



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0125496
(43) 공개일자 2020년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/22 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 31/226 (2013.01)
H01M 4/9008 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0049410
(22) 출원일자 2020년04월23일
심사청구일자 2020년04월23일
(30) 우선권주장
1020190049033 2019년04월26일 대한민국(KR)

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
이동일
서울특별시 강서구 우현로 67
곽규주
서울특별시 마포구 마포대로11길 84
최우준
서울특별시 도봉구 해동로25길 41
(74) 대리인
특허법인 플러스

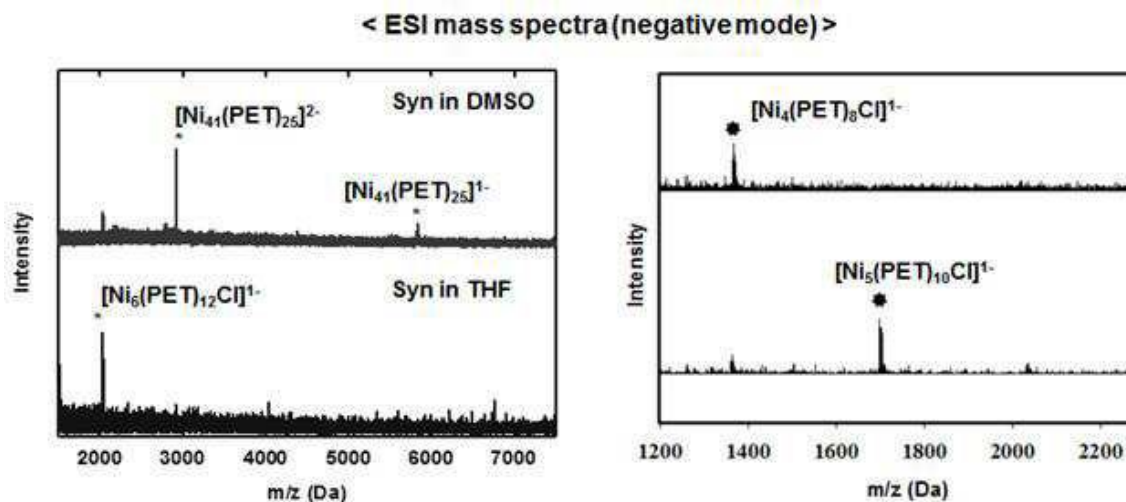
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매, 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 니켈 원자 41개 및 유기티올계 리간드 25개가 특정 구조로 결합된 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매, 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 모든 산도 용액에서 OER 및 HER에 대하여 우수한 활성을 가진 촉매를 제공한다

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 2531/0211 (2013.01)

B01J 2531/847 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711077868
과제번호	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	1711073511
과제번호	2014M1A8A1074219
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	전자 전달 나노입자를 이용한 선택적 CO ₂ 전환 전기화학 촉매의 개발(2/3, 3단계)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.04.01 ~ 2019.10.31

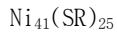
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1을 만족하는, 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

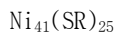
상기 화학식 1에서 유기티올계 리간드는 (C6-C12)아릴(C1-C10)알킬티올인 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매.

청구항 3

a) 용매 존재 하, 니켈 전구체 및촉매를 반응시켜 반응 용액을 제조하는 단계; 및

b) 상기 반응 용액에 유기티올계 리간드 화합물 및 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 니켈 나노클러스터를 합성하는 단계;를 포함하는, 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이다.)

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 니켈 전구체의 몰농도는 10 mM 이하인, 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매의 제조방법.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 b)단계는 유기티올계 리간드 화합물과 환원제의 첨가 시간 간격이 5분 이하인, 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매의 제조방법.

청구항 6

제 3항에 있어서,

상기 a)단계의 용매는 유전율(dielectric constant)이 30 내지 50인 극성 비양자성 용매인, 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매의 제조방법.

청구항 7

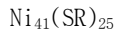
제 6항에 있어서,

상기 극성 비양자성 용매는 디메틸포름아미드(DMF) 및 디메틸설폭사이드(DMSO)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인, 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매의 제조방법.

청구항 8

하기 화학식 1을 만족하는, 이산화탄소 전환 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이다.)

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매, 및 이의 제조방법에 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, 기후 변화 대응을 위한 재생에너지 개발의 한 방안으로 알칼리 전해액을 이용하여 물을 전기분해하는 알칼리 수전해법에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0005] 알칼리 수전해법은 수소 발생 반응(HER, hydrogen evolution reaction)과 산소 발생 반응(OER, oxygen evolution reaction) 반응으로 이루어지며, 이 중 상대적으로 느린 OER의 활성 개선이 필요하다.

[0006] 현재 OER에 대한 활성은 루테튬(Ru)계 촉매가 가장 우수하나 안정성이 떨어지는 단점이 있어, 상대적으로 안정한 이리듐(Ir)계 촉매를 중심으로 촉매의 상용화가 이루어지고 있다.

[0007] 그러나, 이리듐(Ir)계 촉매는 가격이 높을 뿐만 아니라 매장량이 한정되어 있고, 균일성이 낮은 한계가 있음에 따라, 이를 대체할 수 있는 산소 발생 반응 활성이 우수한 촉매에 대한 개발이 요구되고 있다.

[0008] 이와 유사한 선행문헌으로는 대한민국 등록특허공보 제10-1854184호가 제시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1854184호 (2018.04.26)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 루테튬(Ru)계 촉매 대비 우수한 안정성을 가지며, 이리듐(Ir)계 촉매 대비 가격이 저렴하면서도 균일성이 우수한 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매, 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한 본 발명은 상기 화학식 1을 만족하는 이산화탄소 전환 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는, 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매에 관한 것이다.
- [0013] [화학식 1]
- [0014] $\text{Ni}_{41}(\text{SR})_{25}$
- [0015] (상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이다.)
- [0016] 바람직하게 본 발명의 일 양태에서 화학식 1의 유기티올계 리간드는 (C6-C12)아릴(C1-C10)알킬티올일 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 a) 용매 존재 하 니켈 전구체 및 촉매를 반응시켜 반응 용액을 제조하는 단계; 및 b) 상기 반응 용액에 유기티올계 리간드 화합물 및 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 니켈 나노클러스터를 합성하는 단계;를 포함하는, 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0018] [화학식 1]
- [0019] $\text{Ni}_{41}(\text{SR})_{25}$
- [0020] (상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이다.)
- [0021] 상기 다른 일 양태에 따른 제조방법에 있어, 상기 니켈 전구체의 몰농도는 10 mM 이하일 수 있으며, 상기 b)단계는 유기티올계 리간드 화합물과 환원제의 첨가 시간 간격이 5분 이하일 수 있고, 상기 a)단계의 용매는 유전율(dielectric constant)이 30 내지 50인 극성 비양자성 용매일 수 있으며, 구체적으로 상기 극성 비양자성 용매는 디메틸포름아미드(DMF) 및 디메틸설폭사이드(DMSO)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0022] 또한 본 발명은 상기 화학식 1을 만족하는 이산화탄소 전환 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 니켈 원자 41개 및 유기티올계 리간드 25개가 특정 구조로 결합된 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매는 산소 및 수소 발생 반응에 대한 활성이 모든 산도의 용액에서 우수할 뿐만 아니라, 루테튬(Ru)계 촉매 대비 우수한 안정성을 가지며, 이리듐(Ir)계 촉매 대비 가격이 저렴하면서도 균일성이 우수하여 알칼리 수전해용 촉매로 매우 유용할 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따른 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매의 제조방법은 니켈 전구체의 몰농도 조절, 첨가되는 화합물의 첨가 시간 간격 조절 및 특정 용매의 사용을 통해 니켈 원자 41개 및 유기티올계 리간드 25개가 특정 구조로 결합된 니켈 나노클러스터를 효과적으로 합성할 수 있으며, 이를 통해 상기의 효과를 가진 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매를 제공할 수 있다는 장점이 있다.
- [0025] 또한 본 발명의 이산화탄소 전환 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매는 이산화탄소 전환 반응에 매우 높은 활성을 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$, $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$, $\text{Ni}_5(\text{PET})_{10}$, 및 $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 의 전기분무 이온화 질량 분석 자료이다.
- 도 2는 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$, $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$, $\text{Ni}_5(\text{PET})_{10}$, 및 $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 의 동위원소 패턴(isotope patterns) 분석 자료이다.
- 도 3은 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 및 $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 의 말디 질량(MALDI-MS) 분석 자료이다.
- 도 4는 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$, $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$, $\text{Ni}_5(\text{PET})_{10}$, 및 $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 나노클러스터의 자외선-가시광선-근적외선 흡수 스펙트럼이다.
- 도 5는 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$, $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$, $\text{Ni}_5(\text{PET})_{10}$, 및 $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 나노클러스터의 구형과 볼타모그램(CV) 분석 자료로,

가로축은 전압(V vs $\text{Fc}^{+/0}$)이며, 세로축은 전류(A)이다.

도 6은 제조예 1 및 제조예 2에서 각각 제조된 나노클러스터-기체 확산형 미세 공극 탄소전극 (Effects of gas diffusion layer (GDL) and micro porous layer (MPL); GDE) 및 나노클러스터-니켈폼(NF) 복합 필름의 산소 발생 반응성 확인 자료이다.

도 7은 제조예 1, 비교제조예 2, 비교제조예 3, 비교제조예 4 및 비교제조예 5에서 제조된 나노클러스터-니켈폼 또는 IrO_2 -니켈폼 복합 필름의 산소 발생 반응성 확인 자료이다.

도 8은 상용촉매인 니켈폼과 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 의 OER 촉매 활성을 분석한 것으로, 도 6의 a 및 b는 니켈폼, c 및 d는 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 에 대한 결과이다.

도 9는 용액의 산도에 따른 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 와 $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 나노클러스터의 HER 촉매 활성을 분석한 자료로, 도 7의 a는 pH 1, b는 pH 3, c는 pH 7, d는 pH 14의 용액에서의 선형 주사 전위법 분석 자료이다.

도 10은 PtAu_{24} , $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 및 $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 나노클러스터의 정전압 전기분해 분석 결과로, 가로축은 전압(V vs. RHE)이고, 세로축은 촉매 전환 속도(TOF, turnover frequency)이다.

도 11은 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 나노클러스터의 OER 및 HER 이중기능성 수전해 촉매 반응성을 도시한 것으로, 용액의 산도에 따른 과전압 분석 자료이다.

도 12는 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 나노클러스터의 OER 및 HER 이중기능성 수전해 촉매 반응성을 도시한 것으로, 시작전압(V vs. RHE)-전류밀도(mA/cm^2) 분석 자료이다.

도 13은 아르곤(Ar) 또는 이산화탄소(CO_2) 환경 하에서 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 나노클러스터의 이산화탄소 전환 촉매 활성도를 선형 주사 전위법을 통해 확인한 것이다.

도 14는 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 나노클러스터의 정전압 전기분해법을 활용한 패러데이 효율(왼쪽, [%])과 전류밀도(mA/cm^2)를 분석한 자료이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매, 및 이의 제조방법에 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.
- [0028] 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.
- [0029] 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.
- [0031] 알칼리 수전해법은 수소 발생 반응(HER, hydrogen evolution reaction)과 산소 발생 반응(OER, oxygen evolution reaction)으로 이루어지며, 이 중 상대적으로 느린 OER의 활성 개선이 필요하다.
- [0032] 현재 OER에 대한 활성은 루테튬(Ru)계 촉매가 가장 우수하나 안정성이 떨어지는 단점이 있으며, 이리듐(Ir)계 촉매는 가격이 높을 뿐만 아니라 매장량이 한정되어 있고, 균일성이 낮은 한계가 있다.
- [0033] 이에 따라 본 발명자들은 연구를 심화한 결과, 니켈 나노클러스터가 루테튬(Ru)계 촉매 대비 우수한 안정성을 가지며, 이리듐(Ir)계 촉매 대비 가격이 저렴하면서도 균일성이 우수한 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

- [0034] 상세하게, 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는, 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중 기능성 촉매에 관한 것이다.
- [0035] [화학식 1]
- [0036] $\text{Ni}_{41}(\text{SR})_{25}$
- [0037] (상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이다.)
- [0038] 이처럼, 니켈 원자 41개 및 유기티올계 리간드 25개가 특정 구조로 결합된 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매는 하기 반응식에 이용되는 것일 수 있으며, 산소 및 수소 발생 반응에 대한 활성이 모든 산도의 용액에서 우수할 뿐만 아니라, 루테튬(Ru)계 촉매 대비 우수한 안정성을 가지며, 이리듐(Ir)계 촉매 대비 가격이 저렴하면서도 균일성이 우수하여 알칼리 수전해용 촉매로 매우 유용할 수 있다.
- [0039] [반응식]
- [0040] ▶ 산화전극: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- [0041] ▶ 환원전극: $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2$
- [0042] ▶ 총 물분해 반응: $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$
- [0043] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 예에 따른 상기 유기티올계 리간드인 SR은 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 헤테로아릴기이 되, 단, 상기 기재된 유기티올계 리간드의 탄소수는 치환기의 탄소수를 포함하지는 않는다. 또한, 상기 알킬기를 포함하는 모든 작용기에 있어 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다.
- [0044] 더욱 구체적인 일 예시로, 상기 유기티올계 리간드는 펜탄티올, 헥산티올, 헵탄티올, 2,4-디메틸벤젠티올, 2-페닐에탄티올, 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.
- [0045] 바람직하게 본 발명의 유기티올계 리간드는 (C6-C12)아릴(C1-C10)알킬티올일 수 있으며, 보다 바람직하게는 페닐((C1-C6)알킬티올일 수 있으며, 일례로 페닐메틸티올, 페닐에틸티올, 2-페닐에틸티올, 1-페닐프로필티올, 2-페닐프로필티올, 3-페닐프로필티올, 펜틸티올 또는 헥실티올일 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.
- [0046] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 상기 화학식 1을 만족하는 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매를 포함하는 산소 및 수소 발생 반응용 필름에 관한 것으로, 상기 산소 및 수소 발생 반응용 필름은 산소 및 수소 기체 발생 반응을 위한 전극으로 활용될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 산소 및 수소 발생 반응용 필름은 상기 화학식 1을 만족하는 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매, 도전재 및 고분자 바인더 등을 포함할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매:도전재의 중량비는 1:0.5 내지 2, 총계는 1:0.8 내지 1.2일 수 있다. 상기 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매:도전재의 중량비가 상기 범위를 만족할 경우, 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매가 도전재의 표면을 단일층으로 덮을 수 있어 최소한의 촉매를 사용하여 원가를 절감할 수 있음과 동시에 최대 촉매 효율을 나타낼 수 있어 좋다.
- [0048] 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.

- [0049] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 고분자 바인더는 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매와 도전체의 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 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매와 도전체가 견고하게 고정될 정도라면 특별히 그 함량을 한정하지 않으며, 구체적인 일 예시로, 수소 기체 발생용 나노클러스터 촉매:고분자 바인더의 중량비는 1:5 내지 30, 총계는 1:10 내지 20일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 a) 용매존재 하, 니켈 전구체 및 촉매를 반응시켜 반응 용액을 제조하는 단계; 및 b) 상기 반응 용액에 유기티올계 리간드 화합물 및 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 니켈 나노클러스터를 합성하는 단계;를 포함하는, 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0051] [화학식 1]
- [0052] $\text{Ni}_{41}(\text{SR})_{25}$
- [0053] 상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드로, 화학식 1의 SR은 상기에 기재된 바와 동일한 바, 중복설명은 생략한다.
- [0054] 이와 같은 방법을 통해 화학식 1을 만족하는 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매를 제조함으로써 산소 및 수소 발생 반응에 대한 활성이 모든 산도의 용액에서 우수할 뿐만 아니라, 루테튬(Ru)계 촉매 대비 우수한 안정성을 가지며, 이리듐(Ir)계 촉매 대비 가격이 저렴하면서도 균일성이 우수하여 알칼리 수 전해용 촉매를 제조할 수 있다.
- [0055] 보다 바람직하게, 본 발명의 일 예에 따른 제조방법은 니켈 전구체의 몰농도 조절, 첨가되는 화합물의 첨가 시간 간격 조절 및 특정 용매의 사용을 통해 니켈 원자 41개 및 유기티올계 리간드 25개가 특정 구조로 결합된 니켈 나노클러스터를 효과적으로 합성할 수 있으며, 이를 통해 상기의 효과를 가진 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매를 제공할 수 있다는 장점이 있다.
- [0056] 이하, 화학식 1을 만족하는 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매의 제조방법의 각 단계에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- [0057] 먼저, a) 용매 존재 하, 니켈 전구체 및 촉매를 반응시켜 반응 용액을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0058] 전술한 바와 같이, 이때 니켈 전구체의 농도를 적절하게 조절하여 주는 것이 매우 중요하다. 바람직할 일 예로, 상기 니켈 전구체의 몰농도는 10 mM 이하일 수 있으며, 보다 좋게는 7 mM 이하, 더욱 좋게는 0.1 내지 5mM일 수 있다. 이와 같은 범위에서 화학식 1을 만족하는 니켈 클러스터의 합성이 가능할 수 있다. 반면, 니켈 전구체의 몰농도는 10 mM 초과인 경우, $\text{Ni}_6(\text{SR})_{12}$ 가 합성되어 목표하는 $\text{Ni}_{41}(\text{SR})_{25}$ 의 합성은 어려울 수 있다.
- [0059] 한편, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 니켈 전구체는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예시로, NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiSO_4 및 $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는 NiCl_2 를 사용하는 것이 합성 효율을 향상시키는 데 있어 보다 좋다.
- [0060] 아울러, 전술한 바와 같이, 사용되는 용매를 적절하게 선택하는 것 역시 매우 중요하다. 바람직한 일 예로, 상기 a)단계의 용매는 유전율(dielectric constant)이 30 내지 50인 극성 비양자성 용매(polar aprotic solvent)일 수 있으며, 보다 구체적인 일 예시로, 상기 극성 비양자성 용매는 디메틸포름아미드(DMF) 및 디메틸설폭사이드(DMSO)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 이처럼 유전율이 높은 극성 비양자성 용매를 사용함으로써 화학식 1을 만족하는 니켈 클러스터의 합성이 가능할 수 있다. 반면, 같은 극성 비양자성 용매군에 속하더라도 유전율이 낮은 디클로로메탄, 테트라히드로푸란(THF) 등을 용매로 사용할 시, $\text{Ni}_6(\text{SR})_{12}$ 가 합성되어 목표하는 $\text{Ni}_{41}(\text{SR})_{25}$ 의 합성은 어려울 수 있다. 또한, 용매의 첨가량은 전술한 바와 같이, 니켈 전구체가 적절한 몰농도를 가질 수 있을 정도로 조절하는 것이 바람직하다.
- [0061] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 촉매는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 테트라옥틸 암모늄 브로마이드(TOAB) 및 테트라페닐포스핀 브로마이드(PPh_4Br) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는 테트라옥틸 암모늄 브로마이드(TOAB)를 사용

하는 것이 반응 효율을 향상시킴에 있어 좋다.

- [0062] 이때, 촉매의 첨가량은 니켈 전구체 : 촉매의 몰비는 1 : 0.5 내지 10, 보다 좋게는 1 : 1 내지 5, 더욱 좋게는 1 : 1.5 내지 3일 수 있다. 촉매의 첨가량이 너무 적을 경우, $\text{Ni}_6(\text{SR})_{12}$ 가 합성되어 목표하는 $\text{Ni}_{41}(\text{SR})_{25}$ 의 합성은 어려울 수 있다.
- [0063] 다음으로, b) 상기 반응 용액에 유기티올계 리간드 화합물 및 환원제를 첨가하여 화학식 1을 만족하는 니켈 나노클러스터를 합성하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0064] 전술한 바와 같이, 이때 유기티올계 리간드 화합물과 환원제의 첨가 시간 간격을 적절하게 조절하여 주는 것이 매우 중요하다. 바람직한 일 예로, 상기 b)단계는 유기티올계 리간드 화합물과 환원제의 첨가 시간 간격이 5분 이하일 수 있으며, 보다 좋게는 3분 이하, 더욱 좋게는 1분 이하일 수 있다. 이처럼 긴 시간 간격을 두지 않고 유기티올계 리간드 화합물과 환원제를 순차적으로 반응 용액에 첨가함으로써 화학식 1을 만족하는 니켈 클러스터의 합성이 가능할 수 있다. 반면, 첨가 시간 간격이 30분 이상으로 너무 긴 경우, $\text{Ni}_6(\text{SR})_{12}$ 가 합성되어 목표하는 $\text{Ni}_{41}(\text{SR})_{25}$ 의 합성은 어려울 수 있다. 이때, 상기 첨가 시간 간격의 하한은 특별히 한정하지 않으나, 유기티올계 리간드 화합물을 첨가한 후 환원제를 첨가하기까지 물리적으로 걸리는 최소 시간이 첨가 시간 간격의 하한일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 5초 이상일 수 있다.
- [0065] 한편, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 유기티올계 리간드 화합물은 상기 SR 대비 수소가 떨어지기 전의 화합물인 RSH일 수 있으며, 구체적인 일 예시로, 탄소수 1 내지 30의 알칸티올, 탄소수 6 내지 30의 아틸티올, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알칸티올, 탄소수 5 내지 30의 헤테로아틸티올, 탄소수 3 내지 30의 헤테로사이클로알칸티올 및 탄소수 6 내지 30의 아틸알칸티올 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.
- [0066] 보다 구체적인 일 예시로, 상기 유기티올계 리간드는 펜탄티올, 헥산티올, 헵타티올, 2,4-디메틸벤젠티올, 2-페닐에탄티올, 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.
- [0067] 바람직하게 본 발명의 유기티올계 리간드는 (C6-C12)아릴(C1-C10)알킬티올일 수 있으며, 보다 바람직하게는 페닐((C1-C6)알킬티올일 수 있으며, 일례로 페닐메틸티올, 페닐에틸티올, 2-페닐에틸티올, 1-페닐프로필티올, 2-페닐프로필티올, 3-페닐프로필티올, 펜틸티올 또는 헥실티올일 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.
- [0068] 본 발명의 일 예에 있어, 니켈 전구체 및 유기티올계 리간드 화합물의 혼합 비율은 당업계에서 통상적으로 혼합하는 비율일 수 있으며, 구체적인 일 예시로, 니켈 전구체 : 유기티올계 리간드 화합물의 몰비는 1 : 1 내지 15, 보다 좋게는 1 : 1.5 내지 10, 더욱 좋게는 1 : 2 내지 5일 수 있다. 이와 같은 범위에서 합성 효율이 우수하면서도 반응 불순물을 줄일 수 있어 좋다.
- [0069] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 환원제는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 있으며, 구체적인 일 예로, 환원제는 NaBH_4 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 아울러, 상기 환원제는 니켈 전구체 1 mmol을 기준으로 5 내지 30 mmol이 첨가될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 또한, b)단계의 반응 완료 후 고순도의 니켈 나노클러스터를 수득하기 위하여 추가적인 정제 과정이 더 수행될 수 있음은 물론이며, 추가적인 정제 과정은 통상적인 방법을 통해 수행될 수 있다.
- [0072] 또한 본 발명의 이산화탄소 전환 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매는 이산화탄소의 전환 반응에 매우 높은 활성을 가진다.

- [0074] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 산소 및 수소 발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매, 및 이의 제조방법에 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.
- [0075] 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.
- [0077] [실시예 1] $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 의 합성
- [0078] NiCl_2 0.5 mmol 및 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOAB) 1.0 mmol을 75 ml의 디메틸설폭사이드(DMSO)에 녹인 후 15분 간 교반하였다.
- [0079] 이후, 1.25 mmol의 2-페닐에탄티올($\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$)과 5.0 mmol의 NaBH_4 (in 5 ml DMF)를 시간 간격 없이 순차적으로 첨가하였다. 5시간 동안 추가 교반하여 $\text{Ni}_{41}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{25}$ 을 합성하였다.
- [0080] 반응이 완료되면, 아세토나이트릴로 씻어 불순물을 제거한 후, $\text{Ni}_{41}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{25}$ 을 톨루엔에 녹이고 에탄올(톨루엔의 3 부피배)을 첨가하여 4℃ 이하의 저온에서 12시간 가량 숙성하여 천천히 재결정하였다. 이 재결정화 과정을 3회 반복하여 고순도의 $\text{Ni}_{41}(\text{PET}=2\text{-페닐에탄티올})_{25}$ 을 수득하였다.
- [0082] [실시예 2] $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 의 합성
- [0083] 용매로 디메틸설폭사이드(DMSO) 대신 디메틸포름아미드(DMF)를 사용한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하여, 고순도의 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 을 수득하였다.
- [0085] [비교예 1] $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 의 합성
- [0086] 용매로 디메틸설폭사이드(DMSO) 대신 테트라히드로푸란(THF)을 사용한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하여, 고순도의 $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 를 수득하였다.
- [0088] [비교예 2] $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 의 합성
- [0089] NiCl_2 0.5 mmol 및 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOAB) 1.0 mmol을 15 ml의 디메틸설폭사이드(DMSO)에 녹인 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하여, 고순도의 $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 를 수득하였다.
- [0091] [비교예 3] $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 의 합성
- [0092] 2-페닐에탄티올($\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$)을 첨가하고 1시간 동안 교반한 후 NaBH_4 를 첨가한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하여, 고순도의 $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 를 수득하였다.
- [0094] [비교예 4] $\text{Ni}_5(\text{PET})_{10}$ 의 합성
- [0095] 환원제로 대신 트리에틸아민을 사용한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하여, 고순도의 $\text{Ni}_5(\text{PET})_{10}$ 를 수득하였다.

- [0097] [비교예 5] $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 의 합성
- [0098] 환원제로 대신 트리에틸아민을 사용하며 반응 용매로 디메틸설폭사이드(DMSO)대신 테트라하이드로푸란 (THF)를 사용한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하여, 고순도의 $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 를 수득하였다.
- [0100] [제조예 1]
- [0101] 200 μg 의 카본 블랙과 3.5 μl 의 나피온이 혼합된 33.0 μl 의 테트라하이드로푸란(THF) 용액을 2시간 이상 초음파 교반한 후, 실시예 1에서 제조된 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 13.3 μg (in THF 13.5 μl)를 추가적으로 넣고 10분 정도 초음파 분산을 진행하여 나노클러스터-카본블랙 복합 분산액을 제조하였다.
- [0102] 다음으로, 상기 제조한 나노클러스터-카본블랙 복합 분산액을 1 cm^2 면적의 기체 확산형 미세 공극 탄소전극 (Effects of gas diffusion layer (GDL) and micro porous layer (MPL); GDE)에 용액 증착하여 카본블랙-나노클러스터 복합 필름($\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$, $\text{Ni}_{41}/\text{GDL}$ 로 표시)을 제조하였다.
- [0104] [제조예 2]
- [0105] 상용 니켈폼 (Ni-Foam-Sq-300, Invisible Inc.)을 3 M 황산 또는 3 M 질산 용액에서 15분간 교반한 후, 아세톤으로 20분, 에탄올로 20분 씻어준다. 실시예 1에서 제조된 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 13.3 μg 을 테트라하이드로푸란(THF) 용액 50 μl 에 넣고 10분 정도 초음파 분산을 진행한 후 1 cm^2 면적의 니켈폼 (Nickel foam, NF)에 용액 증착하여 나노클러스터-니켈폼 복합 필름($\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ -니켈폼, Ni_{41}/NF 로 표시)을 제조하였다.
- [0107] [비교제조예 1]
- [0108] 13.3 μg 의 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 대신 4.7 μg 의 $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 를 사용한 것 외 모든 과정을 제조예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0110] [비교제조예 2]
- [0111] 13.3 μg 의 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 대신 4.7 μg 의 $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 를 사용한 것 외 모든 과정을 제조예 2와 동일하게 진행하였다.
- [0113] [비교제조예 3]
- [0114] 13.3 μg 의 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 대신 3.9 μg 의 $\text{Ni}_5(\text{PET})_{10}$ 를 사용한 것 외 모든 과정을 제조예 2와 동일하게 진행하였다.
- [0116] [비교제조예 4]
- [0117] 13.3 μg 의 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 대신 3.3 μg 의 $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 를 사용한 것 외 모든 과정을 제조예 2와 동일하게 진행하였다.
- [0119] [비교제조예 5]
- [0120] 13.3 μg 의 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 대신 50 μg 의 이리듐옥사이드 (IrO_2)를 사용한 것 외 모든 과정을 제조예 2와 동일하게 진행하였다.
- [0122] [결과 분석]

- [0123] 1) 합성 확인
- [0124] 도 1 내지 3을 통해 니켈 나노클러스터의 합성을 확인하였다.
- [0125] 상세하게, 도 1은 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$, $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$, $\text{Ni}_5(\text{PET})_{10}$, 및 $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 나노클러스터의 전기분무 이온화 질량 분석도로, 실시예 및 비교예에서 각각 제조된 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$, $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$, $\text{Ni}_5(\text{PET})_{10}$, 및 $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 나노클러스터가 단일 조성으로 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.
- [0126] 도 2는 동위원소 패턴(isotope patterns) 분석 자료로, 계산된 동위원소 패턴과 비교했을 시 동일한 동위원소 패턴을 보이는 것을 확인할 수 있으며, 이로부터 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$, $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$, $\text{Ni}_5(\text{PET})_{10}$, 및 $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 나노클러스터가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.
- [0127] 도 3은 말디 질량(MALDI-MS) 분석도로, 이 역시 이론적 질량 값과 같은 결과가 얻어져 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 및 $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 나노클러스터가 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.
- [0128] 2) UV-IR 흡수 스펙트럼
- [0129] 도 4는 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$, $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$, $\text{Ni}_5(\text{PET})_{10}$, 및 $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 나노클러스터의 자외선-가시광선-근적외선 흡수 스펙트럼 측정 결과로, 거의 유사한 흡수 파장을 보이는 것을 확인할 수 있었다.
- [0130] 3) 전기화학적 특성 분석
- [0131] 도 5는 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$, $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$, $\text{Ni}_5(\text{PET})_{10}$, 및 $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 나노클러스터의 구형과 볼타모그램(CV) 분석 자료로, 가로축은 전압(V vs $\text{Fc}^{+/0}$)이며, 세로축은 전류(A)이다.
- [0132] 도 5에 도시된 바와 같이, $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 및 $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 나노클러스터는 CV 곡선의 형태가 거의 유사하나, $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 의 피크 간 거리가 보다 더 줄어든 것을 확인할 수 있었으며, 이로부터 산소 및 수소 발생 반응 활성이 향상된 것을 확인할 수 있었다.
- [0133] 4) OER 및 HER 촉매 활성 확인
- [0134] 도 6은 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ -니켈폼, $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ -GDE 전극의 OER 촉매 활성에 대한 선형 주사 전위법 분석 자료이다. $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ -니켈폼 복합 전극이 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ -GDE 복합 전극에 비해 모든 전위에서 높은 전류값을 보임을 확인할 수 있었다. 이는 니켈폼 위에서 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 의 분산성 증가 및 산화 조건에서 카본 물질의 부식때문일 수 있다.
- [0135] 도 7은 제조예 1, 비교제조예 2, 비교제조예 3, 비교제조예 4 및 비교제조예에서 제조된 나노클러스터-니켈폼, 상용 이리듐옥사이드-니켈폼 전극의 OER 촉매 활성에 대한 선형 주사 전위법 분석 자료이다. 복합 전극 중 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ -니켈폼 전극이 가장 높은 활성을 보이며, 이는 도 5에서 도시된 바와 같이 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 의 피크 간 거리가 보다 더 줄어든 것 때문일 수 있다.
- [0136] $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ -니켈폼 복합 전극 상용 이리듐옥사이드-니켈폼 보다 높은 OER 촉매 활성을 나타낸다.
- [0137] 도 8은 상용촉매인 니켈폼(Ni-Foam-Sq-300, Invisible Inc.)과 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 의 OER 촉매 활성을 분석한 것으로, 도 6의 a 및 b는 니켈폼, c 및 d는 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 에 대한 결과이다.
- [0138] 먼저, 도 8의 a와 c는 니켈폼과 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 의 선형 주사 전위법 분석 자료로, 모든 산도의 용액에서 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 가 니켈폼 대비 더 높은 전류밀도 및 낮은 개시전압을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 특히, pH 14에서는 이리듐(Ir)계 촉매와 개시전압은 유사하면서도 더 높은 전류밀도를 가져 매우 우수한 OER 촉매 활성을 가짐을 알 수 있었다.
- [0139] 도 8의 b 및 d는 니켈폼과 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 의 타펠 기울기 분석 자료로, 모든 산도의 용액에서 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 가 니켈폼 대비 더 작은 타펠 기울기를 가지는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해, $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 는 모든 산도의 용액에서 우수한 OER 촉매 활성을 가짐을 다시 한 번 확인할 수 있었다.
- [0140] 도 9은 용액의 산도에 따른 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 와 $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 나노클러스터의 HER 촉매 활성을 분석한 자료로, 도 7의 a

는 pH 1, b는 pH 3, c는 pH 7, d는 pH 14의 용액에서의 선형 주사 전위법 분석 자료이다.

[0141] 도 9에 도시된 바와 같이, 모든 산도의 용액에서 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 가 $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 대비 더 높은 전류밀도 및 낮은 개시 전압을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0142] 하기 표 1은 선형 주사 전위법 분석 자료를 활용한 각 촉매별 과전압 측정 결과를 구체적인 수치로 나타낸 것으로, 현재 세계 최고 HER 촉매인 $\text{PtAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 의 경우 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 과전압이 440 mV (in pH 3), 240 mV (in pH 14)인 것과 비교하여, $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 의 경우 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 과전압이 630 mV (in pH 3), 510 mV (in pH 14) 가량으로 산도별 약 190 내지 270 mV 정도의 과전압 증가만이 발생하여 다른 촉매들($\text{Au}_{25}(\text{PET})_{12}$ 및 $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$) 대비 우수한 HER 촉매 활성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

표 1

촉매	과전압 (in pH 3), [mV]	과전압 (in pH 14), [mV]
$\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$	630	510
$\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$	930	540
$\text{PtAu}_{24}(\text{PET})_{12}$	440	240
$\text{Au}_{25}(\text{PET})_{12}$	820	680

[0144] 도 10은 $\text{PtAu}_{24}(\text{PET})_{12}$, $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 및 $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 나노클러스터의 정전압 전기분해 분석 결과로, 가로축은 전압 (V vs. RHE)이고, 세로축은 촉매 전환 속도(TOF, turnover frequency)이다.

[0145] 도 10에 도시된 바와 같이, $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 는 세계 최고 HER 촉매인 $\text{PtAu}_{24}(\text{PET})_{12}$ 대비 약 80%의 성능을 보여 이중 기능성(OER 및 HER) 촉매로 활용이 가능함을 확인할 수 있었다.

[0146] 하기 표 2는 상기 도 7의 선형 주사 전위법 분석 자료를 활용한 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 및 $\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$ 나노클러스터의 HER 활성 분석 결과를 구체적인 수치로 나타낸 것으로, 하기 과전압은 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 측정된 것이다.

표 2

	촉매	pH 1	pH 3	pH 7	pH 14
개시전압 [V]	$\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$	-0.27	-0.51	-0.53	-0.31
	$\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$	-0.60	-0.77	-0.69	-0.33
과전압 [V]	$\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$	-0.47	-0.65	-0.78	-0.53
	$\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$	-0.74	-0.94	-0.88	-0.57
타펠기울기 [mV/dec.]	$\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$	56.2	62.6	95.7	50.5
	$\text{Ni}_6(\text{PET})_{12}$	95.2	98.4	111.5	72.2

[0148] 도 11 및 도 112는 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 나노클러스터의 OER 및 HER 이중기능성 수전해 촉매 반응성을 도시한 것으로, 도 9 및 도 10에 도시된 바와 같이, $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 나노클러스터가 OER 및 HER 모두에서 우수한 촉매 활성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0149] 4) 이산화탄소 전환 반응 촉매 활성 확인

[0150] 한편, 도 13 및 14는 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 나노클러스터의 이산화탄소 전환 반응성을 실험한 것으로, 도 11은 아르곤(Ar) 또는 이산화탄소(CO_2) 환경 하에서의 이산화탄소 전환 촉매 활성도를 선형 주사 전위법을 통해 확인한 것이며, 도 12는 정전압 전기분해법을 활용한 패러데이 효율(왼쪽, [%])과 전류밀도(mA/cm^2)를 분석한 자료로, $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 나노클러스터가 OER과 HER뿐만 아니라 이산화탄소 전환 반응에서도 촉매 활성을 보임을 확인할 수

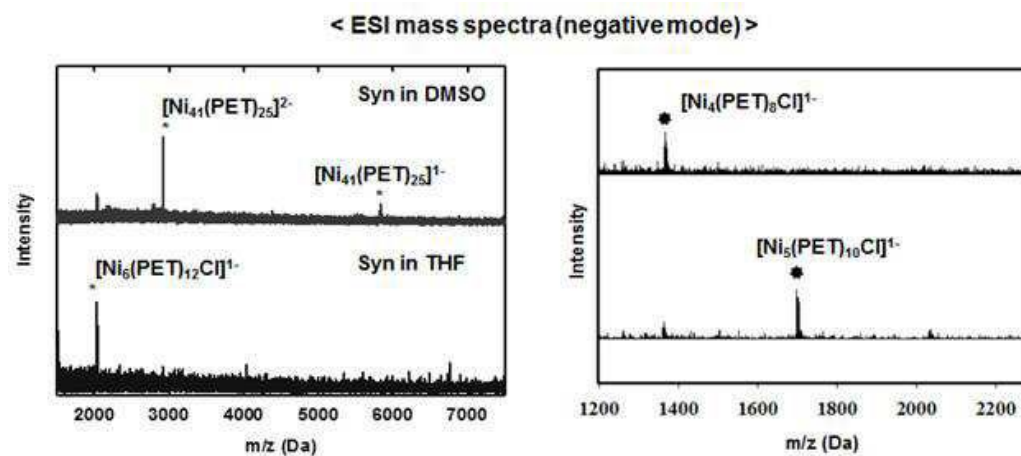
있었다.

[0152] 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.

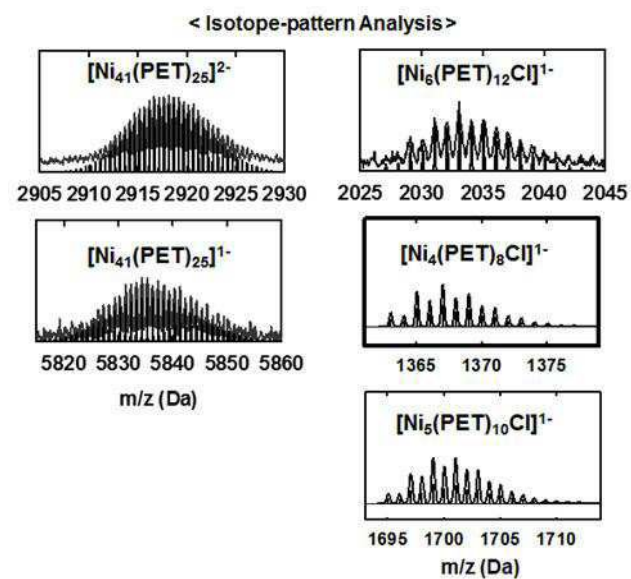
[0153] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

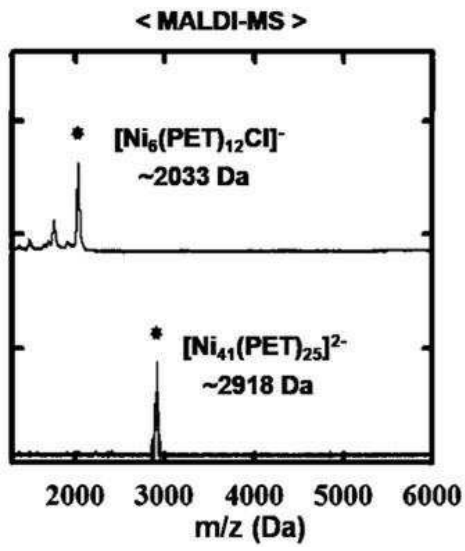
도면1



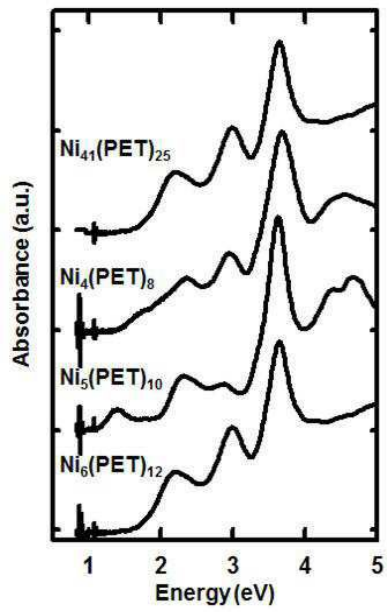
도면2



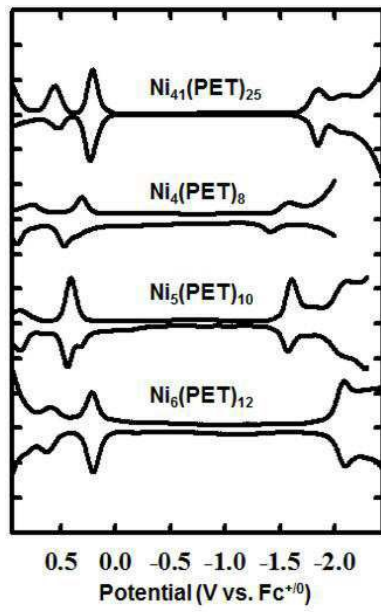
도면3



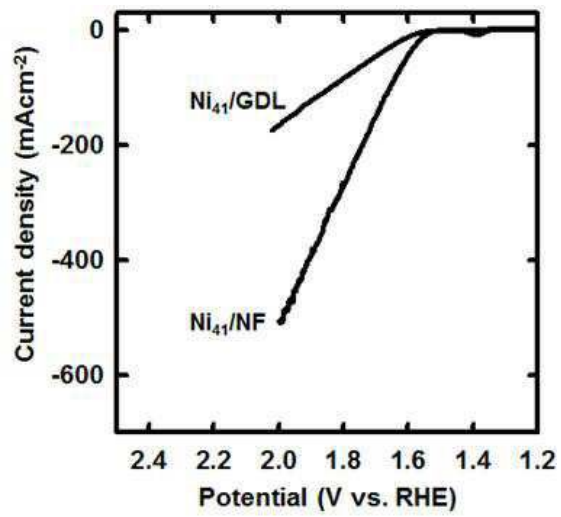
도면4



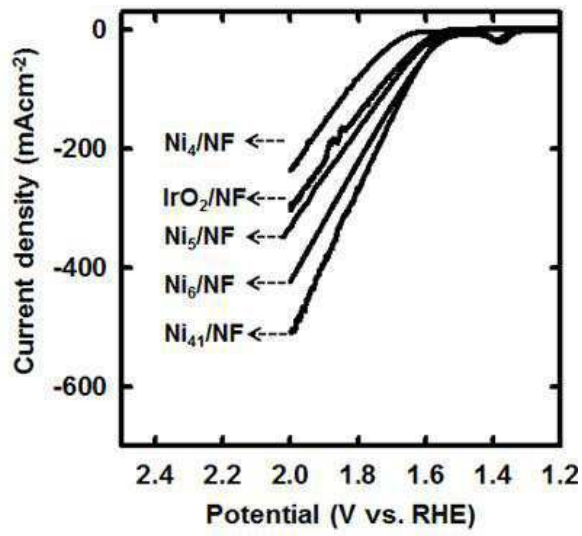
도면5



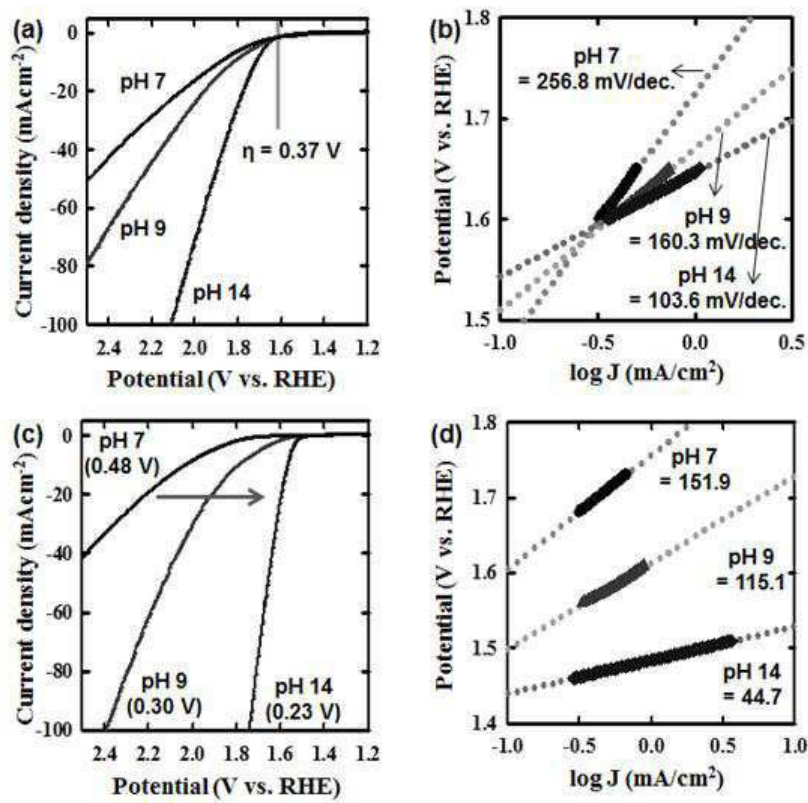
도면6



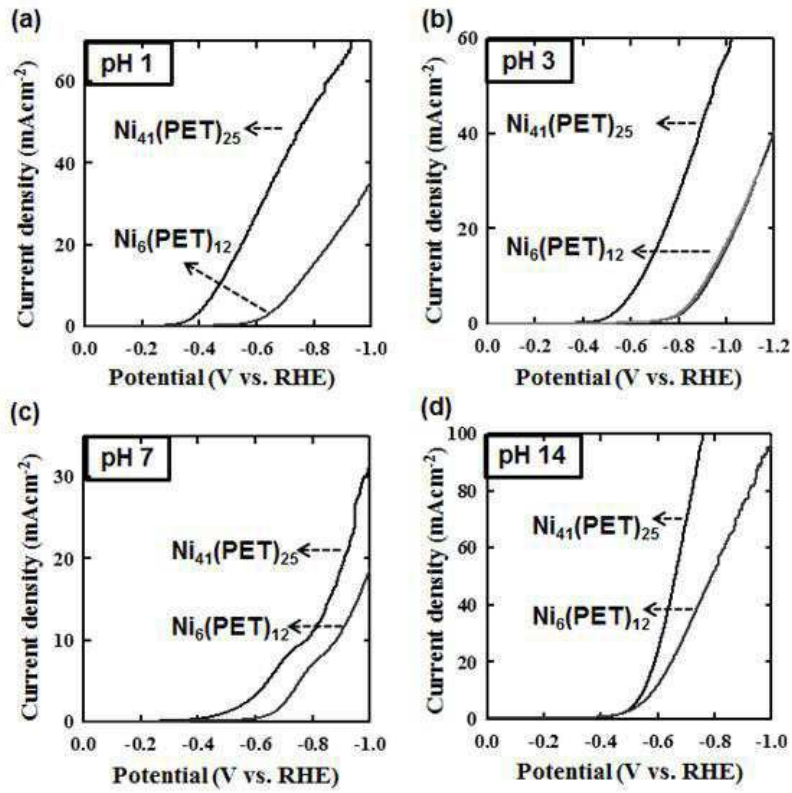
도면7



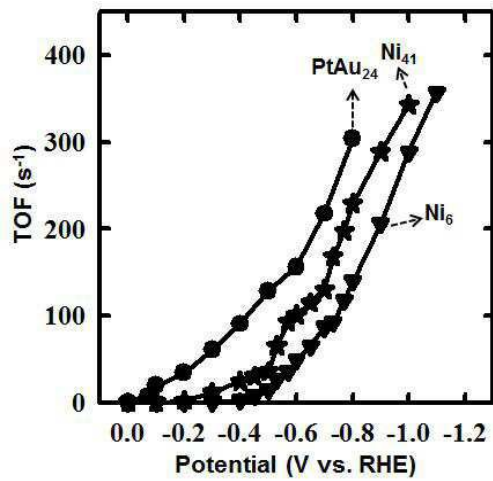
도면8



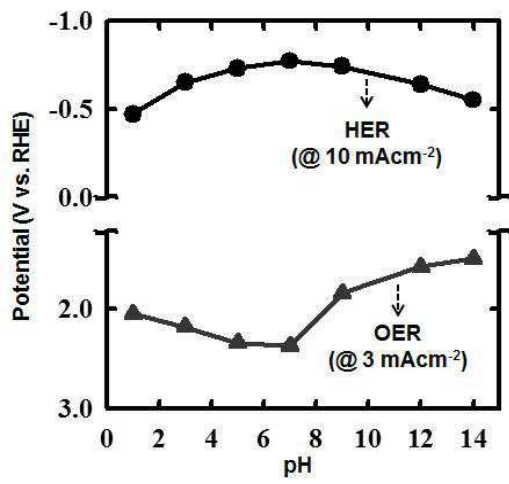
도면9



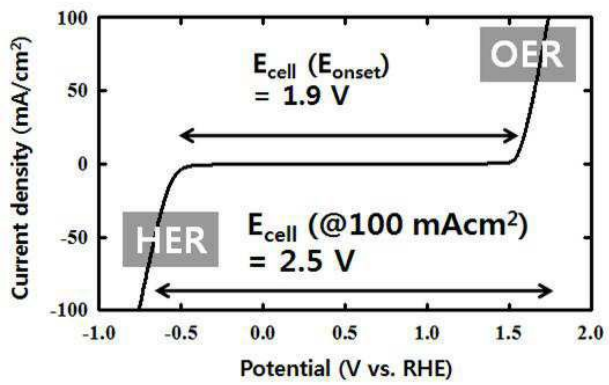
도면10



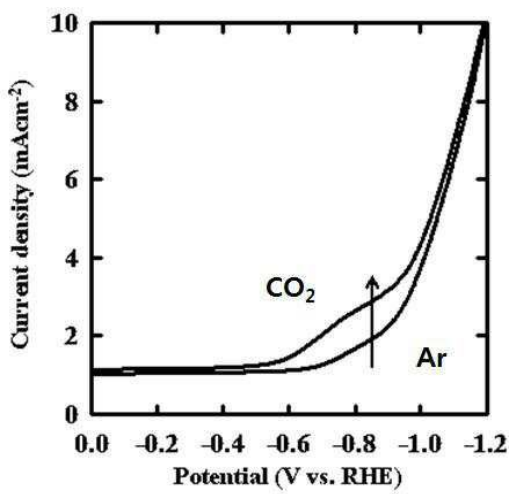
도면11



도면12



도면13



도면14

