



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월16일

(11) 등록번호 10-2374679

(24) 등록일자 2022년03월10일

- (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
- (65) 공개번호 10-2020-0125496
- (43) 공개일자 2020년11월04일
- (30) 우선권주장
 1020190049033 2019년04월26일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
 Jianwei Ji 외, Nanoscale, 2014, 6, 9185-9191
 (2014.04.22.)
 Khurram S. Joya 외, Nanoscale, 2016, 8,
 9695-9703 (2016.04.08.)
 Changho Yoo 외, Acc. Chem. Res., 2018, 51,
 1144-1152 (2018.04.10.)

- (73) 특허권자
 연세대학교 산학협력단
 서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
- (72) 발명자
 이동일
 서울특별시 강서구 우현로 67
 광규주
 서울특별시 마포구 마포대로11길 84
 최우준
 서울특별시 도봉구 해동로25길 41
- (74) 대리인
 특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 7 항

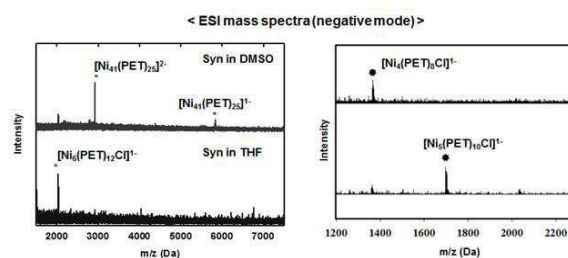
심사관 : 서대중

(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

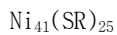
명세서

청구범위

청구항 1

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

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 SR은 (C6-C12)아릴(C1-C10)알킬티올이다.)

청구항 2

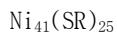
삭제

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 (C6-C12)아릴(C1-C10)알킬티올이다.)

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 니켈 전구체의 물농도는 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

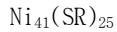
제 6항에 있어서,

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 (C6-C12)아릴(C1-C10)알킬티올이다.)

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 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, 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 물농도는 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 물농도 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 IrO₂-니켈폼 복합 필름의 산소 발생 반응성 확인 자료이다.

도 8은 상용촉매인 니켈폼과 Ni₄₁(PET)₂₅의 OER 촉매 활성을 분석한 것으로, 도 6의 a 및 b는 니켈폼, c 및 d는 Ni₄₁(PET)₂₅에 대한 결과이다.

도 9는 용액의 산도에 따른 Ni₄₁(PET)₂₅와 Ni₆(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 PtAu₂₄, Ni₄₁(PET)₂₅ 및 Ni₆(PET)₁₂ 나노클러스터의 정전압 전기분해 분석 결과로, 가로축은 전압(V vs. RHE)이고, 세로축은 촉매 전환 속도(TOF, turnover frequency)이다.

도 11은 Ni₄₁(PET)₂₅ 나노클러스터의 OER 및 HER 이중기능성 수전해 촉매 반응성을 도시한 것으로, 용액의 산도에 따른 과전압 분석 자료이다.

도 12는 Ni₄₁(PET)₂₅ 나노클러스터의 OER 및 HER 이중기능성 수전해 촉매 반응성을 도시한 것으로, 시작전압(V vs. RHE)-전류밀도(mA/cm²) 분석 자료이다.

도 13은 아르곤(Ar) 또는 이산화탄소(CO₂) 환경 하에서 Ni₄₁(PET)₂₅ 나노클러스터의 이산화탄소 전환 촉매 활성도를 선형 주사 전위법을 통해 확인한 것이다.

도 14는 Ni₄₁(PET)₂₅ 나노클러스터의 정전압 전기분해법을 활용한 패러데이 효율(왼쪽, [%])과 전류밀도(mA/cm²)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 이중기능성 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, 종게는 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 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 산소 및 수소

발생 반응용 니켈 나노클러스터 이중기능성 촉매와 도전재가 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. 바람직한 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 $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는 NiCl_2 를 사용하는 것이 합성 효율을 향상시킴에 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 사용하는 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 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.

[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 일

반적으로 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°C 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 테트라히드로푸란(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 테트라히드로푸란(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 a는 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 개시전압을 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

[0143]

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

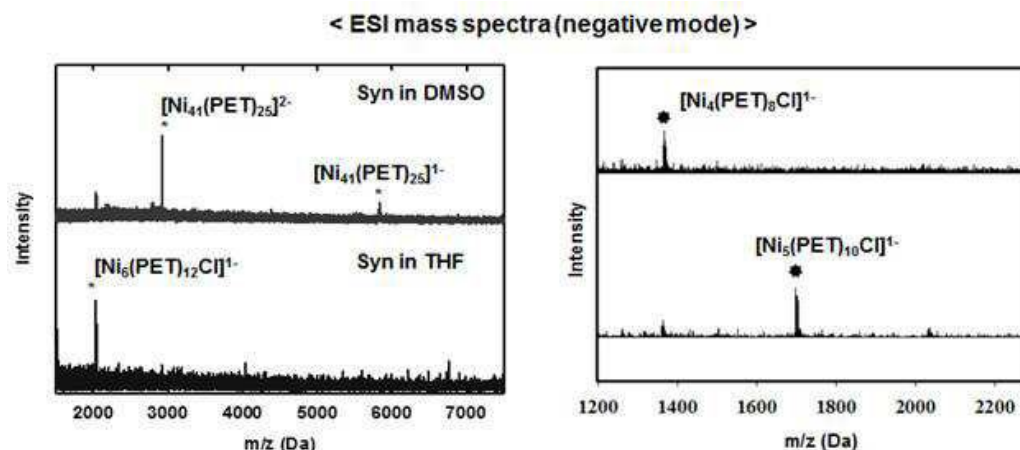
[0150] 한편, 도 13 및 14는 $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 나노클러스터의 이산화탄소 전환 반응성을 실험한 것으로, 도 11은 아르곤(Ar) 또는 이산화탄소(CO_2) 환경 하에서의 이산화탄소 전환 촉매 활성도를 선형 주사 전위법을 통해 확인한 것이며, 도 12는 정전압 전기분해법을 활용한 패러데이 효율(왼쪽, [%])과 전류밀도(mA/cm^2)를 분석한 자료로, $\text{Ni}_{41}(\text{PET})_{25}$ 나노클러스터가 OER과 HER뿐만 아니라 이산화탄소 전환 반응에서도 촉매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

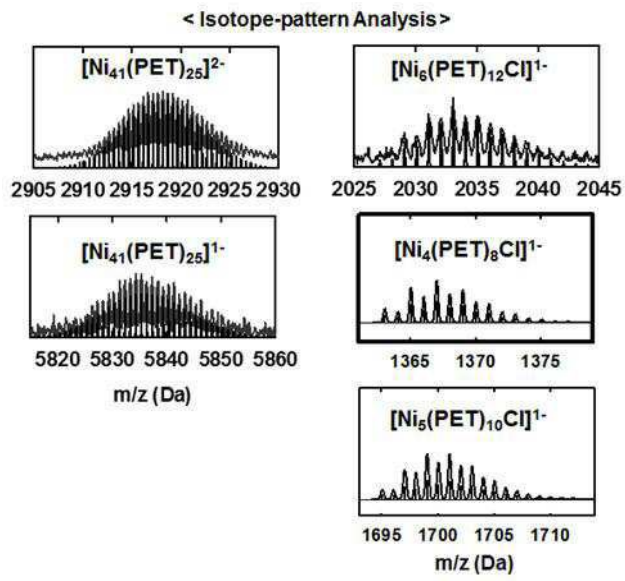
[0153] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

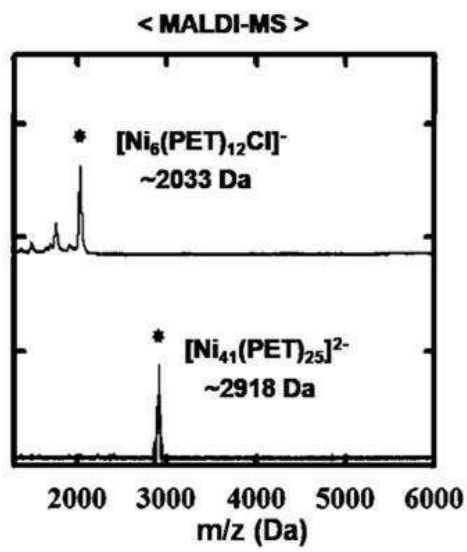
도면1



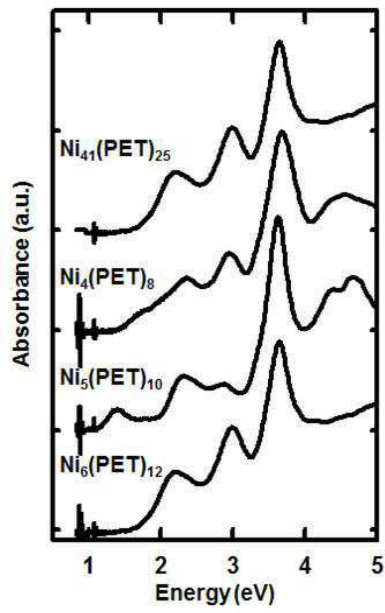
도면2



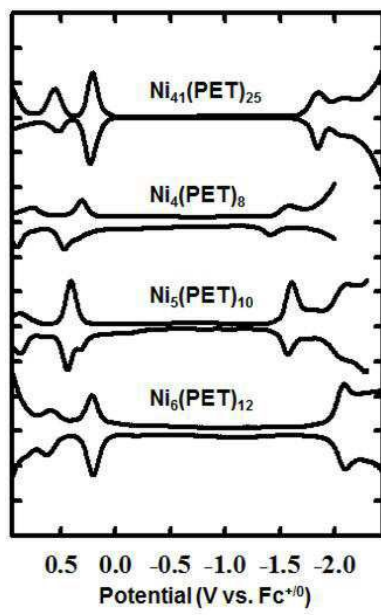
도면3



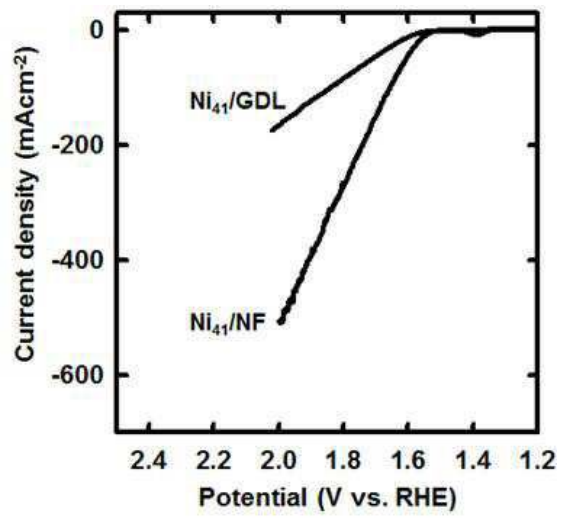
도면4



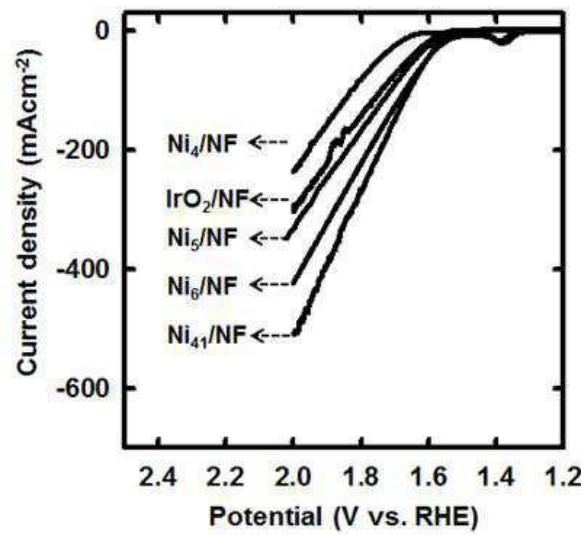
도면5



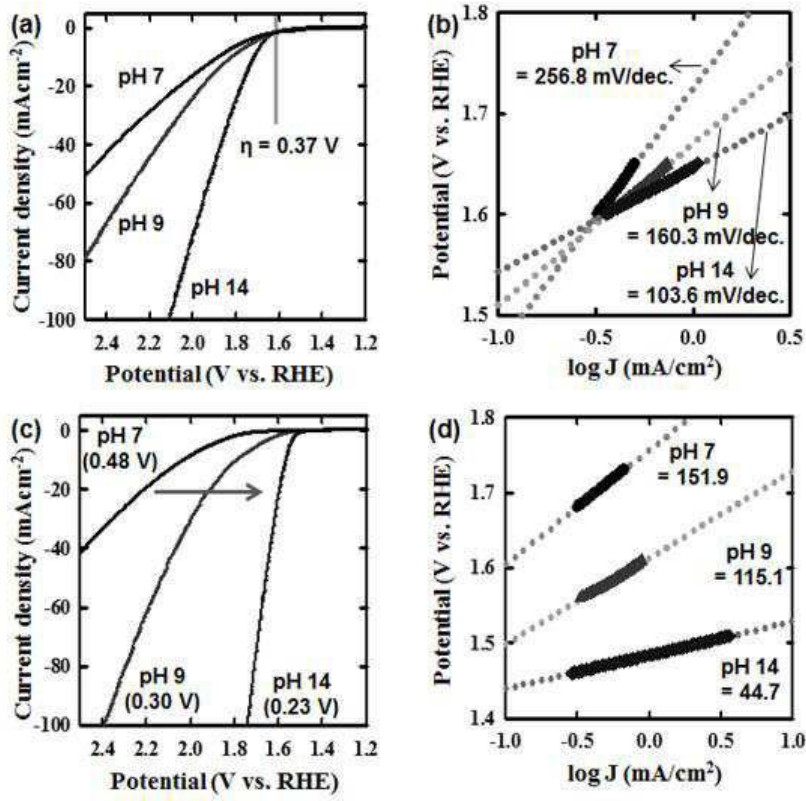
도면6



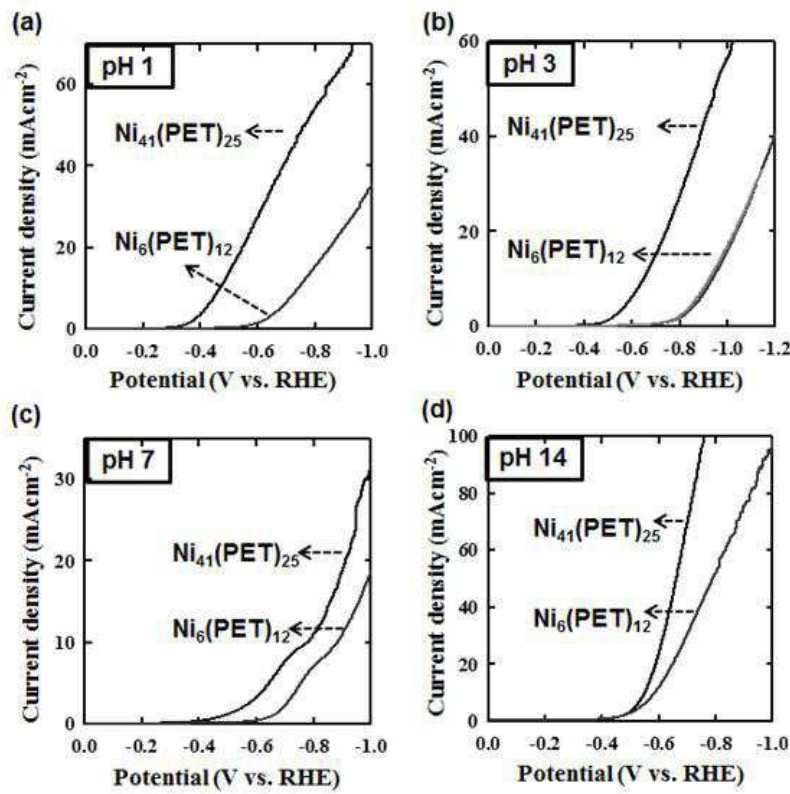
도면7



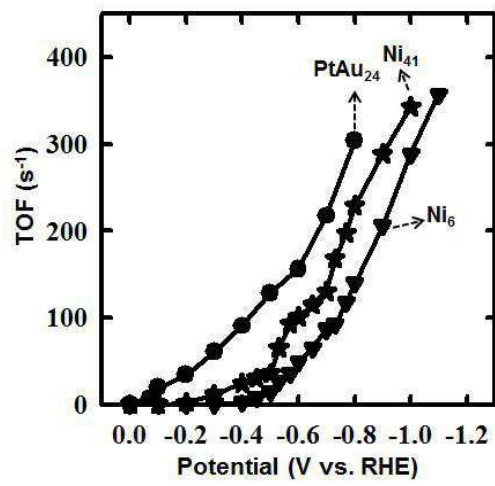
도면8



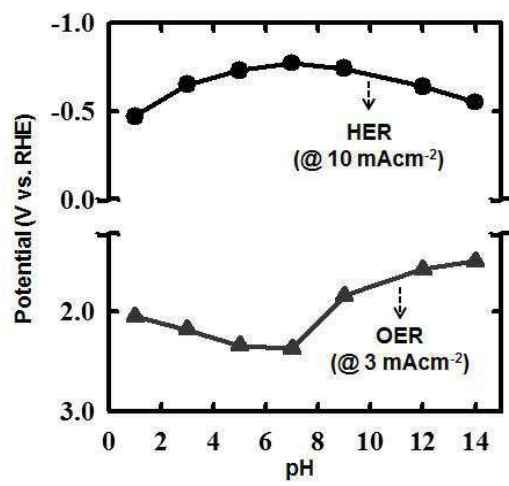
도면9



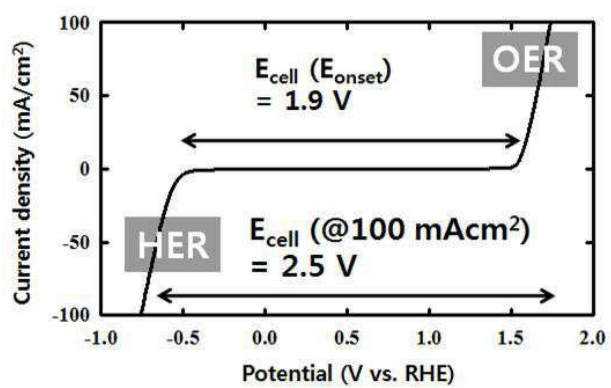
도면10



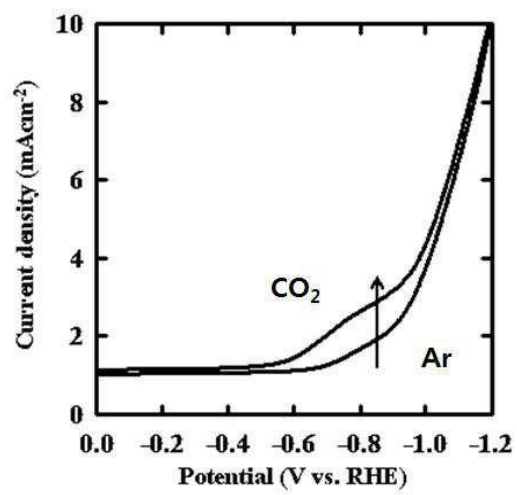
도면11



도면12



도면13



도면14

