



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0007012  
(43) 공개일자 2022년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B01J 23/89</i> (2006.01) <i>B01J 23/52</i> (2006.01) <i>B01J 37/04</i> (2006.01) <i>B01J 37/16</i> (2006.01) <i>C25B 11/04</i> (2021.01) <i>C25B 3/25</i> (2021.01)	(71) 출원인 연세대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(52) CPC특허분류 <i>B01J 23/892</i> (2013.01) <i>B01J 23/52</i> (2013.01)	(72) 발명자 이동일 서울특별시 강서구 우현로 67
(21) 출원번호 10-2021-0087056	최우준 서울특별시 도봉구 해등로25길 41
(22) 출원일자 2021년07월02일 심사청구일자 2021년07월02일	조용성 서울특별시 은평구 백련산로2길
(30) 우선권주장 1020200084523 2020년07월09일 대한민국(KR)	(74) 대리인 특허법인 플러스

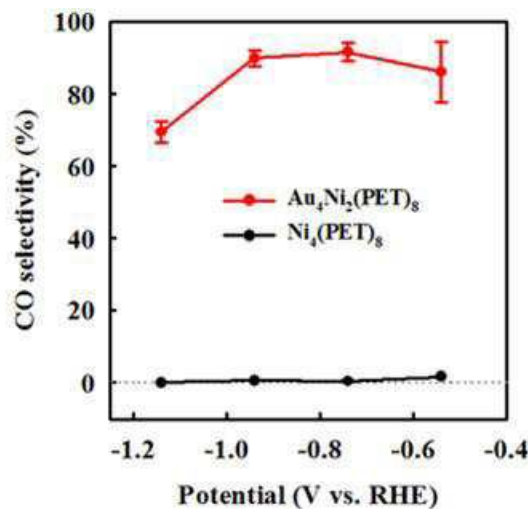
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 금이 도핑된 니켈 나노클러스터, 이의 제조방법 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 특정한 개수의 금 원자, 니켈 원자 및 유기티올계 리간드를 가지며, 상기 금 원자, 니켈 원자 및 유기티올계 리간드가 특정한 구조로 결합된 금이 도핑된 니켈 나노클러스터, 이의 제조방법, 이를 포함하는 이산화탄소 전환용 전극 및 이를 이용하는 이산화탄소의 전환방법을 제공한다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

*B01J 37/04* (2013.01)

*B01J 37/16* (2013.01)

*C25B 11/04* (2022.01)

*C25B 3/25* (2022.01)

---

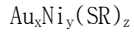
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 1을 만족하는, 금이 도핑된 니켈 나노클러스터.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며; x는 2 또는 4이며, y는 2 내지 4이며, z는 8 또는 10이며, x+y=5 또는 6을 만족한다.)

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 금이 도핑된 니켈 나노클러스터는  $\text{Au}_2\text{Ni}_3(\text{SR})_8$ ,  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{SR})_8$  또는  $\text{Au}_2\text{Ni}_4(\text{SR})_{10}$ 인, 금이 도핑된 니켈 나노클러스터.

#### 청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 유기티올계 리간드는 (C1-C30)알칸티올, (C6-C30)아릴티올, (C3-C30)사이클로알칸티올, (C5-C30)헥테로아릴티올, (C3-C30)헥테로사이클로알칸티올 또는 (C1-C30)아릴(C1-C30)알칸티올에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 금이 도핑된 니켈 나노클러스터.

#### 청구항 4

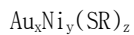
제 1항에 있어서,

상기 금이 도핑된 니켈 나노클러스터는 이산화탄소 전환반응용 촉매인 금이 도핑된 니켈 나노클러스터.

#### 청구항 5

- 용매 존재 하, 니켈 전구체 및 금 전구체를 혼합하여 반응 용액을 제조하는 단계; 및
- 상기 반응 용액에 유기티올계 리간드 화합물 및 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 합성하는 단계;를 포함하는, 금이 도핑된 니켈 나노클러스터의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며; x는 2 또는 4이며, y는 2 내지 4이며, z는 8 또는 10이며, x+y=5 또는 6을 만족한다.)

#### 청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 니켈 전구체는 금 전구체 1몰에 대하여 1.5 내지 2.5몰로 사용되는 금이 도핑된 니켈 나노클러스터의 제조 방법.

#### 청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 니켈 전구체는  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$  및  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상이며,

금 전구체는  $\text{HAuCl}_4$ , 트리페닐포스핀금(I)클로라이드( $\text{AuPPh}_3\text{Cl}$ ),  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{KAuCl}_4$  및  $\text{Au}(\text{OH})_3$  등으로 또는 이들의 수화물인 금이 도핑된 니켈 나노클러스터의 제조방법.

#### 청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 환원제는 트리에틸아민, 올레일아민, 이산화탄소 및 소듐 보로하이드라이드에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 금이 도핑된 니켈 나노클러스터의 제조방법.

#### 청구항 9

제 1항 내지 제4항에서 선택되는 어느 한항에 따른 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 포함하는 이산화탄소 전환 반응용 전극.

#### 청구항 10

제 9항의 이산화탄소 전환반응용 전극을 이용하여 이산화탄소를 포함하는 수용액으로부터 이산화탄소를 환원시키는 단계를 포함하는 이산화탄소의 전환방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 금이 도핑된 니켈 나노클러스터, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것으로, 상세하게는 이산화탄소 전환반응용 촉매로 매우 유용한 금이 도핑된 니켈 나노클러스터, 이의 제조방법, 이를 포함하는 이산화탄소 전환용 전극 및 이를 이용하는 이산화탄소의 전환방법에 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, 산업혁명 이후 인구 증가 및 산업화에 따라 화석 연료의 사용이 늘어나 온실가스 배출량이 증가하고 대기 중의 온실가스 농도가 높아지면서 지구의 평균기온이 상승하는 지구 온난화 현상이 나타나고 있다. 그 결과 2015년 파리 기후변화협약으로 이산화탄소 방출량을 감소시키고자 하는 노력이 진행되고 있다.

[0005] 이중 전기화학적 환원을 통한 이산화탄소 전환 기술은 전기 에너지를 투입하여 전극 사이에 전위차를 발생시켜 전자의 이동을 통해 이산화탄소를 유용한 탄소화합물로 환원시키는 기술로서, 상온 및 상압 조건에서도 이산화탄소 환원 반응을 수행할 수 있고, 반응에 필요한 원료는 물과 이산화탄소뿐이므로 전해질을 재활용함으로써 화학물질을 배출시키지 않으며, 더욱이 공정이 간단한 장점을 가지고 있다.

[0006] 그러나 상기 전기화학적 기술의 경우, 전극 촉매의 종류, 전해질의 성질, pH, 온도, 압력 등의 반응 조건에 영향을 많이 받음에 따라, 이산화탄소를 환원하여 유용한 탄소화합물로 전환하기 위해서는 특히 전극 촉매의 종류와 사용되는 전해질에 대한 연구가 필요하다.

[0007] 현재 전극 촉매로 금 촉매가 주로 사용되고 있으나, 가격이 높고 매장량이 한정되어 있어 이를 대체할 수 있는 촉매가 필요한 실정이다.

[0008] 또한, 종래 이산화탄소 전기화학적 환원 기술의 경우, 수용성 전해액에서 이산화탄소 환원 반응이 이루어짐에 따라, 이산화탄소의 용해도가 낮고 상기 수용액으로부터 발생하는 수소와 이산화탄소의 환원 전위 영역이 비슷

함에 따라 이산화탄소 환원에 대한 선택성이 낮은 문제점을 가진다.

[0009] 따라서 경쟁 반응인 수소발생반응을 억제하고 이산화탄소의 환원반응에 대한 선택성이 우수한 촉매의 개발이 요구된다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제0-2018-0046460호 (2018.05.09)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 안정성이 우수하며 가격이 저렴한 동시에 이산화탄소 전환반응 선택성이 놀랍도록 향상된 금이 도핑된 니켈 나노클러스터 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은 본 발명의 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 포함하는 이산화탄소 전환용 전극 및 이를 이용하는 이산화탄소의 전환방법을 제공한다.

### 과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 이산화탄소 전환반응에 우수한 선택성을 가지는 촉매로 사용될 수 있는 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 제공하는 것으로, 본 발명의 금이 도핑된 니켈 나노클러스터는 하기 화학식 1을 만족한다.

[0014] [화학식 1]

[0015]  $Au_xNi_y(SR)_z$

[0016] (상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며; x는 2 또는 4이며, y는 2 내지 4이며, z는 8 또는 10이며, x+y=5 또는 6을 만족한다.)

[0017] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 금이 도핑된 니켈 나노클러스터는  $Au_2Ni_3(SR)_8$ ,  $Au_4Ni_2(SR)_8$  또는  $Au_2Ni_4(SR)_{10}$  일 수 있으며, 상기 화학식 1에서 유기티올계 리간드는 (C1-C30)알칸티올, (C6-C30)아릴티올, (C3-C30)사이클로알칸티올, (C5-C30)헤테로아릴티올, (C3-C30)헤테로사이클로알칸티올 또는 (C1-C30)아릴(C1-C30)알칸티올에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0018] 본 발명의 금이 도핑된 니켈 나노클러스터는 이산화탄소 전환반응용 촉매일 수 있다.

[0019] 또한 본 발명은 본 발명의 금이 도핑된 니켈 나노클러스터의 제조방법을 제공하는 것으로, 본 발명의 금이 도핑된 니켈 나노클러스터의 제조방법은,

[0020] a) 용매 존재 하, 니켈 전구체 및 금 전구체를 혼합하여 반응 용액을 제조하는 단계; 및

[0021] b) 상기 반응 용액에 유기티올계 리간드 화합물 및 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 합성하는 단계;를 포함한다.

[0022] [화학식 1]

[0023]  $Au_xNi_y(SR)_z$

[0024] (상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며; x는 2 또는 4이며, y는 2 내지 4이며, z는 8 또는 10이며, x+y=5 또는 6을 만족한다.)

[0025] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 니켈 전구체는 금 전구체 1몰에 대하여 1.5 내지 2.5몰로 사용될 수 있다.

[0026] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 니켈 전구체는  $Ni(NO_3)_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $NiSO_4$  및  $Ni(C_5H_7O_2)_2$ 에서 선택되는 하나

또는 둘 이상일 수 있으며, 금 전구체는  $\text{HAuCl}_4$ , 트리페닐포스핀금(I)클로라이드( $\text{AuPPh}_3\text{Cl}$ ),  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{KAuCl}_4$ ,  $\text{Au}(\text{OH})_3$  및 이들의 수화물에서 선택되는 하나 또는 둘일 수 있으며, 환원제는 트리에틸아민, 올레일아민, 일산화탄소 및 소듐 보로하이드라이드에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0027] 또한 본 발명은 본 발명의 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 포함하는 이산화탄소 전환반응용 전극을 제공한다.

[0028] 또한 본 발명은 본 발명의 이산화탄소 전환반응용 전극을 이용하여 이산화탄소를 포함하는 수용액에서 이산화탄소를 환원시키는 단계를 포함하는 이산화탄소의 전환방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0029] 본 발명의 금이 도핑된 니켈 나노클러스터는 특정한 개수의 원자 및 유기티올계 리간드, 구체적으로 금 원자 2개, 니켈 원자 4개 및 유기티올계 리간드 8개, 금 원자 4개, 니켈 원자 4개 및 유기티올계 리간드 8개 또는 금 원자 2개, 니켈 원자 3개 및 유기티올계 리간드 10개가 특정 구조로 결합됨으로써 이산화탄소의 전환 반응에 대한 활성이 모든 산도의 용액에서 우수할 뿐만 아니라, 종래의 금(Au)계열 촉매 대비 우수한 안정성을 가지며, 가격이 저렴하면서도 균일성이 우수하여 알칼리 수전해용 촉매로 매우 유용하다.

[0030] 또한, 본 발명에 따른 금이 도핑된 니켈 나노클러스터의 제조방법은 니켈 전구체 및 금 전구체의 몰농도를 조절하여 특정한 갯수의 금 원자, 니켈 원자 및 유기티올계 리간드가 특정 구조로 결합된 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 효과적으로 합성할 수 있다.

[0031] 본 발명은 이를 통해 상기의 효과를 가진 이산화탄소 전환반응용 촉매로 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 제공할 수 있다는 장점이 있다.

[0032] 또한 본 발명의 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 포함하는 이산화탄소 전환반응용 전극은 이산화탄소를 포함하는 수용액에서 높은 선택성으로 이산화탄소를 일산화탄소로 전환시킬 수 있다.

[0033] 따라서 본 발명의 이산화탄소 전환반응용 전극 이산화탄소를 포함하는 수용액에서 높은 선택성 및 전환율로 이산화탄소를 효과적으로 전환시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ ,  $\text{Au}_2\text{Ni}_3(\text{PET})_8$ , 및  $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$  나노클러스터의 전기분무 이온화 질량 분석 자료이다.

도 2는 본 발명의 실시예에서 제조된  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$  나노클러스터의 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 통해 성분을 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3 및 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ ,  $\text{Au}_2\text{Ni}_4(\text{PET})_{10}$ ,  $\text{Au}_2\text{Ni}_3(\text{PET})_8$ ,  $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$  및  $\text{Ni}_5(\text{PET})_{10}$  나노클러스터의 자외선-가시광선-근적외선 흡수 스펙트럼이다.

도 5는  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$  및  $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$  나노클러스터 전극의 촉매 활성에 대한 선형 주사 전위법 분석 자료이다.

도 6은  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ ( $\text{Au}_4\text{Ni}_2$ 로 표시),  $\text{Au}_2\text{Ni}_4(\text{PET})_{10}$ ( $\text{Au}_2\text{Ni}_4$ 로 표시) 및  $\text{Au}_2\text{Ni}_3(\text{PET})_8$ ( $\text{Au}_2\text{Ni}_3$ 로 표시) 나노클러스터 전극의 촉매 활성에 대한 선형 주사 전위법 분석 자료이다.

도 7은  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ ( $\text{Au}_4\text{Ni}_2$ 로 표시),  $\text{Au}_2\text{Ni}_4(\text{PET})_{10}$ ( $\text{Au}_2\text{Ni}_4$ 로 표시) 및  $\text{Au}_2\text{Ni}_3(\text{PET})_8$ ( $\text{Au}_2\text{Ni}_3$ 로 표시) 나노클러스터 전극의 이산화탄소 선택성을 나타낸 그래프이다.

도 8은  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_{10}$  및  $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$  나노클러스터 전극의 이산화탄소 선택성을 그래프이다.

도 9는  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$  및  $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$  나노클러스터 전극의 패러데이 효율성을 나타낸 그래프이다.

도 10은 용액의 산도에 따른  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$  나노클러스터 전극의 용액의 산도에 따른 촉매 활성에 대한 정전압 실험 분석 자료이다.

도 11은 정전압 전기분해 전후의  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ 의 변화를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 금이 도핑된 니켈 나노클러스터의 제조방법, 이의 제조방법, 이를 포함하는 이산화탄소 전환반응용 전극 및 이를 이용하는 이산화탄소의 전환방법에 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.
- [0036] 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.
- [0037] 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.
- [0039] 전기화학적 환원을 통한 이산화탄소 전환 기술은 하기 반응식에서와 같이 진행되며, 수용성 전해액에서 이산화탄소 환원 반응이 이루어진다. 상기 수용액으로부터 발생하는 수소와 이산화탄소의 환원 전위 영역이 비슷함에 따라 이산화탄소 환원에 대한 선택성이 낮은 문제점을 가진다.
- [0040] [반응식]
- $$\begin{array}{ll} \text{CO}_2 + e^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{COOH}^* + \text{OH}^- & 120\text{mV dec}^{-1} \\ \text{COOH}^* + e^- \rightarrow \text{CO}^* + \text{OH}^- & 40\text{mV dec}^{-1} \\ \text{CO}^* \rightarrow \text{CO} & 30\text{mV dec}^{-1} \end{array}$$
- [0041]
- [0042] 뿐만 아니라 전극 촉매로 금 촉매가 주로 사용되고 있으나, 가격이 높고 매장량이 한정되어 있어 이를 대체할 수 있는 촉매가 필요한 실정이다.
- [0043] 이에 따라 본 발명자들은 연구를 심화한 결과, 금이 도핑된 니켈 나노클러스터가 가격이 저렴하면서도 균일성이 우수하며, 이산화탄소 환원에 대한 선택성이 매우 우수한 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0044] 상세하게, 본 발명은 하기 화학식 1을 만족하는 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 제공한다.
- [0045] [화학식 1]
- [0046]  $\text{Au}_x\text{Ni}_y(\text{SR})_z$
- [0047] (상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며; x는 2 또는 4이며, y는 2 내지 4이며, z는 8 또는 10이며,  $x+y=5$  또는 6을 만족한다.)
- [0048] 본 발명의 금이 도핑된 니켈 나노클러스터는 상기 화학식 1을 만족하는 특정한 개수의 금 원자, 니켈 원자 및 유기티올계 리간드를 가지며, 특정 구조로 결합됨으로써 종래의 금속 촉매 대비 안정성 및 균일성이 우수하고, 매우 경제적이다.
- [0049] 나아가 본 발명의 금이 도핑된 니켈 나노클러스터는 이산화탄소 전환반응에 있어서 선택성이 놀랍도록 우수하여 이산화탄소 전환반응 촉매로 매우 유용하다.
- [0050] 바람직하게 본 발명의 금이 도핑된 니켈 나노클러스터는  $\text{Au}_2\text{Ni}_3(\text{SR})_8$ ,  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{SR})_8$  또는  $\text{Au}_2\text{Ni}_4(\text{SR})_{10}$ 일 수 있다.
- [0051] 즉, 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 금이 도핑된 니켈 나노클러스터는 금 원자 2개, 니켈원자 3개 또는 금 원자 4개 니켈원자 2개가 유기티올계 리간드 8개와 특정한 구조로 결합하거나, 금 원자 2개와 니켈원자 4개가 유기티올계 리간드 10개와 특정한 구조로 결합함으로써 이산화탄소 전환반응에 있어서 놀랍도록 향상된 선택성을 가진다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 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 헤테로

사이클로알칸티올 또는 탄소수 6 내지 30아릴알칸티올에서 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.

[0053] 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.

[0054] 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 또는 3-페닐프로필티올일 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0055] 또한, 본 발명은 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1을 만족하는 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 촉매로 포함하는 이산화탄소 전환반응용 전극에 관한 것으로, 상기 이산화탄소 전환반응용 전극은 이산화탄소 환원반응을 위한 전극으로 활용될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 이산화탄소 전환반응용 전극은 촉매로 상기 화학식 1을 만족하는 금이 도핑된 니켈 나노클러스터, 도전재 및 고분자 바인더 등을 포함할 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 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.

[0057] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 고분자 바인더는 이산화탄소 전환반응용 촉매인 금이 도핑된 니켈 나노클러스터와 도전재의 견고한 고정을 위해 사용되는 것으로, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 등일 수 있다. 고분자 바인더의 첨가량은 이산화탄소 전환반응용 금이 도핑된 니켈 나노클러스터와 도전재가 견고하게 고정될 정도라면 특별히 그 함량을 한정하지 않는다.

[0058] 또한 본 발명은 본 발명의 이산화탄소 전환반응용 전극을 이용하여 이산화탄소를 포함하는 수용액에서 이산화탄소를 환원시키는 단계를 포함하는 이산화탄소의 전환방법을 제공한다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소의 전환방법은 이산화탄소의 전환반응에 높은 활성을 가지는 본 발명의 이산화탄소 전환반응용 전극을 사용함으로써 이산화탄소는 환원되어 우수한 선택성으로 일산화탄소가 발생된다.

[0060] 따라서 본 발명의 이산화탄소 전환반응용 전극은 온실효과에 영향을 미치는 이산화탄소를 유용한 가스인 일산화탄소로 효과적으로 전환시킬 수 있다.

[0061] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 a) 용매존재 하, 니켈 전구체 및 금 전구체를 혼합하여 반응 용액을 제조하는 단계; 및 b) 상기 반응 용액에 유기티올계 리간드 화합물 및 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 합성하는 단계;를 포함하는, 금이 도핑된 니켈 나노클러스터의 제조방법에 관한 것이다.

[0062] [화학식 1]

[0063]  $Au_xNi_y(SR)_z$

[0064] (상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며; x는 2 또는 4이며, y는 2 내지 4이며, z는 8 또는 10이며, x+y=5 또는 6을 만족한다.)

[0065] 이와 같은 방법을 통해 화학식 1을 만족하는 이산화탄소 전환반응용 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 제조함으로써 이산화탄소 전환반응에 대한 활성이 모든 산도의 용액에서 우수할 뿐만 아니라, 종래의 촉매 대비 가격이 저렴하면서도 균일성이 우수하여 이산화탄소 전환반응용 촉매로 유용하게 사용될 수 있다.

- [0066] 보다 바람직하게, 본 발명의 일 실시예에 따른 금이 도핑된 니켈 나노클러스터의 제조방법은 니켈 전구체 및 금 전구체의 몰농도 조절, 첨가되는 환원제의 첨가 시간 조절 및 특정 용매의 사용을 통해 특정한 개수의 금 원자, 니켈 원자 및 유기티올계 리간드가 특정 구조로 결합된 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 효과적으로 합성할 수 있으며, 이를 통해 상기의 효과를 가진 이산화탄소 전환반응용 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 제공할 수 있다는 장점이 있다.
- [0067] 이하, 화학식 1을 만족하는 이산화탄소 전환반응용 금이 도핑된 니켈 나노클러스터 촉매의 제조방법의 각 단계에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- [0068] 먼저, a) 용매 존재 하, 니켈 전구체 및 금 전구체를 반응시켜 반응 용액을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0069] 전술한 바와 같이, 이때 니켈 전구체와 금 전구체의 몰 농도 비를 적절하게 조절하여 주는 것이 매우 중요하다. 바람직할 일례로, 상기 니켈 전구체와 금 전구체의 몰 농도비는 금 전구체 1몰에 대하여 니켈 전구체는 1.5 내지 2.5몰로 사용될 수 있으며, 보다 좋게는 1.8 내지 2.3일 수 있으며, 더욱 좋기로는 1.9 내지 2.2 몰일 수 있다. 이와 같은 범위에서 화학식 1을 만족하는 금이 도핑된 니켈 나노클러스터의 합성이 가능할 수 있다.
- [0070] 한편, 본 발명의 일례에 있어, 상기 니켈 전구체는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예시로,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiSO}_4$  및  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 를 사용하는 것이 합성 효율을 향상시킴에 있어 보다 좋다.
- [0071] 금 전구체 또한 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 구체적인 일 예시로,  $\text{HAuCl}_4$ , 트리페닐포스핀금(I)클로라이드( $\text{AuPPh}_3\text{Cl}$ ),  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{KAuCl}_4$ ,  $\text{Au}(\text{OH})_3$  및 이들의 수화물에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는  $\text{HAuCl}_4$ 이 사용될 수 있다.
- [0072] 아울러, 전술한 바와 같이, 사용되는 용매를 적절하게 선택하는 것 역시 매우 중요할 수 있다. 바람직한 일례로, 극성 비양자성 용매(polar aprotic solvent)일 수 있으며, 보다 구체적인 일 예시로, 디메틸포름아미드(DMF), 아세토니트릴 및 디메틸설폭사이드(DMSO)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0073] 다음으로, b) 상기 반응 용액에 유기티올계 리간드 화합물 및 환원제를 첨가하여 화학식 1을 만족하는 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 합성하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0074] 이때, 유기티올계 리간드 화합물을 첨가한 후 환원제를 신속하게 첨가하는 것이 좋다. 즉 유기티올계 리간드 화합물을 상기 반응용액에 일정하게 첨가한 후 환원제는 한번에 첨가하는 것이 좋다. 구체적으로 유기티올계 리간드 화합물은 2분 내지 5분동안 일정하게 첨가한 후 10 내지 20분동안 교반시킨 후 환원제를 신속하게 첨가한다. 이는 부반응을 줄여 반응효율을 높일 수 있다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따른, 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 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.
- [0076] 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.
- [0077] 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.

- [0078] 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.
- [0079] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 환원제는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일례로 트리에틸아민, 올레일아민, 일산화탄소 및 소듐 보로하이드라이드에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게 트리에틸아민 및 소듐보로하이드라이드에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0080] 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.
- [0081] 또한, b)단계의 반응 완료 후 고순도의 금이 도핑된 니켈 나노클러스터를 수득하기 위하여 추가적인 정제 과정이 더 수행될 수 있음은 물론이며, 추가적인 정제 과정은 통상적인 방법을 통해 수행될 수 있다.
- [0082] 또한 본 발명의 이산화탄소 전환반응용 금이 도핑된 니켈 나노클러스터는 이산화탄소의 전환 반응에 매우 높은 선택성을 가진다.
- [0084] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 이산화탄소 전환반응용 촉매로 매우 유용한 금이 도핑된 니켈 나노클러스터, 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.
- [0085] 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.
- [0087] [실시예 1] 금이 도핑된 니켈 나노클러스터의 합성
- [0088]  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  0.42 mmol 및  $\text{HAuCl}_4$  0.21 mmol을 6mL의 아세토나이트릴(MeCN)에 녹인 후 20분 간 교반시켰다.
- [0089] 이후, 1.40 mmol의 2-페닐에탄티올( $\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$ )을 2분동안 첨가한 후 15분동안 교반시키고 여기에 3.6 mmol의 트리에틸아민( $\text{NEt}_3$ )을 첨가하였다. 3시간 동안 추가 교반시켜 반응을 완료하였다.
- [0090] 반응이 완료되면, 순수 및 메탄올로 반응혼합물을 세척하여 불순물을 제거한 후, 여과하고 plate TLC(다이클로로메탄:n-헥산)로 분리한 후 다이클로메탄 및 메탄올로 재결정하여 고순도의 금이 도핑된 니켈 나노클러스터인  $\text{Au}_2\text{Ni}_4(\text{PET}=2\text{-페닐에탄티올})_{10}$ ,  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$  및  $\text{Au}_2\text{Ni}_3(\text{PET})_8$ 을 각각 수득하였다.
- [0092] [비교예 1]  $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 의 합성
- [0093] 실시예 1에서 금 전구체를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 고순도의  $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 을 수득하였다.
- [0095] [실시예 2]
- [0096] 아세톤 40  $\mu\text{L}$ 에 실시예 1에서 제조된  $\text{Au}_2\text{Ni}_4(\text{PET})_{10}$ ,  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$  및  $\text{Au}_2\text{Ni}_3(\text{PET})_8$  나노클러스터 각각 23  $\mu\text{g}$ 을 다이클로로메탄(DCM)에 녹여 첨가 후 1분 정도 초음파 분산을 진행하여 나노클러스터 복합 분산액을 제조하였다.
- [0097] 다음으로, 상기 제조한 나노클러스터 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 나노클러스터 복합 필름인

$\text{Au}_2\text{Ni}_4(\text{PET})_{10}$ ( $\text{Au}_2\text{Ni}_4$ 로 표시),  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ ( $\text{Au}_4\text{Ni}_2$ 로 표시) 및  $\text{Au}_2\text{Ni}_3(\text{PET})_8$ ( $\text{Au}_4\text{Ni}_2$ 로 표시)을 제조하였다.

[0099] [비교예 2]

[0100] 실시예 2에서 실시예 1에서 제조된 금이 도핑된 니켈 나노클러스터 대신에 비교예 1에서 제조된  $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 진행하여 제조하였다.

[0102] [결과 분석]

[0103] 1) 합성 확인

[0104] 도 1은  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ ,  $\text{Au}_2\text{Ni}_4(\text{PET})_{10}$ ,  $\text{Au}_2\text{Ni}_3(\text{PET})_8$ , 및  $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 의 전기분무 이온화 질량 분석 자료를 나타낸 것으로 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ ,  $\text{Au}_2\text{Ni}_4(\text{PET})_{10}$ ,  $\text{Au}_2\text{Ni}_3(\text{PET})_8$ , 및  $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$  나노클러스터가 단일 조성 및 고순도로 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.

[0105] 도 2에 본 발명의 실시예에서 제조된  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ 의 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 통해 성분을 분석한 결과를 나타내었다.

[0106] 도 2에서 시사하는 바와 같이  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ 의 Ni은  $\text{Ni}^{2+}$  상태로, Au는  $\text{Au}^+$  상태로 존재하는 것을 확인하였고, 각각 원소들의 조성이 Ni : Au : S = 2 : 4.4 : 8.2로  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ 의 조성과 일치하는 것을 확인하였다.

[0107] 2) UV-IR 흡수 스펙트럼

[0108] 도 3 및 도 4는  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ ,  $\text{Au}_2\text{Ni}_4(\text{PET})_{10}$ ,  $\text{Au}_2\text{Ni}_3(\text{PET})_8$ , 및  $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$  나노클러스터의 자외선-가시광선-근적외선 흡수 스펙트럼 측정 결과를 나타내었다. 도 2의 UV-Vis 흡수 그래프에서,  $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 과는 다른  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ 와  $\text{Au}_2\text{Ni}_3(\text{PET})_8$ 의 새로운 피크를 관찰할 수 있었으며, 도 3의 UV-Vis 흡수 그래프에서  $\text{Ni}_5(\text{PET})_{10}$ 에 비해  $\text{Au}_2\text{Ni}_4(\text{PET})_{10}$ 가 낮은 에너지 쪽으로 움직인 것을 확인할 수 있었다.

[0109] 3) 금이 도핑된 니켈 나노클러스터 촉매 활성 확인

[0110] 도 5는  $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$  나노클러스터 전극의 촉매 활성에 대한 선형 주사 전위법 분석 자료이다.

[0111] 도 5에서 시사하는 바와 같이 본 발명의 실시예에서 제조된  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$  나노클러스터 전극이 비교예 1에서 제조된  $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 와 대비하여 전압이 앞당겨진 것으로 이산화탄소 전환반응이 보다 빨리 일어남을 알 수 있다.

[0112] 도 6은  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ ( $\text{Au}_4\text{Ni}_2$ 로 표시),  $\text{Au}_2\text{Ni}_4(\text{PET})_{10}$ ( $\text{Au}_2\text{Ni}_4$ 로 표시) 및  $\text{Au}_2\text{Ni}_3(\text{PET})_8$ ( $\text{Au}_2\text{Ni}_3$ 로 표시) 나노클러스터 전극의 촉매 활성에 대한 선형 주사 전위법 분석 자료이다. 도 6에서 보이는 바와 같이  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ 가 가장 큰 전류값을 가져 이산화탄소가 가장 많이 전환되었음을 알 수 있다.

[0113] 도 7에  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ ( $\text{Au}_4\text{Ni}_2$ 로 표시),  $\text{Au}_2\text{Ni}_4(\text{PET})_{10}$ ( $\text{Au}_2\text{Ni}_4$ 로 표시) 및  $\text{Au}_2\text{Ni}_3(\text{PET})_8$ ( $\text{Au}_2\text{Ni}_3$ 로 표시) 나노클러스터 전극의 선택성을 그래프로 나타내었다.

[0114] 도 7의 그래프를 살펴보면 Reversible Hydrogen Electrode(RHE) 기준으로 -0.74V에서 금이 도핑된 니켈 나노클러스터 중  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ 가 가장 높은 반응 선택성을 보여줌을 알 수 있다.

[0115] 도 8에  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$  및  $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$  나노클러스터 전극의 선택성을 그래프로 나타내었으며, 도 9에 패러데이 효율성 그래프를 나타내었다. 도 8 및 도 9의 그래프로부터  $\text{Ni}_4(\text{PET})_8$ 의 경우 일산화탄소가 거의 나오지 않고 대부분이 수소 발생인 반면에 본 발명의 실시예  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$  클러스터 경우는 일산화탄소가 90% 이상 발생되어 본 발명의 실시예  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$  클러스터가 높은 선택성을 갖는 것을 알 수 있다.

[0116] 도 10은 용액의 산도에 따른  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$  나노클러스터의 촉매 활성을 분석한 자료로, 도 10에 도시된 바와 같

이,  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$  나노클러스터가 모든 산도의 용액에서 일정한 전류값을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

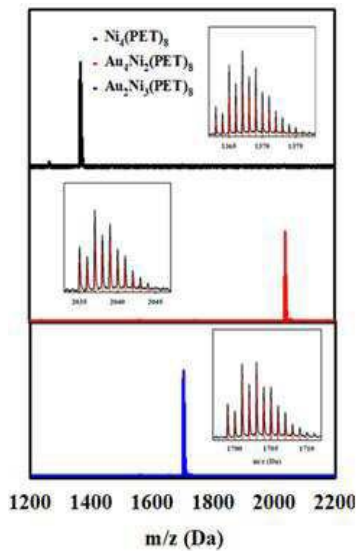
[0117] 도 11은  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$ 의 안정성을 확인하기 위해 정전압 전기분해를 진행하였고, 25시간 동안 전류가 유지되고 일산화탄소의 선택성이 90% 이상으로 유지되는 것을 확인하였다. 투과전자현미경으로 정전압 전기분해 전 후의  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$  촉매의 변화를 확인했을 때, 변화없이 잘 유지되고 있음을 확인하였으며, 이로써 본 발명의  $\text{Au}_4\text{Ni}_2(\text{PET})_8$  나노클러스터가 이산화탄소 전환반응 촉매로 매우 유용함을 알 수 있다.

[0119] 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.

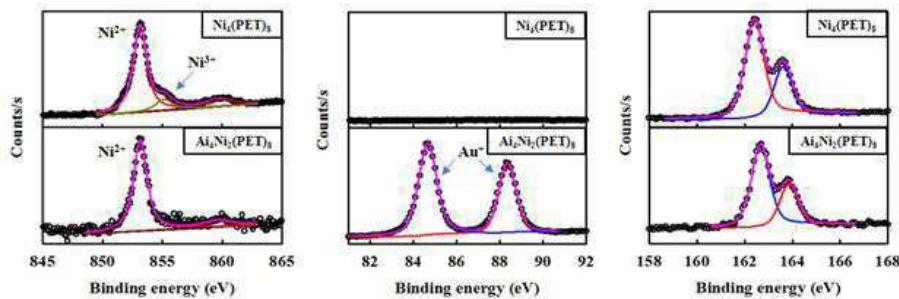
[0120] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

## 도면

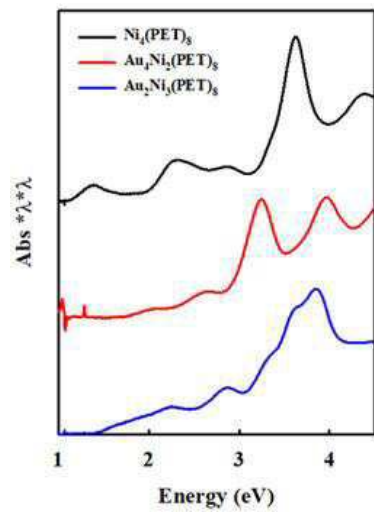
### 도면1



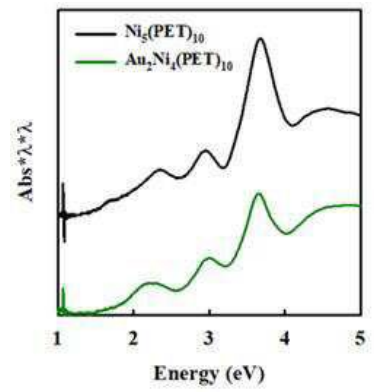
### 도면2



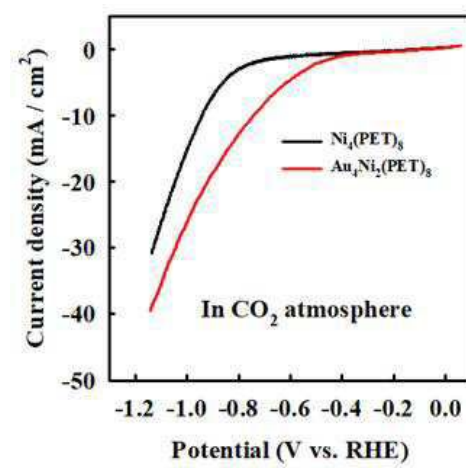
도면3



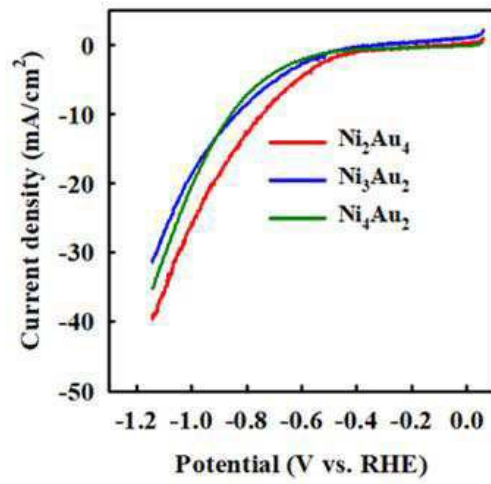
도면4



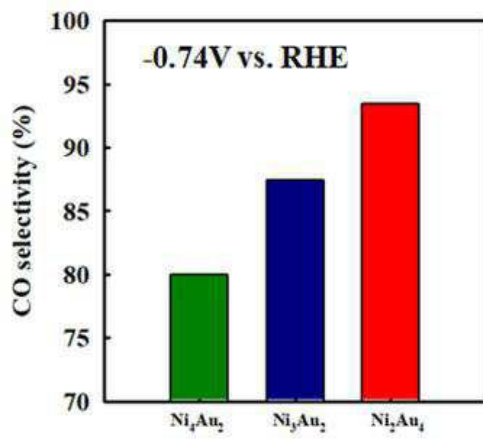
도면5



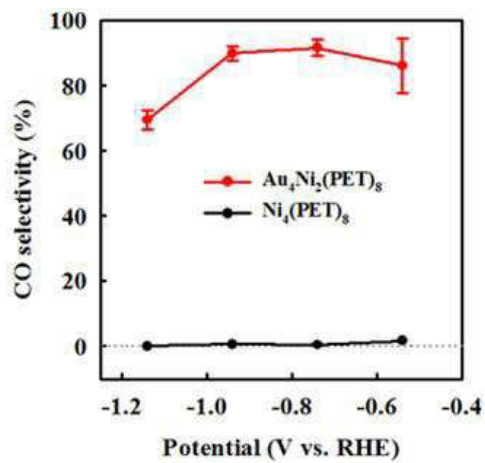
도면6



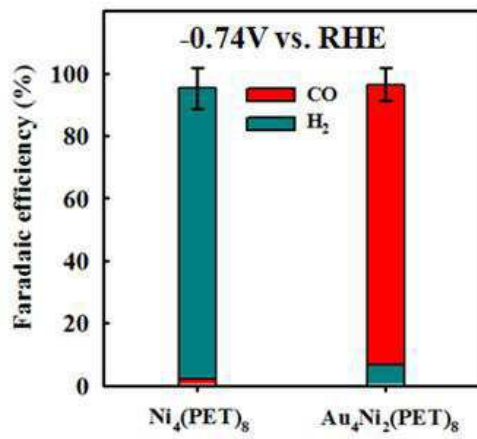
도면7



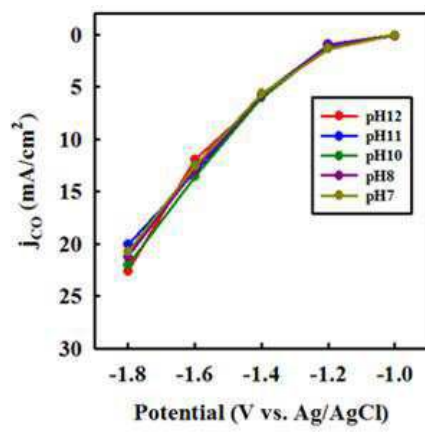
도면8



도면9



도면10



도면11

