



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0125169
(43) 공개일자 2020년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/22 (2006.01) C25B 1/00 (2006.01)
C25B 11/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 31/226 (2013.01)
C25B 1/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0049039
(22) 출원일자 2019년04월26일
심사청구일자 2019년04월26일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
이동일
서울특별시 강서구 우현로 67
김민석
서울특별시 서대문구 연희로10가길 51
성호은
서울특별시 서대문구 연희로12길 10-10
(74) 대리인
특허법인 플러스

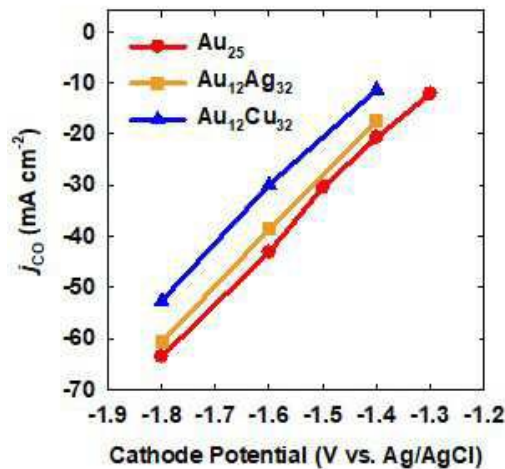
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매와 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매와 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 기체 확산 전극에 관한 것으로, 금 원자로 구성된 금 나노클러스터 촉매 대비 우수한 경제성을 가지면서도 이산화탄소를 일산화탄소로 전환하는 능력이 우수한 촉매를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/00 (2013.01)
B01J 2531/0211 (2013.01)
B01J 2531/16 (2013.01)
B01J 2531/17 (2013.01)
B01J 2531/18 (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	2014M1A8A1074219
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	다 전자 전달 나노입자를 이용한 선택적 CO ₂ 전환 전기화학 촉매의 개발(2/3, 3 단계)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.04.01 ~ 2019.01.31

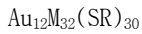
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1을 만족하는 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 SR은 불소기 함유 유기티올계 리간드이며, M은 은(Ag) 또는 구리(Cu)다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 SR에서 R은 탄소수 6 내지 30의 불소기 함유 아틸기, 탄소수 6 내지 40의 불소기 함유 아틸알칸기, 탄소수 6 내지 30의 불소기 함유 헤테로아틸기 및 탄소수 6 내지 40의 헤테로아틸알칸기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인, 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매.

청구항 3

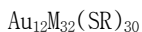
제 1항 또는 제 2항에서 선택되는 어느 한 항의 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매를 포함하는 이산화탄소 전환용 기체 확산 전극.

청구항 4

- 금 전구체, 이종금속 전구체를 포함하는 반응용액을 반응시키는 단계;
- 상기 반응용액에 불소기 함유 유기티올계 리간드 화합물 및 반응 촉매를 첨가하는 단계; 및
- 상기 불소기 함유 유기티올계 리간드 화합물 및 반응 촉매가 첨가된 반응용액에 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 나노클러스터를 제조하는 단계;

를 포함하는, 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 SR은 불소기 함유 유기티올계 리간드이며, M은 은(Ag) 또는 구리(Cu)다.)

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매와 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 거대원자로 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, 지구온난화의 주요 원인인 이산화탄소(CO_2)는 재생 가능한 에너지 원료인 일산화탄소(CO)로 전환할 수 있어, 이산화탄소를 일산화탄소로 전환하는 기술은 연구하는 것은 장기적인 측면에서 매우 중요하다.
- [0005] 이에 많은 연구진들이 다양하게 개질된 금속 촉매를 사용하여 이산화탄소를 다른 유용한 물질로 전환하고자 하였다.
- [0006] 이산화탄소를 일산화탄소로 전환하는 전환 능력은 금속 촉매와 일산화탄소 간의 결합 세기에 따라 달라진다. 상세하게, 백금이나 니켈 촉매와 같이 일산화탄소와의 결합력이 너무 강한 경우 촉매의 활성 부위에 흡착된 일산화탄소가 쉽게 떨어지지 않아 전환 능력이 떨어지는 문제점이 있다. 구리 촉매와 같이 일산화탄소와의 결합력이 중간 정도인 경우 촉매의 활성 부위에 흡착된 일산화탄소가 중간체 상태로 존재하여 추가적인 반응이 일어날 수 있으며, 그로 인해 메탄(CH_4), 에틸렌 등 더 환원된 생성물이 발생할 수 있어 좋지 않다.
- [0007] 바람직하게는 금 또는 은 촉매와 같이 일산화탄소와의 결합력이 약한 것이 좋다. 이 경우, 이산화탄소가 일산화탄소로 전환된 후 바로 탈착이 진행되어 일산화탄소로의 전환 활성이 높다.
- [0008] 현재까지 금(Au) 원자 25개로 이루어진 금 나노클러스터(Au_{25})를 사용한 경우, 수용액 상에서 일산화탄소에 대하여 90% 이상의 패러데이 효율 갖는다는 것이 보고된 바 있다.
- [0009] 그러나, 금 나노클러스터 촉매는 가격이 높아 경제성이 떨어짐에 따라, 이를 대체할 수 있는 이산화탄소 전환 활성이 우수한 촉매에 대한 개발이 요구되고 있다.
- [0010] 이와 유사한 선행문헌으로는 동일 발명자에 의해 출원된 대한민국 등록특허공보 제10-1802644호가 제시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1802644호 (2017.11.22)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 금 원자로 구성된 금 나노클러스터 촉매 대비 우수한 경제성을 가지면서도 이산화탄소를 일산화탄소로 전환하는 능력이 우수한 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매와 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매에 관한 것이다.
- [0014] [화학식 1]
- [0015] $\text{Au}_{12}\text{M}_{32}(\text{SR})_{30}$
- [0016] (상기 화학식 1에서 SR은 불소기 함유 유기티올계 리간드이며, M은 은(Ag) 또는 구리(Cu)다.)
- [0017] 상기 일 양태에 있어, 상기 화학식 1의 SR에서 R은 탄소수 6 내지 30의 불소기 함유 아릴기, 탄소수 6 내지 40의 불소기 함유 아릴알칸기, 탄소수 6 내지 30의 불소기 함유 헤테로아릴기 및 탄소수 6 내지 40의 헤테로아릴알칸기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 상기 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매를 포함하는 이산화탄소 전환용 기체 확산 전극에 관한 것이다.
- [0019] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 a) 금 전구체, 이종금속 전구체를 포함하는 반응용액을 반응시키는 단계; b) 상기 반응용액에 불소기 함유 유기티올계 리간드 화합물 및 반응 촉매를 첨가하는 단계; 및 c) 상기 불소기 함유 유기티올계 리간드 화합물 및 반응 촉매가 첨가된 반응용액에 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하

는 나노클러스터를 제조하는 단계;를 포함하는, 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[0020] [화학식 1]

[0021] $Au_{12}M_{32}(SR)_{30}$

[0022] (상기 화학식 1에서 SR은 불소기 함유 유기티올계 리간드이며, M은 은(Ag) 또는 구리(Cu)다.)

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매는 금 원자로 구성된 금 나노클러스터 촉매 대비 우수한 경제성을 가지면서도 이산화탄소를 일산화탄소로 전환하는 능력이 우수하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 공지의 촉매 $Au_{25}(SC_6H_{13})_{18}$ 와 실시예 1 및 2에서 각각 제조된 나노클러스터 촉매의 이산화탄소 전환 촉매 활성 특성을 분석한 것으로, 가로축은 환원전극의 전압(V, vs. Ag/AgCl)이며, 세로축은 일산화탄소(CO) 발생 반응으로부터 기인한 전류밀도(mA/cm^2)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매와 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.

[0026] 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.

[0027] 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.

[0028] 이산화탄소를 일산화탄소로 전환하는 전환 능력은 금속 촉매와 일산화탄소 간의 결합 세기에 따라 달라진다. 상세하게, 백금이나 니켈 촉매와 같이 일산화탄소와의 결합력이 너무 강한 경우 촉매의 활성 부위에 흡착된 일산화탄소가 쉽게 떨어지지 않아 전환 능력이 떨어지는 문제점이 있다. 구리 촉매와 같이 일산화탄소와의 결합력이 중간 정도인 경우 촉매의 활성 부위에 흡착된 일산화탄소가 중간체 상태로 존재하여 추가적인 반응이 일어날 수 있으며, 그로 인해 메탄(CH_4), 에틸렌 등 더 환원된 생성물이 발생할 수 있어 좋지 않다.

[0029] 바람직하게는 금 또는 은 촉매와 같이 일산화탄소와의 결합력이 약한 것이 좋으며, 이 경우 이산화탄소가 일산화탄소로 전환된 후 바로 탈착이 진행되어 일산화탄소로의 전환 활성이 높다.

[0030] 현재까지 금(Au) 원자 25개로 이루어진 금 나노클러스터(Au_{25})를 사용한 경우, 수용액 상에서 일산화탄소에 대하여 90% 이상의 패러데이 효율 갖는다는 것이 보고된 바 있으며, 이러한 금 나노클러스터 촉매는 가격이 높아 경제성이 떨어지는 단점이 있다.

[0031] 이에 본 발명자들은 연구를 심화한 결과, 금 원자 12개와 이종금속 원자 32개가 특정 구조로 결합된 나노클러스터가 금 나노클러스터 촉매 대비 가격이 저렴하면서도 이산화탄소 전환 특성이 우수한 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0032] 상세하게, 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매에 관한 것이다.

[0033] [화학식 1]

- [0034] $Au_{12}M_{32}(SR)_{30}$
- [0035] (상기 화학식 1에서 SR은 불소기 함유 유기티올계 리간드이며, M은 은(Ag) 또는 구리(Cu)다.)
- [0036] 이처럼, 금 원자 12개와 은 또는 구리 원자 32개 및 불소기 함유 유기티올계 리간드 30개가 특정 구조로 결합된 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매는 금 원자로 구성된 금 나노클러스터 촉매 대비 우수한 경제성을 가지면서도 이산화탄소를 일산화탄소로 전환하는 능력이 우수하다는 장점이 있다.
- [0037] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1의 SR에서 R은 탄소수 6 내지 30의 불소기 함유 아릴기, 탄소수 6 내지 40의 불소기 함유 아릴알칸기, 탄소수 6 내지 30의 불소기 함유 헤테로아릴기 및 탄소수 6 내지 40의 헤테로아릴알칸기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 이때, 상기 불소기 함유 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 불소기 함유 유기티올계 리간드의 탄소수는 치환기의 탄소수를 포함하지는 않는다. 또한, 상기 알킬기를 포함하는 모든 작용기에 있어 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다.
- [0038] 이처럼, 불소기를 함유하는 방향족 또는 방향족 헤테로고리를 포함하는 리간드가 상기 금 원자 및 은 또는 구리 원자가 특정 원자와 결합함으로써 화학식 1을 만족하는 구조의 나노클러스터를 제공할 수 있으며, 이로부터 이산화탄소 전환 특성이 우수한 이산화탄소 전환용 촉매를 제공할 수 있다.
- [0039] 더욱 구체적인 일 예시로, 상기 불소기 함유 유기티올계 리간드는 플루오로벤젠티올, 디플루오로벤젠티올, 트리플루오로메틸벤젠티올, 4-플루오로-2-메틸벤젠티올 및 5'-플루오로-2'-메틸-(1,1'-비페닐)-4-티올 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 상기 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매를 포함하는 이산화탄소 전환용 기체 확산 전극에 관한 것으로, 촉매를 상기 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매로 사용한 것 외 다른 구성 요소는 당업계에서 통상적으로 사용하는 기체 확산 전극과 동일할 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 a) 금 전구체, 이종금속 전구체를 포함하는 반응용액을 반응시키는 단계; b) 상기 반응용액에 불소기 함유 유기티올계 리간드 화합물 및 반응 촉매를 첨가하는 단계; 및 c) 상기 불소기 함유 유기티올계 리간드 화합물 및 반응 촉매가 첨가된 반응용액에 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 나노클러스터를 제조하는 단계;를 포함하는, 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매의 제조방법에 관한 것이다.
- [0042] [화학식 1]
- [0043] $Au_{12}M_{32}(SR)_{30}$
- [0044] 상기 화학식 1에서 SR은 불소기 함유 유기티올계 리간드이며, M은 은(Ag) 또는 구리(Cu)다. 이때, 화학식 1의 SR은 상기에 기재된 바와 동일한 바, 중복설명은 생략한다.
- [0045] 이와 같은 방법을 통해 화학식 1을 만족하는 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매를 제조함으로써 금 원자 12개와 은 또는 구리 원자 32개 및 불소기 함유 유기티올계 리간드 30개가 특정 구조로 결합된 나노클러스터 촉매를 제조할 수 있으며, 이로부터 금 원자로 구성된 금 나노클러스터 촉매 대비 우수한 경제성을 가지면서도 이산화탄소를 일산화탄소로 전환하는 능력이 우수한 이산화탄소 전환용 촉매를 제공할 수 있다.
- [0046] 이하, 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매 제조방법의 각 단계에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- [0047] 먼저, a) 금 전구체, 이종금속 전구체를 포함하는 반응용액을 반응시키는 단계를 수행할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 금 전구체는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예시로, 트리페닐포스핀금(I)클로라이드($AuPPh_3Cl$), $AuCl_3$, $KAuCl_4$ 및 $Au(OH)_3$ 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는 $AuPPh_3Cl$ 를 사용하는 것이 합성 효율을 향상시킴에 있어 보다 좋다.
- [0049] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 이종금속 전구체는 도핑하고자 하는 금속 원자의 전구체로, 은 전구체 또는 구리

전구체일 수 있으며, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다.

[0050] 구체적일 일 예시로, 상기 이중금속 전구체에 있어, 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 이상일 수 있으며, 바람직하게는 AgNO_3 를 사용하는 것이 합성 효율을 향상시킴에 있어 좋다. 상기 구리 전구체는 CuCl , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 및 CuSO_4 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 를 사용하는 것이 합성 효율을 향상시킴에 있어 보다 좋다.

[0051] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 금 전구체 대비 이중금속 전구체의 첨가량은 이중금속 전구체의 종류에 따라 달라질 수 있다. 이중금속 전구체가 은 전구체인 경우, 상기 금 전구체 : 은 전구체의 몰비는 1 : 1 내지 10일 수 있으며, 보다 좋게는 1 : 1.5 내지 5, 더욱 좋게는 1 : 2.5 내지 3.5일 수 있다. 이와 같은 범위에서 $\text{Au}_{12}\text{Ag}_{32}(\text{SR})_{30}$ 나노클러스터가 잘 합성될 수 있다. 반면, 이중금속 전구체가 구리 전구체인 경우, 상기 금 전구체 : 구리 전구체의 몰비는 1 : 1 내지 10일 수 있으며, 보다 좋게는 1 : 1.2 내지 5, 더욱 좋게는 1 : 1.4 내지 2일 수 있다. 이와 같은 범위에서 $\text{Au}_{12}\text{Cu}_{32}(\text{SR})_{30}$ 나노클러스터가 잘 합성될 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 a)단계의 반응용액은 금 전구체와 이중금속 전구체의 용해 및 반응 용이성의 향상을 위해 용매를 더 포함할 수 있으며, 상기 용매는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다. 구체적일 일 예시로, 상기 용매는 디클로로메탄, 물, 탄소수 1~5의 알코올, 아세토니트릴, 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 아세톤, 테트라히드로푸란(THF) 및 1,4-디옥산 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매일 수 있으며, 바람직하게는 디클로로메탄과 메탄올의 혼합용매를 사용하는 것이 좋다. 디클로로메탄에 메탄올을 혼합하여 사용함으로써 금 전구체 및 이중금속 전구체의 용해도를 향상시킬 수 있으며, 합성 효율을 향상시킬 수 있어 좋다. 이때, 디클로로메탄과 메탄올의 혼합비율은 특별히 한정하지 않으며, 금 전구체 및 이중금속 전구체를 충분히 용해시킬 수 있을 정도로 메탄올을 혼합하는 것이 좋다. 일 구체예로, 디클로로메탄 : 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 금 전구체 1 mmol을 기준으로 500 내지 1000 ml가 첨가될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 다음으로, b) 상기 반응용액에 불소기 함유 유기티올계 리간드 화합물 및 반응 촉매를 첨가하는 단계를 수행할 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 불소기 함유 유기티올계 리간드 화합물은 상기 SR과 비교 시 수소가 떨어지기 전의 화합물인 RSH일 수 있으며, 구체적일 일 예시로, 상기 R은 탄소수 6 내지 30의 불소기 함유 아릴기, 탄소수 6 내지 40의 불소기 함유 아릴알칸기, 탄소수 6 내지 30의 불소기 함유 헤테로아릴기 및 탄소수 6 내지 40의 헤테로아릴알칸기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 이때, 상기 불소기 함유 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 불소기 함유 유기티올계 리간드의 탄소수는 치환기의 탄소수를 포함하지는 않는다. 또한, 상기 알킬기를 포함하는 모든 작용기에 있어 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다.

[0055] 이처럼, 불소기를 함유하는 방향족 또는 방향족 헤테로고리를 포함하는 리간드가 상기 금 원자 및 은 또는 구리 원자가 특정 원자와 결합함으로써 화학식 1을 만족하는 구조의 나노클러스터를 제조할 수 있으며, 이로부터 이산화탄소 전환 특성이 우수한 이산화탄소 전환용 촉매를 제공할 수 있다. 반면, 리간드에 불소기가 미포함되거나, 방향족기 또는 방향족 헤테로고리가 미포함될 시 화학식 1을 만족하는 나노클러스터의 합성이 어려울 수 있으며, 금속 원자의 총 수가 25개인 나노클러스터가 합성될 수 있다.

[0056] 더욱 구체적일 일 예시로, 상기 불소기 함유 유기티올계 리간드 화합물은 플루오로벤젠티올, 디플루오로벤젠티올, 트리플루오로메틸벤젠티올, 4-플루오로-2-메틸벤젠티올 및 5'-플루오로-2'-메틸-(1,1'-비페닐)-4-티올 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 본 발명의 일 예에 있어, 금 전구체 및 불소기 함유 유기티올계 리간드 화합물의 혼합 비율은 당업계에서 통상적으로 혼합하는 비율일 수 있으며, 구체적일 일 예시로, 금 전구체 : 유기티올계 리간드 화합물의 몰비는 1 : 0.1 내지 1, 보다 좋게는 1 : 0.2 내지 0.3, 더욱 좋게는 1 : 0.25일 수 있다. 이와 같은 범위에서 합성 효율이

우수하면서도 반응 불순물을 줄일 수 있어 좋다.

- [0058] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 반응 촉매는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 있으며, 구체적인 일 예로, 반응 촉매는 테트라페닐포스핀 브로마이드(PPh₄Br) 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 아울러, 상기 반응 촉매는 금 전구체 1 mmol을 기준으로 0.1 내지 3 mmol, 보다 좋게는 0.5 내지 2 mmol로 첨가될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 다음으로, c) 상기 불소기 함유 유기티올계 리간드 화합물 및 반응 촉매가 첨가된 반응용액에 환원제를 첨가하여 화학식 1을 만족하는 나노클러스터를 제조하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 환원제는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 있으며, 구체적인 일 예로, 환원제는 NaBH₄ 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 아울러, 상기 환원제는 금 전구체 1 mmol을 기준으로 5 내지 30 mmol이 첨가될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 또한, c)단계의 반응 완료 후 고순도의 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터를 수득하기 위하여 추가적인 정제 과정이 더 수행될 수 있음은 물론이며, 추가적인 정제 과정은 통상적인 방법을 통해 수행될 수 있다.
- [0062] 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.
- [0063] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 환원제는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예로, 환원제는 NaBH₄ 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 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.
- [0065] 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.
- [0066] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 이산화탄소 전환용 나노클러스터 촉매와 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.
- [0067] 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.
- [0068] **[실시예 1] Au₁₂Ag₃₂(SPhCF₃)₃₀**
- [0069] 트리페닐포스핀금(I)클로라이드(AuPPh₃Cl) 10 mg 및 질산은(AgNO₃) 10 mg을 디클로로메탄 15 ml 및 메탄올 3 ml의 혼합용매에 녹인 후, 0℃에서 4-(트리플루오로메틸)벤젠티올(PhCF₃SH) 10 μl과 테트라페닐포스핀 브로마이드(PPh₄Br) 12 mg을 순차적으로 첨가하였다. 20분간 교반 후 NaBH₄ 1 μl(in H₂O, 45 mg/ml) 및 트리에틸아민 50 μl를 신속하게 한 번에 첨가하였다. 이후, 0℃에서 12시간 동안 추가 교반하여 Au₁₂Ag₃₂(SPhCF₃)₃₀을 합성하였다.
- [0070] 반응이 완료되면, 물을 넣어 유기층을 분리하고, 상기 유기층을 물로 씻어 불순물을 제거한 후, Au₁₂Ag₃₂(SPhCF₃)₃₀을 디클로로메탄에 녹이고 헥산(디클로로메탄:헥산의 부피비 1:3)을 첨가하여 4℃ 이하의 저온에서 10일 가량 숙성하여 천천히 재결정하여 고순도의 Au₁₂Ag₃₂(SPhCF₃)₃₀을 수득하였다.
- [0071] **[실시예 2] Au₁₂Cu₃₂(SPhCF₃)₃₀**
- [0072] 질산은(AgNO₃) 대신 과염소산구리(Cu(ClO₄)₂)를 사용한 것 외, 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하여 Au₁₂Cu₃₂(SPhCF₃)₃₀을 합성하였다.

[0073] [결과 분석]

[0074] 이산화탄소 전환 촉매 활성 특성 분석

[0075] 실시예 1, 실시예 2 및 공지의 촉매 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 를 각각 사용하여 이산화탄소 전환용 전극을 제조하였다. 상세하게, 16 μg 의 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 을 16 μl 의 디클로로메탄에 녹인 후 3.4 μl 의 나피온을 추가적으로 투입하고 1분 정도 흔들 분산을 진행하여 나노클러스터 용액을 제조하였다. 다음으로, 제조한 나노클러스터 용액을 1 cm^2 면적의 기체 확산형 미세 공극 탄소전극 (Effects of gas diffusion layer (GDL) and micro porous layer (MPL); GDE)에 용액 증착하여 이산화탄소 전환용 전극을 제조하였다.

[0076] 도 1은 상기의 방법을 통해 제조된 각 이산화탄소 전환용 전극의 촉매 활성 특성을 분석한 것으로, 가로축은 환원전극의 전압(V, vs. Ag/AgCl)이며, 세로축은 일산화탄소(CO) 발생 반응으로부터 기인한 전류밀도(mA/cm^2)이다.

[0077] 도 1에 도시된 바와 같이, 실시예 1 및 2에서 각각 제조된 나노클러스터 촉매가 이산화탄소 활성이 좋다고 알려진 공지의 촉매 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 와 대비 시 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 에 준하는 전류밀도 값을 보이는 것을 확인할 수 있으며, 이로부터 금에 비해 상대적으로 저렴한 이중금속이 다량 포함되도록 나노클러스터의 조성을 조절함으로써 경제성이 우수한 이산화탄소 전환용 촉매를 제공할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0078] 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.

[0079] 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

