분석도이며, 도 6의 c는 80 내지 92 eV 범위의 Au 4f에 대한 분석도이며, 도 6의 d는 365 내지 377 eV 범위의 Ag 3d에 대한 분석도이다.
- [0112] 도 6의 d에 도시된 바와 같이, 은 원자의 도핑 수가 많아짐에 따라 Ag 3d에 대한 바인딩 에너지 피크의 세기가 강해지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0113] 도 7은 백금 및 금 도핑된 은 나노클러스터의 금속 조성에 따른 X선 광전자 분석도로, 도 7의 a는 0 내지 500 eV 범위의 전체 분석도이며, 도 7의 b는 67 내지 78 eV 범위의 Pt 4f에 대한 분석도이며, 도 7의 c는 77 내지

94 eV 범위의 Au 4f에 대한 분석도이며, 도 7의 d는 363 내지 379 eV 범위의 Ag 3d에 대한 분석도이다.

[0114] 도 7의 c에 도시된 바와 같이, 금 원자의 도핑 수가 많아짐에 따라 Au 4f에 대한 바인딩 에너지 피크의 세기가 강해지는 것을 확인할 수 있었다.

[0115] 2) 수소 기체 발생 반응성 확인

[0116] 도 1 내지 3, 및 도 8, 9에 도시된 바와 같이, 삼중금속 나노클러스터의 전기화학적 특성 및 수소 기체 발생 반응성(in pH 14)을 확인하였다.

[0117] 상세하게, 도 1은 $\text{Ag}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$, $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$, $\text{PtAu}_2\text{Ag}_{22}(\text{SPhMe}_2)_{18}$, $\text{PtAu}_8\text{Ag}_{16}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 및 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 에 대한 선형-스윙 볼타모그램으로, $\text{PtAu}_8\text{Ag}_{16}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 의 경우 개시 전위 및 전류 밀도가 세계 최고 성능의 HER 촉매인 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 와 유사한 것을 확인할 수 있었다.

[0118] 아울러, 도 2는 $\text{Ag}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$, $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$, $\text{PtAu}_2\text{Ag}_{22}(\text{SPhMe}_2)_{18}$, $\text{PtAu}_8\text{Ag}_{16}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 및 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 에 대한 타펠 분석 결과로, $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$, $\text{PtAu}_2\text{Ag}_{22}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 및 $\text{PtAu}_8\text{Ag}_{16}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 의 반응 경로는 세계 최고 성능의 HER 촉매인 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 의 것과 유사하여 같은 과전위에서 동일한 전류밀도가 예상되며, 특히 $\text{PtAu}_8\text{Ag}_{16}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 의 경우 개시 전위가 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 의 것과 유사하여 상기 도 1의 결과를 설명한다.

[0119] 도 3은 $\text{Ag}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$, $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$, $\text{PtAu}_2\text{Ag}_{22}(\text{SPhMe}_2)_{18}$, $\text{PtAu}_8\text{Ag}_{16}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 및 $\text{PtAu}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 에 대한 정전압 전기분해 분석 자료로, 동일한 세기의 전압을 인가하였을 시 $\text{PtAu}_8\text{Ag}_{16}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 는 전류 밀도가 세계 최고 성능의 HER 촉매인 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 와 유사한 것을 확인할 수 있었다.

[0120] 한편, 도 8은 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$, $\text{PtAg}_2\text{Au}_{22}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$, $\text{PtAg}_5\text{Au}_{19}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 및 $\text{PtAg}_{11}\text{Au}_{13}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 에 대한 구형과 볼타모그램 분석 자료이며, 도 9는 $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$, $\text{PtAu}_2\text{Ag}_{22}(\text{SPhMe}_2)_{18}$, $\text{PtAu}_8\text{Ag}_{16}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 및 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 에 대한 구형과 볼타모그램 분석 자료이다.

[0121] 도 8 및 도 9에 각각 도시된 바와 같이, $\text{PtAg}_5\text{Au}_{19}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 및 $\text{PtAu}_8\text{Ag}_{16}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 의 경우, 나노클러스터 원자간 구조적 뒤틀림이 발생하여 구형과 볼타모그램 그래프 상에서 O1-R1 간 간격이 가장 좁아진 것을 확인할 수 있으며, 이로부터 수소 기체 발생 반응 활성이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

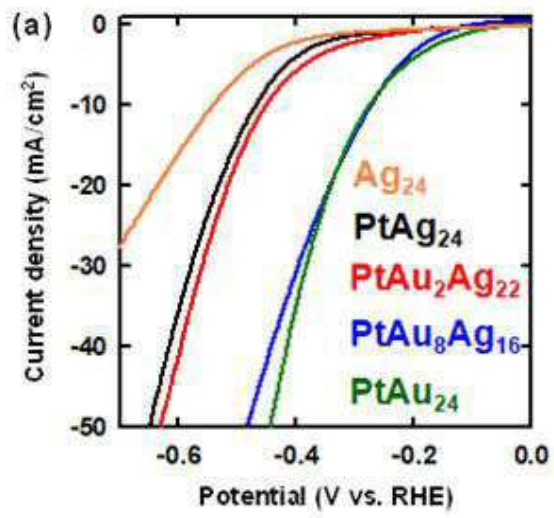
[0122] 아울러, $\text{PtAg}_5\text{Au}_{19}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 및 $\text{PtAu}_8\text{Ag}_{16}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 의 경우, R1의 위치가 -0.82 V에 가까운데, 이는 최고 성능의 촉매인 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 과 일치하는 결과로, 그와 유사한 정도의 매우 뛰어난 수소 기체 발생 반응의 활성을 가진 것을 확인할 수 있었다.

[0123] 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 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

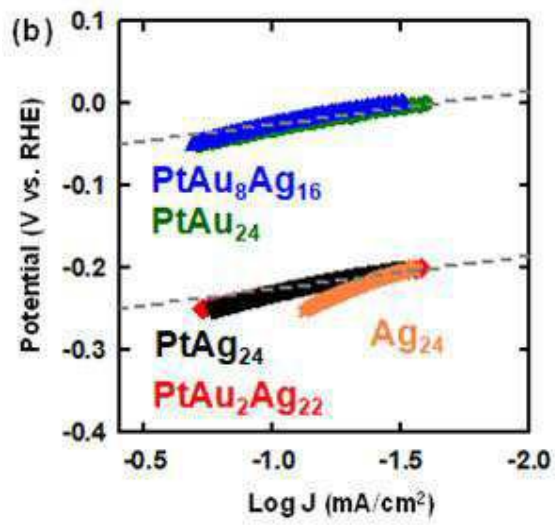
[0124] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

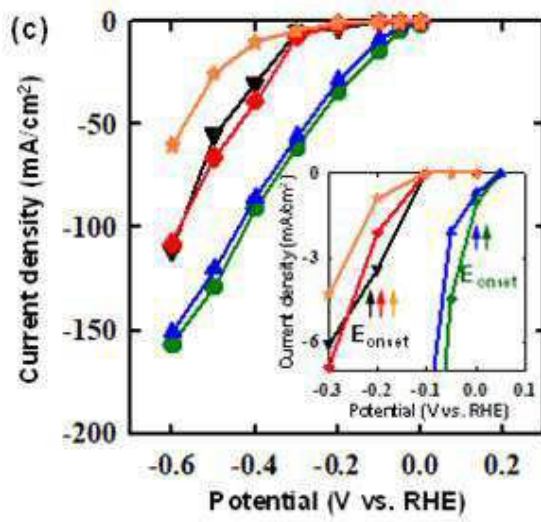
도면1



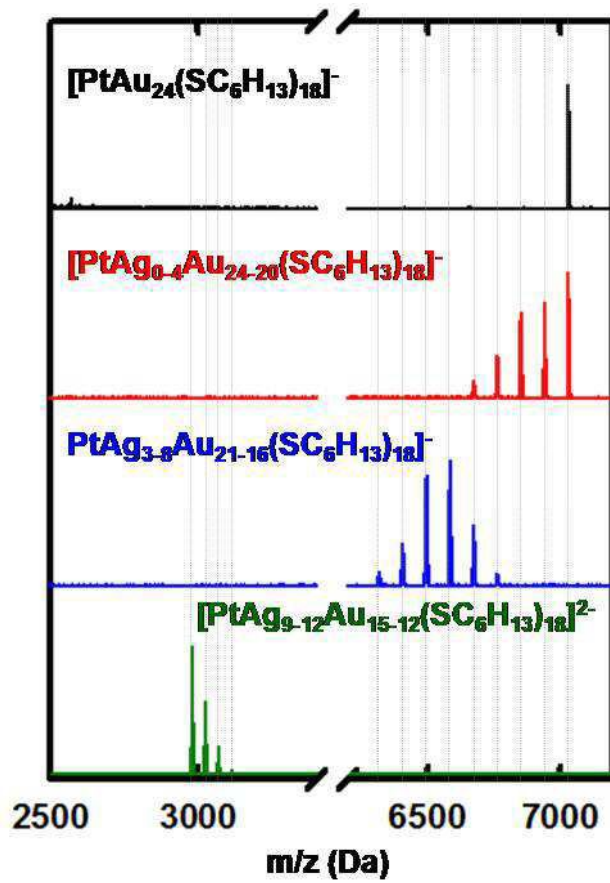
도면2



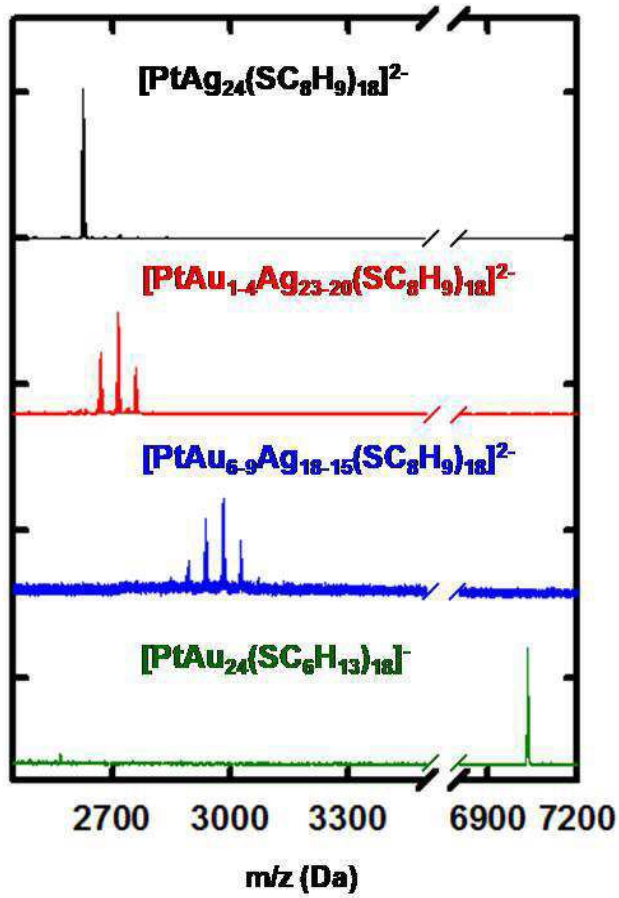
도면3



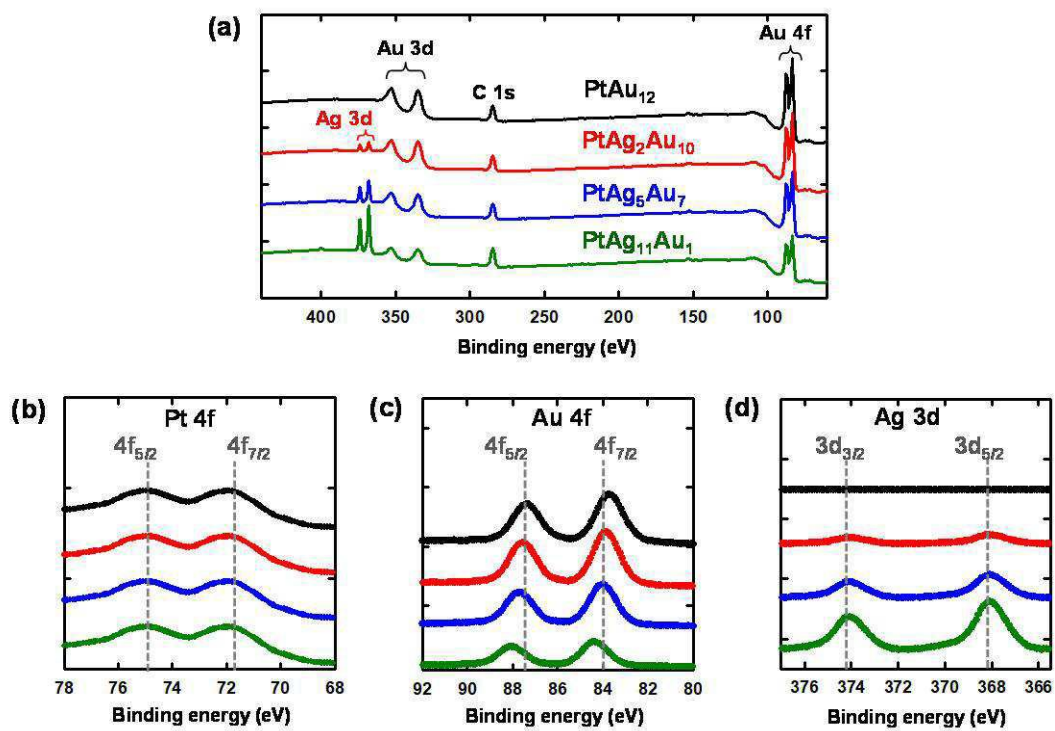
도면4



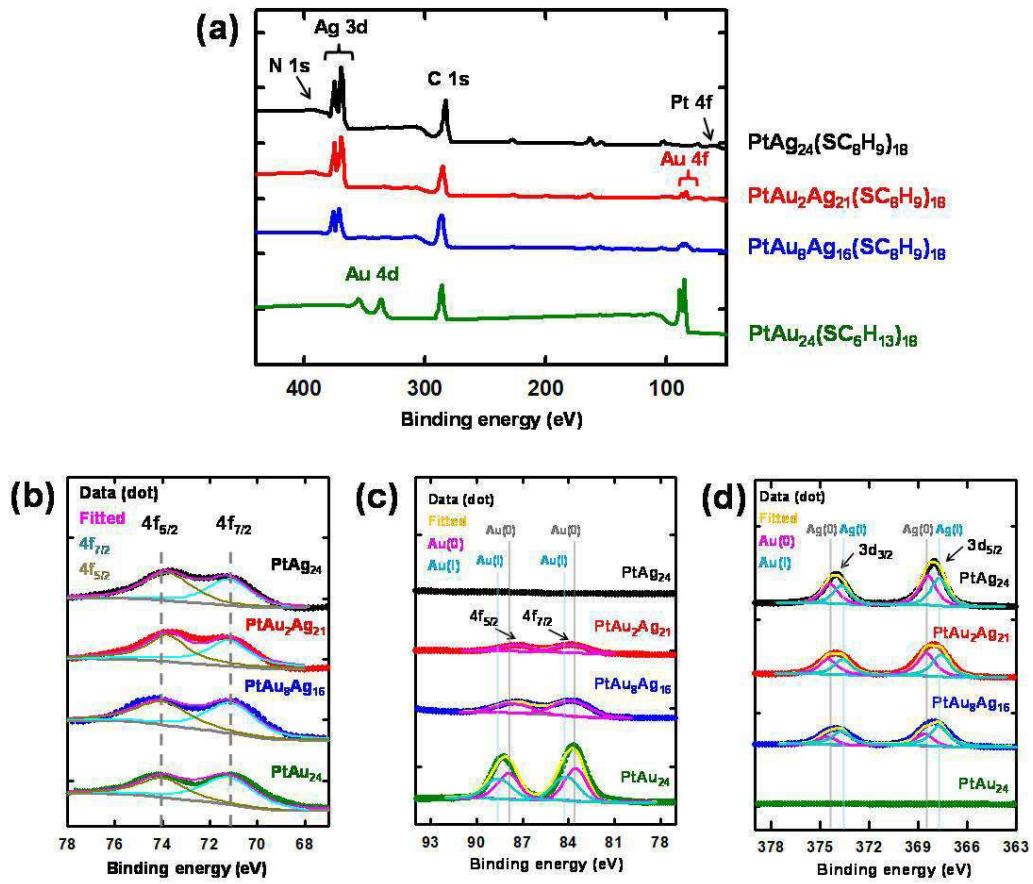
도면5



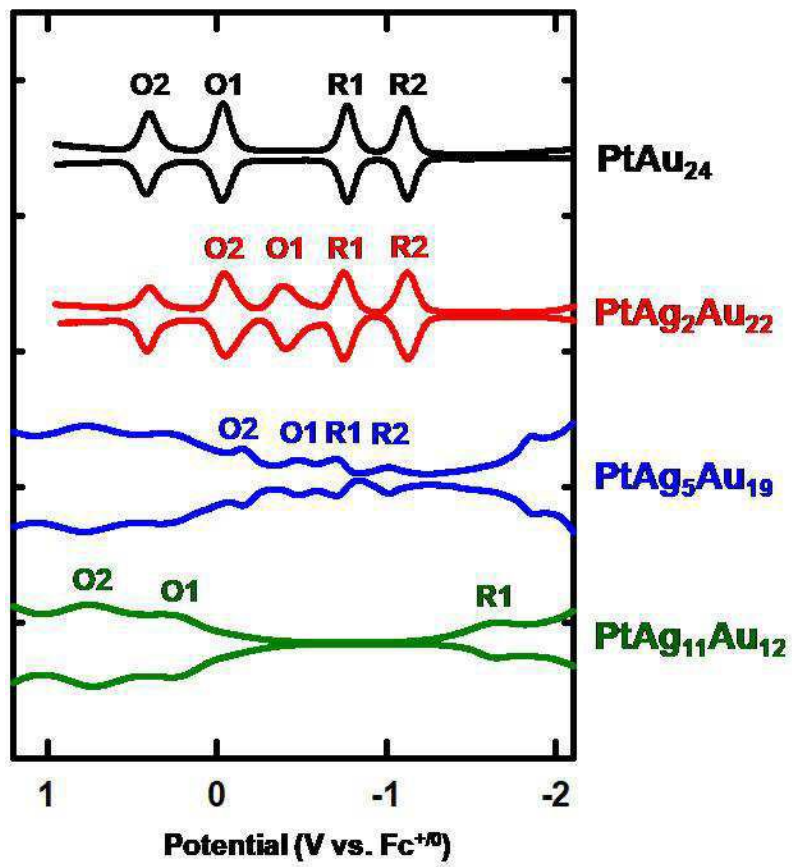
도면6



도면7



도면8



도면9

