



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0125497  
(43) 공개일자 2020년11월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 31/22 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01)  
H01M 4/90 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
B01J 31/226 (2013.01)  
B01J 37/16 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0049471  
(22) 출원일자 2020년04월23일  
심사청구일자 2020년04월23일
- (30) 우선권주장  
1020190048966 2019년04월26일 대한민국(KR)

- (71) 출원인  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
- (72) 발명자  
이동일  
서울특별시 강서구 우현로 67
- 최우준  
서울특별시 도봉구 해등로25길 41  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인 플러스

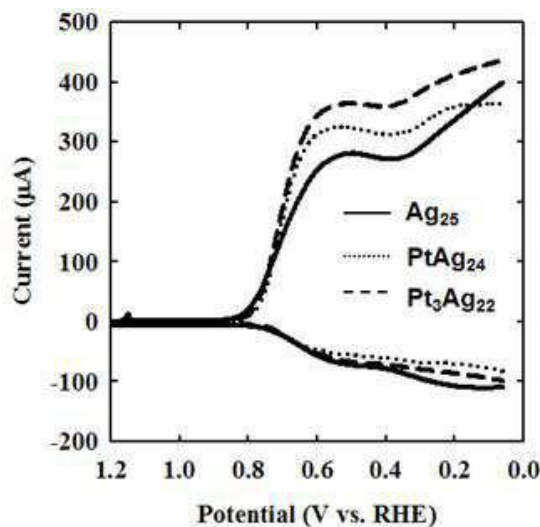
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터와 이의 제조방법 및 산소 환원 반응용 나노클러스터 촉매

(57) 요약

본 발명은 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터와 이의 제조방법, 및 산소 환원 반응용 나노클러스터 촉매에 관한 것으로, 백금 원자가 은 나노클러스터에 다중 도핑됨에 따라 제어되는 전기화학적 특성을 이용하여 산소 환원 반응에 효과적인 촉매를 제공한다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

**H01M 4/9008** (2013.01)  
*B01J 2531/0211* (2013.01)  
*B01J 2531/17* (2013.01)  
*B01J 2531/828* (2013.01)

**이한석**

서울특별시 서대문구 연희로10가길 41

(72) 발명자

**김민석**

서울특별시 서대문구 연희로10가길 51

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      | 1711083639                      |
| 과제번호        | 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         |

---

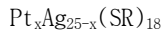
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 1을 만족하는, 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, x는 3 내지 13에서 선택되는 정수이다.)

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터는 산소 환원 반응(ORR)용인, 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터.

#### 청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 유기티올계 리간드는 (C1-C4)알킬로 치환된 (C6-C12)아릴티올인 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터.

#### 청구항 4

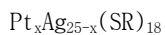
a) 은 전구체 및 유기티올계 리간드 화합물을 반응시켜 반응용액을 제조하는 단계;

b) 상기 반응용액에 백금 전구체를 첨가하는 단계; 및

c) 상기 b)단계의 용액에 반응 촉매 및 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터를 제조하는 단계;

를 포함하는, 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, x는 3 내지 13에서 선택되는 정수이다.)

#### 청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 은 전구체 : 백금 전구체의 몰비는 1 : 1 내지 10인, 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법.

#### 청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 은 전구체 : 유기티올계 리간드의 몰비는 1 : 1 내지 10인 백금 원자가 다중도핑된 은 나노클러스터의 제조방법.

#### 청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 은 전구체는  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgO}_2\text{CCH}_3$  및  $\text{AgPF}_6$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 백금 원자가 다중도핑된 은 나노클러스터의 제조방법.

## 청구항 8

제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항의 백금 원자가 다중도핑된 은 나노클러스터를 채용한 전극.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터와 이의 제조방법, 및 산소 환원 반응용 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, 연료전지 기술은 수소 연료가 산소와의 전기화학반응을 거쳐 물로 전환될 때 에너지가 발생하는 것을 근간으로 하는 것으로, 에너지 생산 효율이 높고, 공해가 거의 없어 친환경 차세대 에너지원으로 주목 받고 있다.

[0005] 상기 연료전지 기술은 하기의 반응 과정을 가지는데, 특히 환원전극(양극)에서 일어나는 산소 환원 반응(ORR, oxygen reduction reaction)이 얼마나 잘 일어나는가에 따라 반응 효율이 달라진다.

[0006] ▶ 산화전극(음극):  $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

[0007] ▶ 환원전극(양극):  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

[0008] 이는 ORR의 여러 단계 반응 중 에너지 벽이 높은 산소 흡착 단계가 존재하기 때문으로, 산소 흡착 강도가 ORR의 반응 효율을 결정하는 중요한 변수로 작용한다.

[0009] 이에 따라, 연료전지의 반응 효율을 향상시키기 위하여 최적의 산소 흡착 강도를 가지는 촉매 개발에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있는 실정이다.

[0010] 현재까지는 최적화된 산소 흡착 에너지를 가지는 백금(Pt)이 촉매로 주로 이용되고 있으나, 상기 백금(Pt)은 가격이 높을 뿐만 아니라 매장량이 한정되어 있음에 따라, 이를 대체할 수 있는 산소 환원 반응용 촉매에 대한 개발이 요구되고 있다.

[0011] 이와 유사한 선행문헌으로는 대한민국 등록특허공보 제10-1753662호가 제시되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1753662호 (2017.06.28)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0013] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 백금 대비 가격이 저렴하면서도 우수한 산소 환원 반응 활성

을 가진 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터와 이의 제조방법, 및 산소 환원 반응용 나노클러스터 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터에 관한 것으로, 상기 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터는 산소 환원 반응(ORR)용일 수 있다.
- [0015] [화학식 1]
- [0016]  $Pt_xAg_{25-x}(SR)_{18}$
- [0017] (상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, x는 3 내지 13에서 선택되는 정수이다.)
- [0018] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 유기티올계 리간드는 (C1-C4)알킬로 치환되거나 비치환된 (C6-C12)아릴 티올일 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 a) 은 전구체 및 유기티올계 리간드 화합물을 반응시켜 반응용액을 제조하는 단계; b) 상기 반응용액에 백금 전구체를 첨가하는 단계; 및 c) 상기 b)단계의 용액에 반응 촉매 및 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터를 제조하는 단계;를 포함하는, 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법에 관한 것이다.
- [0020] [화학식 1]
- [0021]  $Pt_xAg_{25-x}(SR)_{18}$
- [0022] (상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, x는 3 내지 13에서 선택되는 정수이다.)
- [0023] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 은 전구체 : 백금 전구체의 몰비는 1 : 1 내지 10일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 은 전구체 : 유기티올계 리간드의 몰비는 1 : 1 내지 10일 수 있으며, 은 전구체는  $AgNO_3$ ,  $AgBF_4$ ,  $AgCF_3SO_3$ ,  $AgClO_4$ ,  $AgO_2CCH_3$  및  $AgPF_6$ 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0025] 또한 본 발명은 본 발명의 백금 원자가 이중도핑된 은 나노클러스터를 채용한 전극을 제공한다.

### 발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따른 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터는 고가의 백금만으로 구성된 백금 촉매 대비 가격이 저렴하면서도, 산소 환원 반응에 촉매로 활용 시 그 성능이 우수하다는 장점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 각각 제조된 나노클러스터의 자외선-가시광선-적외선 흡수 스펙트럼이다.
- 도 2은 실시예 1에서 제조된  $Pt_3Ag_{22}(SR)_{18}$  나노클러스터의 전압-전류도이다.
- 도 3는 제조예 1, 비교제조예 1 및 비교제조예 2에서 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 순환 전압 전류도를 활용한 수소 발생 반응성 확인 자료이다.
- 도 4는 제조예 1, 비교제조예 1 및 비교제조예 2에서 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 순환 전압 전류도를 활용한 산소 환원 반응성 확인 자료이다.
- 도 5은 제조예 1, 비교제조예 1 및 비교제조예 2에서 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 회전 링-디스크 전극(RRDE)을 이용한 산소 환원 반응성 확인 자료이다.
- 도 6은 제조예 1, 비교제조예 1 및 비교제조예 2에서 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 회전 링-디스크 전극(RRDE)을 이용한 산소 환원 반응성 확인 자료로부터 산소 환원 전자수(n, the number of electrons)를 계산한 자료이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터와 이의 제조방법, 및 산소 환원 반응용 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.
- [0029] 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.
- [0030] 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.
- [0032] 연료전지 기술은 하기의 반응 과정을 가지는데, 특히 환원전극(양극)에서 일어나는 산소 환원 반응(ORR, oxygen reduction reaction)이 얼마나 잘 일어나는가에 따라 반응 효율이 달라진다.
- [0033] ▶ 산화전극(음극):  $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$
- [0034] ▶ 환원전극(양극):  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
- [0035] 이는 ORR의 여러 단계 반응 중 에너지 벽이 높은 산소 흡착 단계가 존재하기 때문으로, 산소 흡착 강도가 ORR의 반응 효율을 결정하는 중요한 변수로 작용한다.
- [0036] 현재까지 ORR 촉매의 금속으로는 백금(Pt)이 주로 이용되고 있으나, 상기 백금(Pt)은 가격이 높을 뿐만 아니라 매장량이 한정되어 있어 경제성이 낮고 상용화를 저해하는 제약요소가 되고 있다.
- [0037] 이에 본 발명자들은 연구를 심화한 결과, 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터가 백금 대비 가격이 저렴하면서도 우수한 산소 환원 반응성을 가지는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0039] 상세하게, 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터에 관한 것으로, 하기 화학식 1을 만족함으로써 백금 대비 가격이 저렴하면서도 산소 환원 반응에 대한 우수한 활성을 가질 수 있음에 따라, 상기 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터는 산소 환원 반응(ORR)용 촉매로 활용할 수 있다.
- [0040] [화학식 1]
- [0041]  $Pt_xAg_{25-x}(SR)_{18}$
- [0042] 상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, x는 3 내지 13에서 선택되는 정수로, 보다 좋게는 x는 3 내지 6에서 선택되는 정수일 수 있다. 상기 도핑 수에서 산소 환원 반응에 대해 백금 촉매에 필적할 만한 우수한 활성을 가지면서도 백금 촉매 대비 높은 경제성을 가질 수 있어 바람직하다.
- [0043] 본 발명의 일 예에 있어, 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 헤테로아릴기이되, 단, 상기 기재된 유기티올계 리간드의 탄소수는 치환기의 탄소수를 포함하지는 않는다. 또한, 상기 알킬기를 포함하는 모든 작용기에 있어 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다.
- [0044] 보다 구체적인 일 예시로, 상기 유기티올계 리간드는 펜탄티올, 헥산티올, 헵탄티올, 2,4-디메틸벤젠티올, 글루

타티온, 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 일 실시예에 따른 유기티올계 리간드는 (C1-C4)알킬로 치환되거나 비치환된 (C6-C12)아릴티올일 수 있으며, 보다 바람직하게는 (C1-C4)알킬로 치환된 (C6-C12)아릴티올일 수 있으며, 일례로, 페닐티올, 2-메틸페닐티올, 3-메틸페닐티올, 4-메틸페닐티올, 2,3-디메틸페닐티올, 2,4-디메틸페닐티올, 2,5-디메틸페닐티올, 2,6-디메틸페닐티올, 2-에틸페닐티올, 2,3-디에틸페닐티올 또는 2,4-디에틸페닐티올일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 상기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터를 포함하는 산소 환원 반응용 필름에 관한 것으로, 상기 산소 환원 반응용 필름은 산소 환원 반응을 위한 전극으로 활용될 수 있다.
- [0047] 보다 구체적으로 상기 산소 환원 반응용 필름은 상기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터, 도전제 및 고분자 바인더 등을 포함할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터:도전제의 중량비는 1:5 내지 20, 종계는 1:8 내지 18일 수 있다. 상기 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터:도전제의 중량비가 상기 범위를 만족할 경우, 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터 촉매가 도전제의 표면을 단일층으로 덮을 수 있어 최소한의 촉매를 사용하여 원가를 절감할 수 있음과 동시에 최대 촉매 효율을 나타낼 수 있어 좋다.
- [0049] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 도전제는 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.
- [0050] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 고분자 바인더는 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터와 도전제의 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 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터와 도전제가 견고하게 고정될 정도라면 특별히 그 함량을 한정하지 않으며, 구체적인 일 예시로, 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터:고분자 바인더의 중량비는 1:0.01 내지 3, 종계는 1:0.1 내지 2일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 a) 은 전구체 및 유기티올계 리간드 화합물을 반응시켜 반응용액을 제조하는 단계; b) 상기 반응용액에 백금 전구체를 첨가하는 단계; 및 c) 반응 촉매 및 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터를 제조하는 단계;를 포함하는, 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법에 관한 것이다.
- [0052] [화학식 1]
- [0053]  $Pt_xAg_{25-x}(SR)_{18}$
- [0054] 상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, x는 3 내지 13에서 선택되는 정수로, 보다 종계는 x는 3 내지 6에서 선택되는 정수일 수 있다. 이때, 화학식 1의 SR은 상기에 기재된 바와 동일한 바, 중복설명은 생략한다.
- [0055] 이처럼, 본 발명의 일 예에 따른 제조방법은 백금 전구체의 첨가량을 조절하여 사용함으로써 은 나노클러스터에 백금 원자를 다중 도핑된 은 나노클러스터를 제조할 수 있으며, 이를 통해 백금 대비 가격이 저렴하면서도 산소 환원 반응에 대하여 보다 우수한 활성을 가진 산소 환원 반응(ORR)용 촉매로 활용할 수 있다.
- [0056] 이하, 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터의 제조방법의 각 단계에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- [0057] 먼저, a) 은 전구체 및 유기티올계 리간드 화합물을 반응시켜 반응용액을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 은 전구체는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예시로,  $AgNO_3$ ,  $AgBF_4$ ,  $AgCF_3SO_3$ ,  $AgClO_4$ ,  $AgO_2CCH_3$  및  $AgPF_6$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는  $AgNO_3$ 를 사용하는 것이 합성 효율을 향상시킴에 있어 좋다.
- [0059] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 유기티올계 리간드 화합물은 상기 SR과 비교 시 수소가 떨어지기 전의 화합물인



RSH일 수 있으며, 구체적인 일 예시로, 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.

[0060] 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.

[0061] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 유기티올계 리간드는 (C1-C4)알킬로 치환되거나 비치환된 (C6-C12)아릴티올일 수 있으며, 보다 바람직하게는 (C1-C4)알킬로 치환된 (C6-C12)아릴티올일 수 있으며, 일례로, 페닐티올, 2-메틸페닐티올, 3-메틸페닐티올, 4-메틸페닐티올, 2,3-디메틸페닐티올, 2,4-디메틸페닐티올, 2,5-디메틸페닐티올, 2-6-디메틸페닐티올, 2-에틸페닐티올, 2,3-디에틸페닐티올 또는 2,4-디에틸페닐티올일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0062] 본 발명의 일 예에 있어, 은 전구체 및 유기티올계 리간드 화합물의 혼합 비율은 당업계에서 통상적으로 혼합하는 비율일 수 있으며, 구체적인 일 예시로, 은 전구체 : 유기티올계 리간드 화합물의 몰비는 1 : 1 내지 10, 보다 좋게는 1 : 2 내지 5, 더욱 좋게는 1 : 2.5 내지 3.5일 수 있다. 이와 같은 범위에서 합성 효율이 우수하면 서도 반응 불순물을 줄일 수 있어 좋다.

[0063] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 a)단계의 반응용액은 금속 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 물, 탄소수 1~5의 알코올, 아세트니트릴, 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 아세톤, 테트라히드로푸란(THF) 및 1,4-디옥산 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매일 수 있으며, 바람직하게는 테트라히드로푸란과 메탄올의 혼합용매를 사용하는 것이 좋다. 테트라히드로푸란에 메탄올을 혼합하여 사용함으로써 은 전구체의 용해도를 향상시킬 수 있으며, 이로부터 합성 효율을 향상시킬 수 있다. 이때, 테트라히드로푸란과 메탄올의 혼합비율은 특별히 한정하지 않으며, 은 전구체를 충분히 용해시킬 수 있을 정도로 메탄올을 혼합하는 것이 좋다. 일 구체예로, 테트라히드로푸란 : 메탄올은 1 : 0.01 내지 1의 부피비로 혼합될 수 있으며, 보다 좋게는 1 : 0.05 내지 0.5, 더욱 좋게는 1 : 0.1 내지 0.2의 부피비로 혼합될 수 있다. 아울러, 상기 용매는 은 전구체 1 mmol을 기준으로 50 내지 100 ml가 첨가될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0064] 다음으로, b) 상기 반응용액에 백금 전구체를 첨가하는 단계를 수행할 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 백금 전구체는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며,  $H_2PtCl_6$ ,  $PtCl_2$ ,  $PtBr_2$ ,  $PtI_2$ ,  $K_2PtCl_4$ ,  $Na_2PtCl_4$  및  $H_3Pt(SO_3)_2OH$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는  $PtCl_2$ 를 사용하는 것이 합성 효율을 향상시킴에 있어 보다 좋다.

[0066] 특히 바람직하게, 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터를 제조하기 위해서는 은 전구체와 백금 전구체의 혼합 비율을 적절하게 조절하여 주는 것이 특히 중요하다. 기존의 경우, 은 전구체와 도핑하고자 하는 금속 원자의 금속 전구체의 몰비를 24:1 내지 24:5 정도로만 조절하여 사용함에 따라, 백금 원자 도핑 시에도 상기 범위에서만 주로 실험이 진행되었는데 이 경우에는 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터가 전혀 합성되지 않는 문제가 있었다. 즉, 백금 전구체 대비 은 전구체의 몰수가 많을 경우, 백금 원자가 하나 도핑된  $PtAg_{24}(SR)_{18}$  만이 합성됨에 따라, 은 전구체와 백금 전구체의 혼합 비율을 적절하게 조절하여 주는 것은 매우 중요할 수 있다.

[0067] 구체적인 일 예시로, 상기 은 전구체 : 백금 전구체의 몰비는 1 : 1 내지 10일 수 있으며, 보다 좋게는 1 : 1 내지 5, 더욱 좋게는 1 : 1 내지 3, 특히 좋게는 1 : 1 내지 1.5일 수 있다. 이와 같은 범위에서 백금 원자가



다중도핑된 은 나노클러스터가 잘 합성될 수 있다.

[0068] 다음으로, c) 상기 b)단계의 용액에 반응 촉매 및 환원제를 첨가하여 상기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터를 제조하는 단계를 수행할 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 반응 촉매 및 환원제는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 있으며, 구체적인 일 예로, 반응 촉매는 테트라페닐포스핀 브로마이드( $\text{PPh}_4\text{Br}$ ), 테트라옥틸암모늄 브로마이드( $\text{TOABr}$ ) 등일 수 있으며, 환원제는  $\text{NaBH}_4$ , 테트라에틸아민, 일산화탄소( $\text{CO}$ ) 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0070] 아울러, 반응 촉매는 은 전구체 1 mmol을 기준으로 0.01 내지 0.1 mmol로 첨가될 수 있으며, 환원제는 은 전구체 1 mmol을 기준으로 1 내지 3 mmol로 첨가될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] 또한, c)단계의 반응 완료 후 고순도의 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터를 수득하기 위하여 추가적인 정제 과정이 더 수행될 수 있음은 물론이며, 추가적인 정제 과정은 통상적인 방법을 통해 수행될 수 있다.

[0072] 또한 본 발명은 본 발명의 백금 원자가 이중도핑된 은 나노클러스터를 채용한 전극을 제공한다.

[0073] 본 발명의 전극은 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터를 산소환원반응의 촉매로 채용함으로써 반응 효율이 높아 이를 채용한 전극 및 상기 전극을 채용한 연료전지는 매우 우수한 효율을 가진다.

[0074] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 백금 원자가 다중 도핑된 은 나노클러스터와 이의 제조방법, 및 산소 환원 반응용 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.

[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] $\text{Pt}_3\text{Ag}_{22}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 합성

[0078] 먼저, 2,4-디메틸벤젠티올( $\text{HSPHMe}_2$ ) 0.66 mmol 및  $\text{AgNO}_3$  0.22 mmol(in 2 ml 메탄올)을 테트라히드로푸란(THF) 15 ml에 넣고, 얼음 욕조(ice bath) 하에서 20분 동안 교반하였다.

[0079] 다음으로, 상기 반응액에  $\text{PtCl}_2$  0.22 mmol(in 1 ml THF)과 테트라페닐포스핀 브로마이드( $\text{PPh}_4\text{Br}$ ) 0.014 mmol(in 0.5 ml 메탄올)을 순차적으로 첨가하고,  $\text{NaBH}_4$  0.4 mmol(in 0.5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ )을 신속하게 한 번에 첨가하였다. 이후, 4시간 동안 추가 교반하여  $\text{Pt}_3\text{Ag}_{22}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 을 합성하였다.

[0080] 반응이 완료되면, 12시간 동안 숙성시킨 후 원심 분리를 통해 상청액과 침전물을 분리하여 침전물을 건조시킨 후, 디클로로메탄( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 5 ml와 메탄올 15 ml로 각각 씻어 불순물을 제거하였다.

[0081] 고순도의  $\text{Pt}_3\text{Ag}_{22}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 을 수득하기 위하여, 약 3 mg의  $\text{Pt}_3\text{Ag}_{22}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 를 0.5 ml의 디클로로메탄에 넣어 녹인 후 n-헥산( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) 5 ml를 첨가하여 재결정(recrystallization)하였다.

#### [0082] [비교예 1] $\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}$

[0083] 먼저, 2,4-디메틸벤젠티올( $\text{HSPHMe}_2$ ) 0.66 mmol 및  $\text{AgNO}_3$  0.22 mmol(in 2 ml 메탄올)을 테트라히드로푸란(THF) 15 ml에 넣고, 얼음 욕조(ice bath) 하에서 20분 동안 교반하였다.

[0084] 다음으로, 상기 반응액에 테트라페닐포스핀 브로마이드( $\text{PPh}_4\text{Br}$ ) 0.014 mmol(in 0.5 ml 메탄올)을 첨가하고,  $\text{NaBH}_4$  0.4 mmol(in 0.5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ )을 신속하게 한 번에 첨가하였다. 이후, 4시간 동안 추가 교반하여  $\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 을 합성하였다.

- [0085] **[비교예 2]  $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$**
- [0086]  $\text{AgNO}_3$  0.22 mmol 및  $\text{PtCl}_2$  0.18 mmol로 첨가량을 달리한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다. 그 결과  $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 만이 합성되었다.
- [0087] **[제조예 1]**
- [0088] 200  $\mu\text{g}$ 의 카본 블랙과 3.5  $\mu\text{l}$ 의 나피온이 혼합된 33.0  $\mu\text{l}$ 의 테트라히드로푸란(THF) 용액을 2시간 이상 초음파 교반한 후, 실시예 1에서 제조된  $\text{Pt}_3\text{Ag}_{22}(\text{SPhMe}_2)_{18}$  13.6  $\mu\text{g}$ (in THF 13.5  $\mu\text{l}$ )를 추가적으로 넣고 10분 정도 초음파 분산을 진행하여 나노클러스터-카본블랙 복합 분산액을 제조하였다.
- [0089] 다음으로, 상기 제조한 나노클러스터-카본블랙 복합 분산액을 1  $\text{cm}^2$  면적의 기체 확산형 미세 공극 탄소전극 (Effects of gas diffusion layer (GDL) and micro porous layer (MPL); GDE)에 용액 증착하여 카본블랙-나노클러스터 복합 필름을 제조하였다.
- [0090] **[비교제조예 1]**
- [0091] 비교예 1에서 제조된  $\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 를 사용한 것 외 모든 과정을 제조예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0092] **[비교제조예 2]**
- [0093] 비교예 2에서 제조된  $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 를 사용한 것 외 모든 과정을 제조예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0094] **[결과 분석]**
- [0095] 1) UV-IR 흡수 스펙트럼
- [0096] 도 1는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 각각 제조된 나노클러스터의 자외선-가시광선-근적외선 흡수 스펙트럼 측정 결과이다.
- [0097] 도 1에 도시된 바와 같이, 백금 원자가 다중 도핑된  $\text{Pt}_3\text{Ag}_{22}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 의 경우, 근적외선 영역에서 새로운 흡광 밴드가 관찰되었다.
- [0098] 2) 전기화학적 특성 분석
- [0099] 도 2는 백금 원자가 다중 도핑된  $\text{Pt}_3\text{Ag}_{22}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 의 구형과 볼타모그램 분석 자료로, 가로축은 전압(V vs AgQRE)이며, 세로축은 전류(A)이다.
- [0100] 도 2에 도시된 바와 같이, 백금 원자가 하나 도핑된  $\text{PtAg}_{24}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ (a)와는 달리, 백금 원자가 다중 도핑된  $\text{Pt}_3\text{Ag}_{22}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ (b)는 전압-전류도의 피크 간 간격이 절반으로 줄어들었으며, 이는 전자 구조의 변화를 수반하는 구조의 축퇴가 발생함을 의미한다.
- [0101] 상세하게, 백금 원자가 다중 도핑된  $\text{Pt}_3\text{Ag}_{22}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 는 하나의 백금 원자가 중심금속 중심에 우선적으로 위치하며, 다른 두 개는 중심금속 표면에 위치할 수 있다. 중심금속 중심에 위치한 백금 원자는 주변 은 원자의 물리적 제약으로 인해 산소와의 흡착이 어려우나, 중심금속 표면에 위치한 백금 원자들은 개방된 구조를 가져 원활한 산소 흡착이 가능할 수 있다.
- [0102] 3) 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 촉매 반응성 확인
- [0103] 도 3는 제조예 1, 비교제조예 1 및 비교제조예 2에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 순환 전압 전류도를 활용한 수소 생성 반응성 확인 자료이며, 도 4는 순환 전압 전류도를 활용한 산소 환원 반응성 확인 자료이다.
- [0104] 도 3에 도시된 바와 같이, 제조예 1 및 비교제조예 1에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름은 백금 원자의 도핑 수에 상관없이 빠르게 수소 기체가 발생하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0105] 반면, 도 4에 도시된 바와 같이, 제조예 1, 비교제조예 1 및 비교제조예 2에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름은 ORR에 대하여 백금 원자가 다중 도핑된 나노클러스터가 더 높은 전류밀도를 가지는 것을 확인할 수 있었으며, 이로부터 수소 발생 반응과 산소 환원 반응의 활성점이 서로 분리되어 있으며, 소수는 중심금속

속의 중심에서, 산소는 중심금속의 표면에서 반응이 일어난다는 사실을 확인할 수 있었다.

[0106] 도 5 및 도 6은 제조예 1, 비교제조예 1 및 비교제조예 2에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 회전 링-디스크 전극(RRDE)을 이용한 산소 환원 반응성 확인 자료로, 도 5은 전압(V vs. RHE)-전류(A) 그래프이며, 도 6은 산소 환원 전자수(n)를 계산한 자료이다.

[0107] 도 5 및 도 6에 도시된 바와 같이, 백금 원자가 도핑되기 전의  $\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 은 단위 시간 동안 2.5개의 전자가 반응에 참여하는 반면, 백금 원자가 다중 도핑된  $\text{Pt}_3\text{Ag}_{22}(\text{SPhMe}_2)_{18}$ 는 이보다 빠른 산소 환원 반응이 유도되며, 한 번에 3개의 전자를 한꺼번에 이동시키는 고성능 촉매임을 RRDE 기법을 사용하여 확인할 수 있었다.

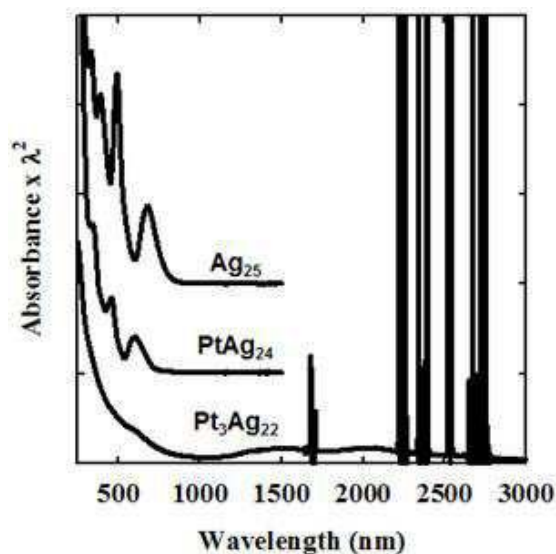
[0108] 개방된 구조로서 중심금속 표면에 위치한 백금 원자가 반응 활성점으로 작용하며 원활한 산소 흡착을 유도하며, 중심금속 중심에 위치한 백금 원자로부터 수소를 빠르게 공급받아 단위시간 동안 다량의 전자가 반응에 참여하는 빠른 ORR이 관찰되었다.

[0110] 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.

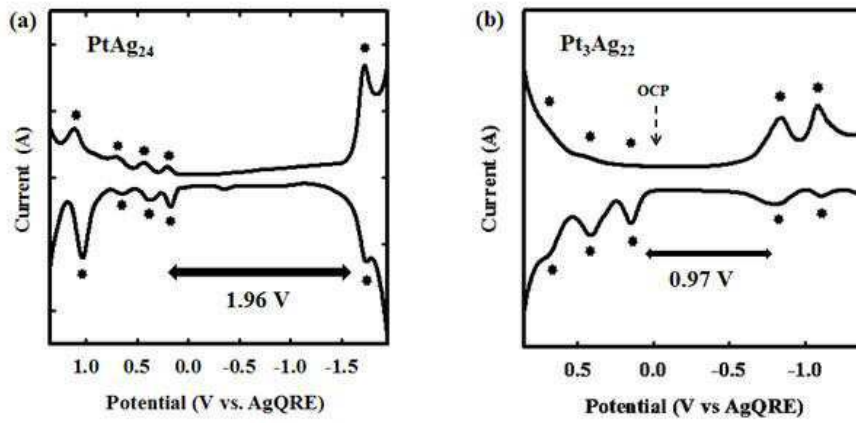
[0111] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

## 도면

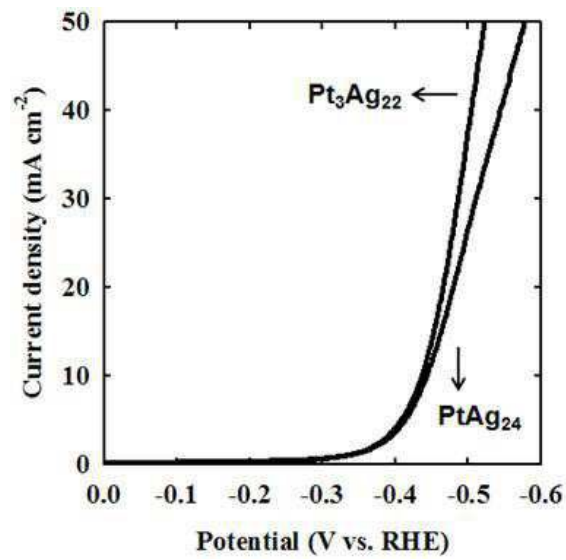
### 도면1



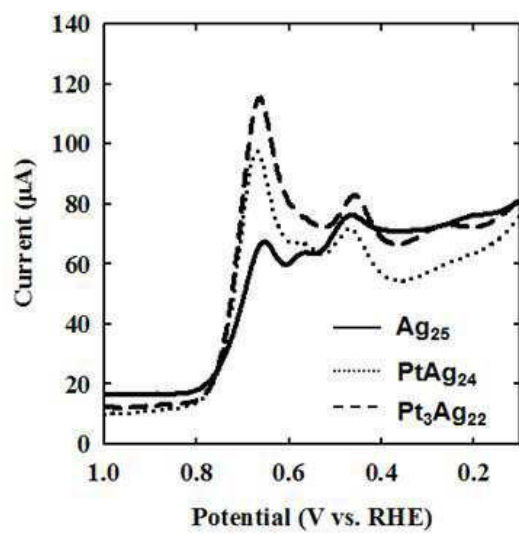
도면2



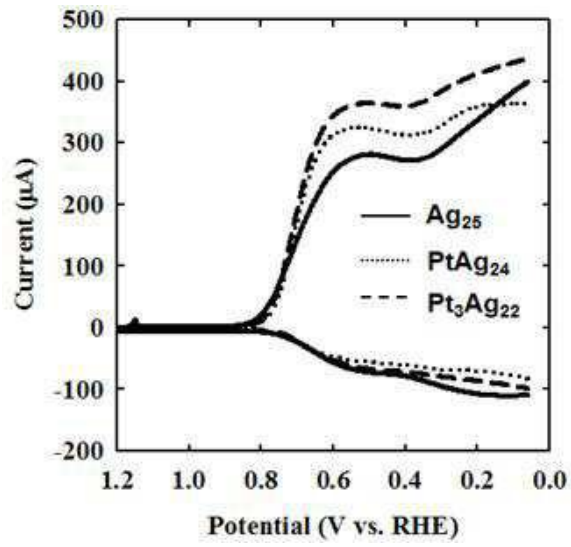
도면3



도면4



도면5



도면6

