

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 3월 5일 (05.03.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/046064 A1

(51) 국제특허분류: *B01J 35/00* (2006.01) *B01J 31/16* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/011194

(22) 국제출원일: 2019년 8월 30일 (30.08.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보: 10-2018-0102411 2018년 8월 30일 (30.08.2018) KR

(71) 출원인: 고려대학교 세종산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION, SEJONG CAMPUS) [KR/KR]; 30019 세종시 조치원읍 세종로 2511, Sejong (KR).

(72) 발명자: 손호진 (SON, Ho-Jin); 16663 경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 24 211-104, Gyeonggi-do (KR). 강상욱 (KANG, Sang Ook); 30005 세종시 전의면 운주산로 1398 109-101, Sejong (KR). 최성한 (CHOI, Sung-han); 47553 부산시 연제구 과정로343번길 43 116-1304, Busan (KR). 김철훈 (KIM, Chul Hoon); 30100 세종시 달빛로 211 1003-2704, Sejong (KR).

(74) 대리인: 박상열 (PARK, Sangyoul); 08506 서울시 금천구 가산디지털2로 98 1-315, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

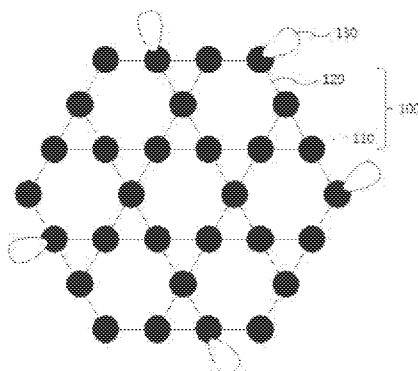
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: CARBON DIOXIDE REDUCTION COMPOSITE CATALYST AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 이산화탄소 환원용 복합 촉매 및 그 제조 방법



(57) Abstract: Provided is a carbon dioxide reduction composite catalyst, comprising an organic-inorganic porous body, and a molecular reduction catalyst combined with the organic-inorganic porous body, wherein the organic-inorganic porous body includes metal oxide clusters and a light-condensing organic material as linkers between the metal oxide clusters, and the linkers absorb visible light to form excitons and move the excitons through energy transfer between the linkers to transfer electrons of the excitons to the molecular reduction catalyst.

(57) 요약서: 이산화탄소 환원용 복합 촉매에 있어서, 유기-무기 다공체, 및 상기 유기-무기 다공체와 결합된 분자환원촉매를 포함하되, 상기 유기-무기 다공체는, 금속 산화물 클러스터, 및 상기 금속 산화물 클러스터 사이의 링커로 집광성 유기 물질을 포함하고, 상기 링커는, 가시광을 흡수하여 엑시톤을 형성하고, 상기 링커 간의 에너지 전달로 상기 엑시톤을 이동시켜, 상기 엑시톤의 전자를 상기 분자환원촉매로 전달하는 것을 포함할 수 있다.

WO 2020/046064 A1

명세서

발명의 명칭: 이산화탄소 환원용 복합 촉매 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 출원은, 이산화탄소 환원용 복합 촉매 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 링커를 포함하는 유기-무기 다공체, 및 상기 유기-무기 다공체와 결합되고, 상기 링커로부터 전자를 전달받아 촉매 활성을 나타내는 분자환원촉매를 포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 지구온난화 등의 문제로 이산화탄소의 제거를 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 최근에는 이산화탄소의 제거와 동시에, 이산화탄소를 다른 산업적 용도로 유용한 C1 화합물(예를 들어, 일산화탄소(CO), 메탄올(CH_3OH), 메탄(CH_4), 폼산(HCOOH) 등)로 전환하고자 하는 노력이 계속되고 있다. 이에 따라, 단일 또는 복합 구조를 갖는 광촉매를 이용하여, 이산화탄소를 C1 화합물로 전환하는 촉매가 개발되었지만, C1 화합물로의 전환효율이 낮거나, 혹은 사용에 따라 분해되어 촉매 효율이 떨어지는 현상이 관찰되고 있다.
- [3] 따라서, 이러한 이산화탄소 환원 촉매의 단점을 보완하기 위해 이산화탄소 환원용 촉매를 담지체 내에 담지하는 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, 대한민국 등록 특허 공보 10-1955236(출원번호 10-2016-0128279)에는 (a) 지지체, (b) 상기 지지체 상에 담지되어 있는 나노입자로 구성된 이산화탄소 환원을 통한 일산화탄소 제조용 촉매로서, 상기 나노입자는 폴리이민계 고분자로 코팅된 금속 나노입자이고, 상기 폴리이민계 고분자는 폴리에틸렌이민이며, 상기 폴리에틸렌이민은 중량평균 분자량이 1,000 내지 3,000이고, 상기 지지체 상에 담지되어 있는 금속 나노입자의 담지량은 상기 지지체 중량을 기준으로 10 내지 30중량%이며, 상기 나노입자는 직경이 2 내지 5nm인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 환원을 통한 일산화탄소 제조용 촉매가 개시된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 출원이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는 촉매 활성이 향상된 이산화탄소 환원용 복합 촉매 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [5] 본 출원이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 높은 일산화탄소 전환효율을 갖는 이산화탄소 환원용 복합 촉매 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [6] 본 출원이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는 내구성이 향상된 광촉매를 갖는 이산화탄소 환원용 복합 촉매 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [7] 본 출원이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 상술된 것에 제한되지 않는다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 출원은, 이산화탄소 환원용 복합 촉매를 제공한다.
- [9] 일 실시 예에 따르면, 상기 이산화탄소 환원용 복합 촉매는, 유기-무기 다공체, 및 상기 유기-무기 다공체와 결합된 분자환원촉매를 포함하되, 상기 유기-무기 다공체는, 금속 산화물 클러스터, 및 상기 금속 산화물 클러스터 사이의 링커로 집광성 유기 물질을 포함하고, 상기 링커는, 가시광을 흡수하여 엑시톤을 형성하고, 상기 링커 간의 에너지 전달로 상기 엑시톤을 이동시켜, 상기 엑시톤의 전자를 상기 분자환원촉매로 전달하는 것을 포함할 수 있다.
- [10] 일 실시 예에 따르면, 상기 유기-무기 다공체는, 표면을 감싸는 세라믹 셸을 더 포함하고, 상기 링커에서 형성된 상기 엑시톤의 전자가 상기 세라믹 셸이 코팅된 상기 금속 산화물 클러스터를 거쳐, 상기 분자환원촉매로 전달되는 것을 포함할 수 있다.
- [11] 일 실시 예에 따르면, 상기 세라믹 셸은, 금속산화물 또는 금속황화물 중에서 적어도 어느 하나인 것을 포함할 수 있다.
- [12] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속산화물은, 티타늄산화물, 아연산화물, 주석산화물, 알루미늄산화물, 철산화물, 지르코늄산화물, 또는 하프늄산화물 중에서 적어도 어느 하나인 것을 포함할 수 있다.
- [13] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속황화물은, 아연황화물, 카드뮴황화물, 또는 주석황화물 중에서 적어도 어느 하나인 것을 포함할 수 있다.
- [14] 일 실시 예에 따르면, 상기 링커는, 금속-포피린 유도체, 스쿠아레인 유도체, 또는 금속 착화합물 중에서 적어도 어느 하나인 것을 포함할 수 있다.
- [15] 일 실시 예에 따르면, 상기 분자환원촉매는, 레늄(Re), 루비듐(Ru), 망간(Mn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe) 또는 이리듐(Ir) 중에서 적어도 어느 하나의 금속 원소를 갖는 금속 착화합물인 것을 포함할 수 있다.
- [16] 일 실시 예에 따르면, 상기 분자환원촉매는, 카르복시기(COOH), 인산기(PO_3H_2) 또는 CNCOON 기 중에서 어느 하나의 작용기로 상기 유기-무기 다공체와 결합되는 것을 포함할 수 있다.
- [17] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 산화물 클러스터는, 지르코늄 산화물 클러스터(Zr_6O_8)인 것을 포함할 수 있다.
- [18]
- [19] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 출원은, 이산화탄소 환원용 촉매 조성물을 제공한다.
- [20] 일 실시 예에 따르면, 상기 이산화탄소 환원용 촉매 조성물은, 상기 이산화탄소 환원용 복합 촉매, 및 희생 전자 주개(sacrificial electron donor)를 포함할 수 있다.
- [21] 일 실시 예에 따르면, 상기 희생 전자 주개는, 1,3-디메틸-2-페닐-1,3-디하이드로벤지미다졸(BIH), 또는 트리에탄올아민(TEOA) 중에서 적어도 어느 하나인 것을 포함할 수 있다.
- [22] 일 실시 예에 따르면, 2,2,2-트리플루오로에탄올(TFE), 또는 물 중에서 적어도

어느 하나의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[23]

[24] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 출원은, 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[25] 일 실시 예에 따르면, 상기 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조 방법은, 유기-무기 다공체를 준비하는 단계, 및 분자환원촉매를 포함하는 용액 내에 상기 유기-무기 다공체를 분산시켜, 상기 유기-무기 다공체, 및 상기 분자환원촉매가 결합된 복합 촉매를 제조하는 단계를 포함하되, 상기 유기-무기 다공체는, 금속 산화물 클러스터, 및 상기 금속 산화물 클러스터 사이의 링커로 집광성 유기 물질을 포함하고, 상기 링커는, 가시광을 흡수하여 엑시톤을 형성하고, 상기 링커 간의 에너지 전달로 상기 엑시톤을 이동시켜, 상기 엑시톤의 전자를 상기 분자환원촉매로 전달하는 것을 포함할 수 있다.

[26] 일 실시 예에 따르면, 상기 분자환원촉매는, 상기 유기-무기 다공체 대비 0.01% 이상의 범위로 혼합되는 것을 포함할 수 있다.

[27] 일 실시 예에 따르면, 상기 유기-무기 다공체를 준비하는 단계 후에, 상기 유기-무기 다공체의 표면에 세라믹 셸을 코팅하는 단계를 더 포함하되, 상기 링커에서 형성된 상기 엑시톤의 전자가 상기 세라믹 셸이 코팅된 상기 금속 산화물 클러스터를 거쳐, 상기 분자환원촉매로 전달되는 것을 포함할 수 있다.

[28] 일 실시 예에 따르면, 상기 세라믹 셸을 코팅하는 단계는, 원자층 증착법에 의해 수행되는 것을 포함할 수 있다.

[29] 일 실시 예에 따르면, 상기 세라믹 셸을 코팅하는 단계는, 상기 유기-무기 다공체를 챔버 내에 장입하는 단계, 상기 챔버 내에 금속 전구체를 제공하는 단계, 및 상기 챔버 내에 산소 전구체를 제공하여, 상기 유기-무기 다공체의 표면에 결합된 상기 금속 전구체와 상기 산소 전구체를 반응시키는 단계를 포함하되, 상기 금속 전구체를 제공하는 단계, 및 상기 산소 전구체를 제공하는 단계는 하나의 단위 공정으로 정의되고, 상기 단위 공정이 반복적으로 수행되는 것을 포함할 수 있다.

[30] 일 실시 예에 따르면, 상기 단위 공정은, 15회 내지 25회의 범위로 수행되는 것을 포함할 수 있다.

[31] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 전구체는, 티타늄 아이소프로폭사이드(TTIP)인 것을 포함할 수 있다.

[32] 일 실시 예에 따르면, 상기 산소 전구체는, 물인 것을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[33] 본 발명의 제1 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매는 유기-무기 다공체, 및 상기 유기-무기 다공체와 결합된 분자환원촉매를 포함할 수 있다.

[34] 상기 유기-무기 다공체는 금속 산화물 클러스터, 및 상기 금속 산화물 클러스터 사이에 링커로 집광성 유기 물질을 포함할 수 있다.

- [35] 상기 링커는 가시광을 흡수하여 엑시톤을 형성하고, 상기 링커 간의 에너지 전달로 상기 엑시톤을 이동시켜, 상기 엑시톤의 전자를 상기 분자환원촉매로 전달할 수 있다. 또한, 상기 링커는 상기 금속 산화물 클러스터를 통해 일정한 간격으로 배열될 수 있고, 이에 따라, 상기 엑시톤은 상기 링커를 따라 용이하게 이동할 수 있어, 상기 엑시톤의 에너지 손실이 감소될 수 있다.
- [36] 상기 분자환원촉매는 상기 엑시톤에서 전달받은 전자를 이산화탄소에 제공하여, 상기 이산화탄소를 환원시킬 수 있다. 이 때, 상술된 바와 같이, 상기 엑시톤의 에너지 손실이 최소화되어, 상기 분자환원촉매로 전달되는 상기 전자의 양이 최대화될 수 있다. 따라서, 상기 분자환원촉매를 통한 제1 실시 예에 따른 복합 촉매의 촉매 활성이 용이하게 향상될 수 있다.
- [37] 또한, 본 발명의 제2 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매는 유기-무기 다공체, 상기 유기-무기 다공체의 표면을 감싸는 세라믹 셸, 및 상기 세라믹 셸로 코팅된 상기 유기-무기 다공체의 표면에 결합된 분자환원촉매를 포함할 수 있다. 즉, 제2 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매는 제1 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매에 비하여, 상기 유기-무기 다공체의 표면에 상기 세라믹 셸을 더 포함할 수 있다.
- [38] 상기 세라믹 셸은 상기 유기-무기 다공체의 표면에 원자층 증착법으로 제조될 수 있고, 구체적으로, 금속 전구체를 제공하는 단계, 및 산소 전구체를 제공하는 단계가 반복적으로 수행되어 상기 유기-무기 다공체의 표면에 상기 세라믹 셸이 코팅될 수 있다. 이 때, 상기 금속 전구체는 상기 링커보다 상기 금속 산화물 클러스터의 표면에 더 용이하게 흡착될 수 있고, 이에 따라, 상기 세라믹 셸은 상기 금속 산화물 클러스터의 표면에 주로 형성될 수 있다.
- [39] 상술된 바와 같이, 상기 링커는 가시광을 흡수하여 엑시톤을 형성할 수 있다. 하지만, 제1 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매와 달리, 상기 엑시톤이 상기 링커를 따라 이동하는 속도보다, 상기 금속 산화물 클러스터에 코팅된 상기 세라믹 셸에 상기 엑시톤이 전자를 제공하는 속도가 더 빠를 수 있다.
- [40] 이에 따라, 제2 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매는 상기 링커에서 형성된 상기 엑시톤의 전자는 상기 금속 산화물 클러스터에 코팅된 상기 세라믹 셸을 거쳐, 상기 분자환원촉매로 이동될 수 있다. 상기 분자환원촉매는, 상술된 바와 같이, 전달받은 상기 전자를 이산화탄소에 제공하여, 상기 이산화탄소를 환원시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [41] 도 1은 본 발명의 제1 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [42] 도 2는 본 발명의 제1 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 구조식이다.
- [43] 도 3은 본 발명의 제1 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매에 조사된 빛

에너지의 이동 경로를 나타내는 에너지 밴드 다이어그램이다.

[44] 도 4는 본 발명의 제2 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

[45] 도 5는 본 발명의 제2 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 구조식이다.

[46] 도 6은 본 발명의 제2 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매에 조사된 빛 에너지의 이동 경로를 나타내는 에너지 밴드 다이어그램이다.

[47] 도 7은 본 발명의 제1 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물에 조사된 빛 에너지의 이동 경로를 나타내는 도면이다.

[48] 도 8은 본 발명의 실시 예에 따른 복합 촉매의 분자환원촉매 농도에 따른 정상상태(steady-state) 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[49] 도 9는 본 발명의 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 분자환원촉매 농도에 따른 시분해 인광(time-resolved photoluminescence, TRPL) 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[50] 도 10은 본 발명의 실시 예에 따른 복합 촉매의 분자환원촉매 농도에 따른 스텐-볼머 플롯(Stern-Volmer plot)을 나타내는 도면이다.

[51] 도 11은 본 발명의 실시 예에 따른 코팅된 유기-무기 다공체의 흡광도를 나타내는 도면이다.

[52] 도 12 및 도 13은 본 발명의 실시 예에 따른 코팅된 유기-무기 다공체의 투과전자현미경(TEM) 이미지, 및 원소 분포를 나타내는 도면이다.

[53] 도 14는 본 발명의 실시 예에 따른 코팅된 유기-무기 다공체, 및 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 투과도를 나타내는 도면이다.

[54] 도 15는 본 발명의 실시 예에 따른 코팅된 유기-무기 다공체, 및 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 질소 흡수 곡선을 나타내는 도면이다.

[55] 도 16은 본 발명의 실시 예에 따른 코팅된 유기-무기 다공체, 및 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 기공 분포를 나타내는 도면이다.

[56] 도 17 및 도 18은 본 발명의 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 시간에 따라 생성된 일산화탄소의 양을 나타내는 도면이다.

[57] 도 19는 본 발명의 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 사이클에 따라 생성된 일산화탄소의 양을 나타내는 도면이다.

[58] 도 20은 본 발명의 실험 예 3-2에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 비활성화로 분자환원촉매 첨가에 따라 생성된 일산화탄소의 양을 나타내는 도면이다.

[59] 도 21은 본 발명의 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 촉매당 일산화탄소 발생효율을 나타내는 도면이다.

[60] 도 22는 본 발명의 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 총반응시간 대비 적산된 일산화탄소 발생량을 나타내는 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [61] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시 예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시 예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [62] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.
- [63] 또한, 본 명세서의 다양한 실시 예들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시 예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시 예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시 예는 그것의 상보적인 실시 예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.
- [64] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다.
- [65] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [66]
- [67] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이고, 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 구조식이고, 도 3은 본 발명의 제1 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매에 조사된 빛 에너지의 이동 경로를 나타내는 에너지 밴드 다이어그램이다.
- [68] 도 1을 참조하면, 유기-무기 다공체(100)가 준비될 수 있다(S110).
- [69] 상기 유기-무기 다공체(100)는 금속 산화물 클러스터(110), 및 상기 금속 산화물 클러스터(110) 사이에 링커(120)를 포함할 수 있다. 상기 링커(120)는 집광성 유기 물질일 수 있다. 즉, 상기 링커(120)는 가시광 영역의 빛을 흡수할 수 있고,

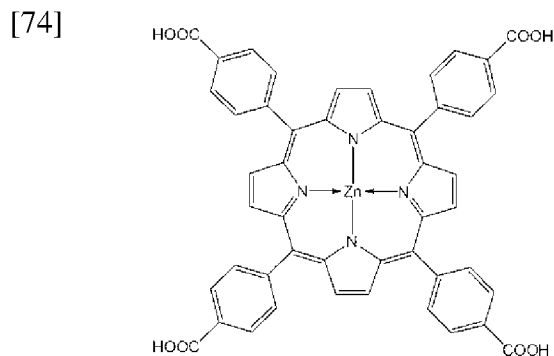
이에 따라, 상기 링커(120) 내에서 엑시톤이 형성될 수 있다. 즉, 상기 링커(120)는 상기 링커(120)로 조사된 빛 에너지를 받아 HOMO 레벨의 전자가 LUMO 레벨로 여기할 수 있고, 여기된 상기 전자와 HOMO 레벨의 정공이 쌍을 이루는 상기 엑시톤이 형성될 수 있다.

[70] 일반적으로, 빛 에너지에 의해 상기 링커(120) 내에서 단일항 엑시톤 또는 삼중항 엑시톤 중에서 적어도 어느 하나가 형성될 수 있다. 이에 따라, 유도 쌍극자 간의 상호작용(즉, 포스터(Forster) 에너지 전달)으로 상기 링커(120)를 따라 상기 단일항 엑시톤이 이동할 수 있다. 또는, 상기 링커(120) 간의 스핀의 직접적인 교환(즉, 텍스터(Dexter) 에너지 전달)으로 상기 링커(120)를 따라 상기 단일항 엑시톤 또는 상기 삼중항 엑시톤 중에서 적어도 어느 하나가 이동할 수 있다. 즉, 상기 링커(120) 간의 에너지 전달로 상기 엑시톤이 용이하게 이동될 수 있다.

[71] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 산화물 클러스터(110)는 지르코늄 산화물(Zr_6O_8)일 수 있다.

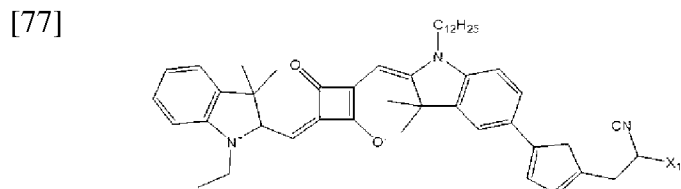
[72] 일 실시 예에 따르면, 상기 링커(120)는 아래의 <화학식 1>로 표기되는 아연-포피린(ZnP)일 수 있다.

[73] <화학식 1>



[75] 다른 실시 예에 따르면, 상기 링커(120)는 아래의 <화학식 2>로 표기되는 스쿠아레인 유도체일 수 있다.

[76] <화학식 2>

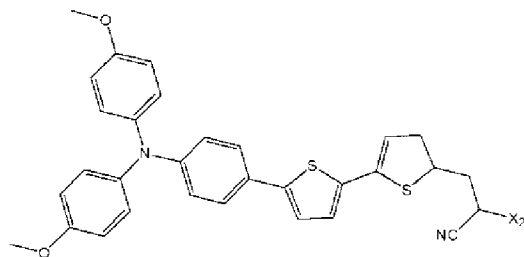


[78] 여기서, 상기 X_1 은 카보닐기($COOH$) 또는 인산기(PO_3H_2) 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

[79] 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 링커(120)는 아래의 <화학식 3>으로 표기되는 티오펜-아민계 유기 염료일 수 있다.

[80] <화학식 3>

[81]

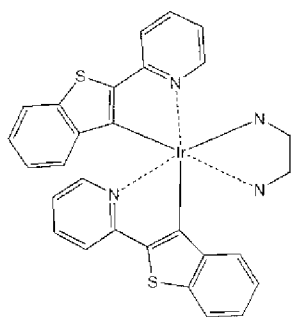


[82] 여기서, 상기 X_2 는 카보닐기(COOH) 또는 인산기(PO_3H_2) 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

[83] 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 링커(120)는 이리듐(Ir) 또는 레늄(Re) 중에서 어느 하나의 금속 원소를 갖는 금속 착화합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 링커(120)는 아래의 <화학식 4>로 표기되는 벤조티오펜-피리딘 리간드를 갖는 이리듐(Ir)계 착화합물일 수 있다.

[84] <화학식 4>

[85]

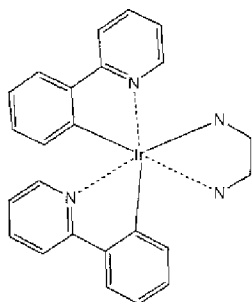


[86] 여기서, 상기 이리듐에 결합된 리간드 중에서 N-N의 리간드는 보조리간드를 나타낸다.

[87] 다른 예를 들어, 상기 링커(120)는 페닐-피리딘 리간드를 갖는 이리듐계 착화합물일 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 링커(120)는 아래의 <화학식 5>으로 표기되는 2-페닐-피리딘 리간드를 갖는 이리듐계 착화합물, 아래의 <화학식 6>로 표기되는 2-(2,4-디플루오로-페닐)-피리딘 리간드를 갖는 이리듐 착화합물, 아래의 <화학식 7>로 표기되는 2-(4-메톡시-페닐)-5-메틸-피리딘 리간드를 갖는 이리듐 착화합물, 아래의 <화학식 8>으로 표기되는 2-(4-플루오로-페닐)-5-메틸-피리딘 리간드를 갖는 이리듐 착화합물, 아래의 <화학식 9>로 표기되는 2,6-디플루오로-3-(4-메틸-피리딘-2-일)-벤조니트릴 리간드를 갖는 이리듐 착화합물, 또는 아래의 <화학식 10>로 표기되는 2-(2,4-디플루오로-페닐)-5-트리플루오로메틸-피리딘 리간드를 갖는 이리듐 착화합물 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

[88] <화학식 5>

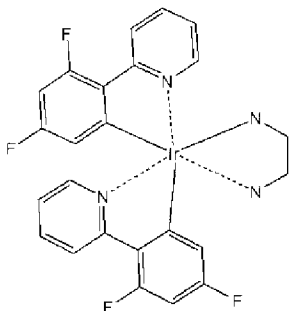
[89]



[90]

<화학식 6>

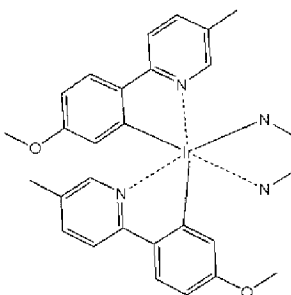
[91]



[92]

<화학식 7>

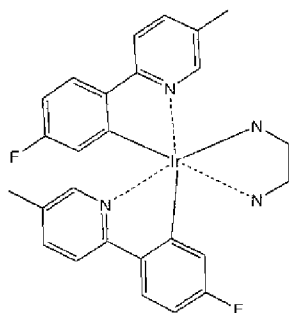
[93]



[94]

<화학식 8>

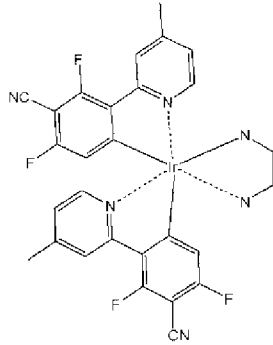
[95]



[96]

<화학식 9>

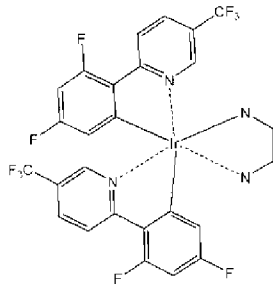
[97]



[98]

<화학식 10>

[99]



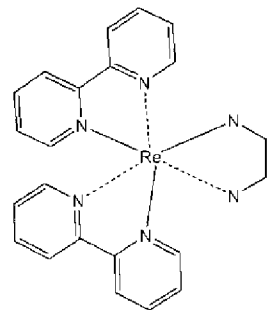
[100]

또 다른 예를 들어, 상기 링커(120)는 비피리딘 리간드를 갖는 레늄계 착화합물일 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 링커(120)는 아래의 <화학식 11>로 표기되는 [2,2']비피리딜 리간드를 갖는 레늄 착화합물, 아래의 <화학식 12>으로 표기되는 5,5'-디메틸-[2,2']비피리딜 리간드를 갖는 레늄 착화합물, 아래의 <화학식 131>로 표기되는 5,5'-디플루오로-[2,2']비피리딜 리간드를 갖는 레늄 착화합물, 아래의 <화학식 14>로 표기되는 5,5'-디메톡시-[2,2']비피리딜 리간드를 갖는 레늄 착화합물, 아래의 <화학식 15>로 표기되는 4,4'-디-*tert*-부틸-[2,2']비피리딜 리간드를 갖는 레늄 착화합물, 또는 아래의 <화학식 16>로 표기되는 4,4'-디아미노-[2,2']비피리딜 리간드를 갖는 레늄 착화합물 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

[101]

<화학식 11>

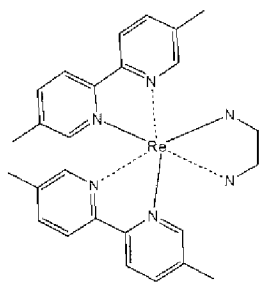
[102]



[103]

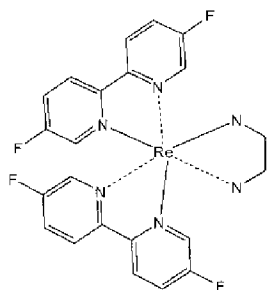
<화학식 12>

[104]



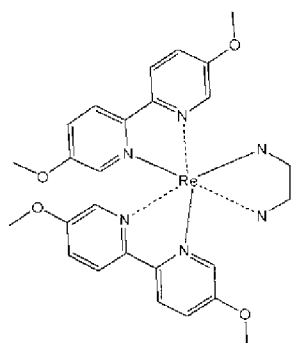
[105] <화학식 13>

[106]



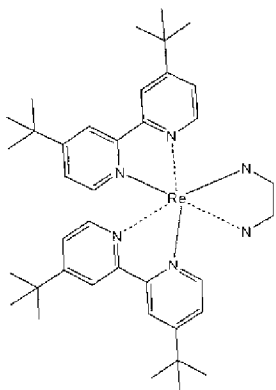
[107] <화학식 14>

[108]



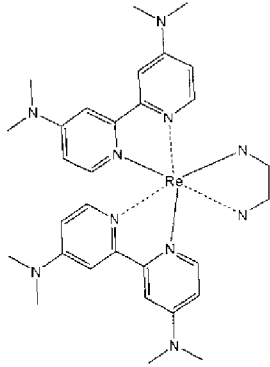
[109] <화학식 15>

[110]



[111] <화학식 16>

[112]



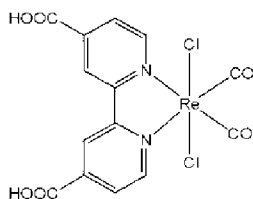
[113] 도 1 및 도 2를 참조하면, 분자환원촉매(130)를 포함하는 용액 내에 상기 유기-무기 다공체(100)를 분산시켜, 상기 유기-무기 다공체(100), 및 상기 분자환원촉매(130)가 결합된 제1 실시 예에 따른 복합 촉매가 제조될 수 있다(S120).

[114] 일 실시 예에 따르면, 상기 분자환원촉매(130)는 이산화탄소 환원 촉매일 수 있고, 상기 분자환원촉매(130)는 레늄(Re), 루비듐(Ru), 망간(Mn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe) 또는 이리듐(Ir) 중에서 적어도 어느 하나의 금속 원소를 갖는 금속 착화합물일 수 있다. 또한, 상기 분자환원촉매(130)는 카르복시기(COOH), 인산기(PO_3H_2) 또는 CNCOON 기 중에서 적어도 어느 하나의 작용기를 포함할 수 있고, 이에 따라, 상기 분자환원촉매(130)는 상기 유기-무기 다공체(100)와 용이하게 결합될 수 있다.

[115] 예를 들어, 상기 분자환원촉매(130)는 작용기로 카르복시기를 포함하고, 아래의 <화학식 17>로 표기되는 레늄 착화합물일 수 있다.

[116] <화학식 17>

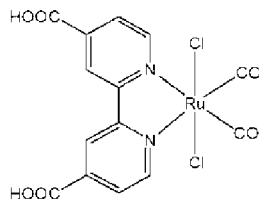
[117]



[118] 다른 예를 들어, 상기 분자환원촉매(130)는 작용기로 카르복시기를 포함하고, 아래의 <화학식 18>로 표기되는 루비듐 착화합물 또는 아래의 <화학식 19>로 표기되는 망간 착화합물 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

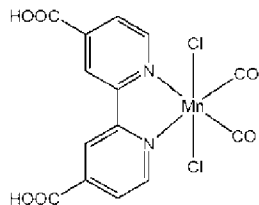
[119] <화학식 18>

[120]



[121] <화학식 19>

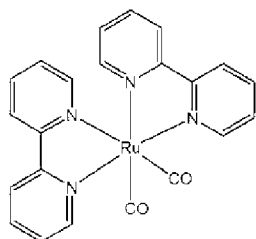
[122]



[123] 또 다른 예를 들어, 상기 분자환원촉매(130)는 비피리딘 리간드를 포함하되, 상기 비피리딘 리간드를 2개 포함하고, 아래의 <화학식 20>로 표기되는 루비듐 착화합물일 수 있고, 또는, 상기 비피리딘 리간드를 1개 포함하고, 아래의 <화학식 21>로 표기되는 레늄 착화합물, 아래의 <화학식 22>으로 표기되는 루비듐 착화합물 또는 아래의 <화학식 23>으로 표기되는 망간 착화합물 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

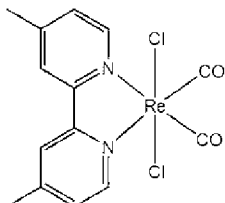
[124] <화학식 20>

[125]



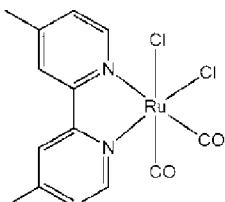
[126] <화학식 21>

[127]



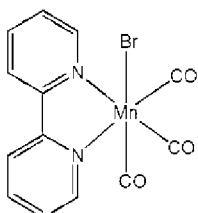
[128] <화학식 22>

[129]



[130] <화학식 23>

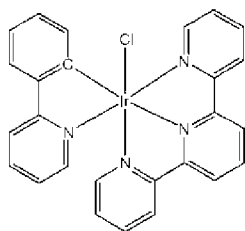
[131]



[132] 또 다른 예를 들어, 상기 분자환원촉매(130)는 테르페닐(Terphenyl) 리간드를 포함하고, 아래의 <화학식 24>로 표기되는 이리듐 착화합물, 또는 아래의 <화학식 25>으로 표기되는 코발트 착화합물 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

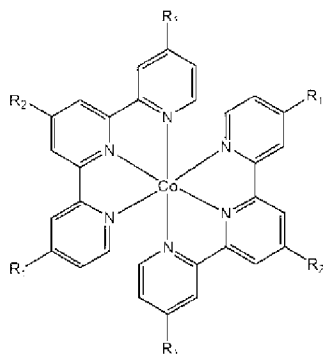
[133] <화학식 24>

[134]



[135] <화학식 25>

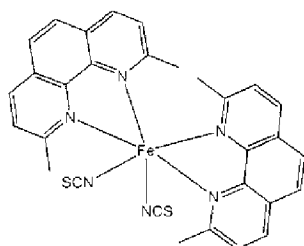
[136]



[137] 또 다른 예를 들어, 상기 분자환원촉매(130)는 페난트렌(Phenanthrene) 리간드를 포함하고, 아래의 <화학식 26> 또는 아래의 <화학식 27>로 표기되는 철 착화합물 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

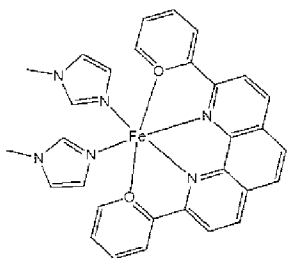
[138] <화학식 26>

[139]



[140] <화학식 27>

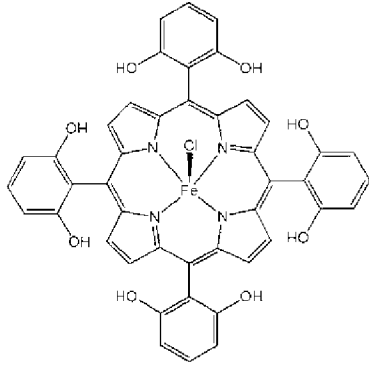
[141]



[142] 또 다른 예를 들어, 상기 분자환원촉매(130)는 고리형 리간드를 포함하고, 아래의 <화학식 28>으로 표기되는 철 화합물, 아래의 <화학식 29>로 표기되는 코발트 화합물, 아래의 <화학식 30> 또는 아래의 <화학식 31>로 표기되는 니켈 착화합물 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

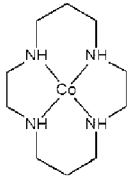
[143] <화학식 28>

[144]



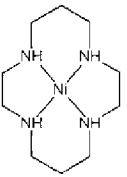
[145] <화학식 29>

[146]



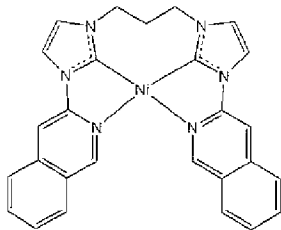
[147] <화학식 30>

[148]



[149] <화학식 31>

[150]



[151] 구체적으로 예를 들어, 상기 분자환원촉매(130)는 상기 <화학식 17>로 표기되고 작용기로 카르복시기를 포함하는 레늄 착화합물이고, 상기 유기-무기 다공체(100)는 상기 금속 산화물 클러스터(110)로 지르코늄 산화물을 포함하고, 상기 링커(120)로 상기 <화학식 1>로 표기되는 아연-포피린을 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 분자환원촉매(130)를 포함하는 에탄올 용액 내에 상기 유기-무기 다공체(100)가 분산될 수 있고, 이에 따라, 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 분자환원촉매(130)의 상기 작용기가 상기 금속 산화물 클러스터(110)와 결합하여, 제1 실시 예에 따른 복합 촉매가 제조될 수 있다.

[152] 또한, 예를 들어, 상기 분자환원촉매(130)는 상기 유기-무기 다공체(100) 대비 0.01% 이상의 범위로 혼합될 수 있다. 만약, 상술된 바와 달리, 상기 분자환원촉매(130)가 0.01% 미만으로 혼합되는 경우, 상기 엑시톤에서 생성된 상기 전자를 제공받을 수 있는 상기 분자환원촉매(130)의 양이 적을 수 있다. 이에 따라, 상기 엑시톤 중에서 일부는 상기 분자환원촉매(130)로 상기 전자를

제공하지 못하고, 에너지를 잃어버리며 바닥 상태를 가질 수 있다. 즉, 상기 이산화탄소의 환원에 사용 가능한 상기 전자가 실질적으로 모두 상기 분자환원촉매(130) 내에서 소모되지 않을 수 있다. 이에 따라, 제1 실시 예에 따른 복합 촉매의 촉매 특성이 저하될 수 있다.

[153] 하지만, 상술된 바와 같이, 상기 유기-무기 다공체(100) 대비 0.01% 이상으로 혼합되는 경우, 상기 분자환원촉매(130)는 상기 엑시톤에서 전달되는 상기 전자를 실질적으로 모두 받을 수 있다. 이에 따라, 제1 실시 예에 따른 복합 촉매의 촉매 활성이 용이하게 증가될 수 있다.

[154] 상술된 바에 따라 제조된 제1 실시 예에 따른 복합 촉매는 상기 링커(120)를 포함하는 상기 유기-무기 다공체(100), 및 상기 유기-무기 다공체(100)에 결합된 상기 분자환원촉매(130)를 포함할 수 있다. 이 때, 상술된 바와 같이, 상기 링커(120)는 가시광 영역의 빛을 흡수하여, 엑시톤을 형성할 수 있고, 상기 링커(120) 간의 에너지 전달로 상기 엑시톤을 이동시킬 수 있다. 이 때, 상기 링커(120)는 상기 엑시톤의 전자를 상기 분자환원촉매(130)로 전달할 수 있다. 따라서, 상기 분자환원촉매(130)는 상기 전자를 이산화탄소에 제공하여, 상기 이산화탄소를 용이하게 환원시킬 수 있다.

[155] 도 3을 참조하면, 도 1 및 도 2를 참조하여 상술된 제1 실시 예에 따른 복합 촉매에 빛 에너지가 조사될 수 있다. 이에 따라, 상기 링커(120)는 상기 빛 에너지를 흡수하여, 상기 링커(120) 내에서 엑시톤을 형성할 수 있다. 상기 엑시톤은 제1 들뜬 상태(S_1) 또는 상기 제1 들뜬 상태보다 높은 에너지를 갖는 제2 들뜬 상태(S_n , 여기서, n 은 2 이상의 정수)를 가질 수 있다. 상기 제2 들뜬 상태를 갖는 상기 엑시톤은 분자내 전자 이동으로 제1 들뜬 상태를 갖도록 에너지를 일부 방출할 수 있다. 이에 따라, 실질적으로 대부분의 상기 엑시톤이 제1 들뜬 상태를 가질 수 있다. 상기 제1 들뜬 상태는 다수의 레벨로 구성될 수 있다.

[156] 구체적으로 예를 들어, 상기 링커(120)가 아연-포피린인 경우, 상기 제1 들뜬 상태의 레벨 중에서 가장 낮은 에너지를 갖는 제1 레벨($E_{ox,1}^*$)은 655nm에 대응되는 에너지를 가질 수 있고, 다음으로 낮은 에너지를 갖는 제2 레벨($E_{ox,2}^*$)은 615nm에 대응되는 에너지를 가질 수 있다. 이 때, 상기 분자환원촉매(130)가 상기 <화학식 15>로 표기되는 레늄 착화합물인 경우, 상기 레늄 착화합물의 환원 준위(reduction potential)은 -0.94eV일 수 있다. 상기 환원 준위는 상기 아연-포피린의 615nm에 대응될 수 있다. 즉, 상기 환원 준위는 상기 아연-포피린의 상기 제2 레벨($E_{ox,2}^*$)에 대응될 수 있고, 이에 따라, 상기 제2 레벨($E_{ox,2}^*$)을 갖는 상기 엑시톤이 상기 링커(120)를 따라 이동할 수 있다. 이 때, 상기 엑시톤이 하나의 상기 링커(120)에 머무는 시간은 약 50ps일 수 있다. 따라서, 상기 엑시톤은 상기 링커(120)를 따라서 매우 빠르게 이동할 수 있다.

[157] 도 1 및 도 2를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 엑시톤은 상기 분자환원촉매(130) 내에 상기 엑시톤의 전자를 제공할 수 있다. 일반적으로, 상기

엑시톤은 전자와 정공의 쌍으로 정의된다. 따라서, 상기 엑시톤은 상기 분자환원촉매(130) 내에 상기 전자를 제공하며, 분해(decomposition)될 수 있다. 동시에, 상기 엑시톤은 가지고 있던 에너지를 잃어버릴 수 있다. 즉, 상기 엑시톤은 소광(quenching)될 수 있다.

[158]

[159] 도 4는 본 발명의 제2 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이고, 도 5는 본 발명의 제2 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 구조식이고, 도 6은 본 발명의 제2 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매에 조사된 빛 에너지의 이동 경로를 나타내는 에너지 밴드 다이어그램이다.

[160] 도 4를 참조하면, 본 발명의 제2 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조 방법은 도 1 내지 도 3을 참조하여 상술된, 제1 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조 방법과 동일하게 수행하되, 상기 유기-무기 다공체(100)를 준비하는 단계 후에, 상기 유기-무기 다공체(100)의 표면에 세라믹 셸(125)로 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[161] 즉, 본 발명의 제2 실시 예에 따른 유기-무기 다공체(100)를 준비하는 단계(S210)는 제1 실시 예에 따른 유기-무기 다공체(100)를 준비하는 단계(S110)에 대응될 수 있다.

[162] 도 4 및 도 5를 참조하면, 상술된 바와 같이, 상기 유기-무기 다공체(100)의 표면에 세라믹 셸(125)이 코팅될 수 있다(S220).

[163] 일 실시 예에 따르면, 상기 세라믹 셸(125)은 금속산화물 또는 금속황화물 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

[164] 예를 들어, 상기 금속산화물은 티타늄산화물, 아연산화물, 주석산화물, 알루미늄산화물, 철산화물, 지르코늄산화물, 또는 하프늄산화물 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

[165] 다른 예를 들어, 상기 금속황화물은, 아연황화물, 카드뮴황화물, 또는 주석황화물 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

[166] 일 실시 예에 따르면, 상기 세라믹 셸(125)은 원자층 증착법을 수행하여, 상기 유기-무기 다공체(100) 표면에 코팅될 수 있다.

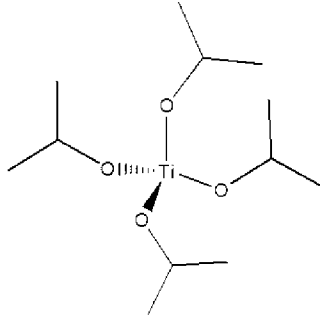
[167] 구체적으로, 상기 세라믹 셸(125)을 제조하는 단계는 상기 유기-무기 다공체(100)를 챔버 내에 장입하는 단계, 상기 챔버 내에 금속 전구체를 제공하는 단계, 상기 챔버 내에 잔존된 상기 금속 전구체를 퍼지하는 단계, 상기 챔버 내에 산소 전구체를 제공하는 단계, 및 상기 챔버 내에 잔여물을 퍼지하는 단계를 포함할 수 있다. 이 때, 상기 금속 전구체는 상기 링커(120)에 비하여, 상기 금속 산화물 클러스터(110)와의 결합력이 더 높을 수 있고, 이에 따라, 상기 세라믹 셸(125)은 상기 금속 산화물 클러스터(110)의 표면에 주로 형성될 수 있다.

[168] 상기 금속 전구체를 제공하는 단계는 상기 챔버 내에 상기 금속 전구체를 제공하여, 상기 유기-무기 다공체(100)의 표면에 상기 금속 전구체를 흡착시키는

단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 전구체는 아래의 <화학식 32>로 표기되는 티타늄 아이소프로폭사이드(TTIP), 티타늄 테트라플루오라이드(TiF_4), 또는 티타늄 테트라클로라이드(TiCl_4) 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

[169] <화학식 32>

[170]



[171] 상기 금속 전구체를 퍼지하는 단계는 상기 유기-무기 다공체(110)의 표면에 흡착되지 않고 상기 챔버 내에 잔존된 상기 금속 전구체를 비활성 가스를 이용하여 퍼지하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 비활성 가스는 아르곤 가스 또는 질소 가스 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

[172] 상기 산소 전구체를 제공하는 단계는 상기 챔버 내에 상기 산소 전구체를 제공하여, 상기 유기-무기 다공체(110)의 표면에 흡착된 상기 금속 전구체와 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 산소 전구체는 물(즉, 수증기) 또는 산소 가스 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

[173] 상기 잔여물을 퍼지하는 단계는 상술된 반응에 의해 상기 챔버 내에 형성된 불순물, 및 상기 챔버 내에 잔존된 상기 산소 전구체를 상기 비활성 가스를 이용하여 퍼지하는 단계를 포함할 수 있다.

[174] 이 때, 상기 금속 전구체를 제공하는 단계, 상기 금속 전구체를 퍼지하는 단계, 상기 산소 전구체를 제공하는 단계, 및 상기 잔여물을 퍼지하는 단계는 하나의 단위 공정으로 정의될 수 있다. 상기 단위 공정을 반복하여 상기 유기-무기 다공체(100)의 표면에 상기 세라믹 셸(125)이 형성될 수 있다.

[175] 예를 들어, 상기 단위 공정은 30회 초과 내지 70회 미만의 범위로 수행될 수 있고, 구체적으로 예를 들어, 상기 단위 공정은 50회로 수행될 수 있다. 만약, 상술된 바와 달리, 상기 단위 공정이 50회 미만 또는 50회 초과로 수행되는 경우, 코팅된 상기 유기-무기 다공체(100)를 포함하는 후술된 제2 실시 예에 따른 복합 촉매는 비교적 이산화탄소의 환원율이 낮을 수 있다. 즉, 상기 이산화탄소가 환원되며 생성되는 일산화탄소의 양이 비교적 낮을 수 있다.

[176] 하지만, 상술된 바와 같이, 상기 단위 공정이 50회 반복되는 경우, 후술된 제2 실시 예에 따른 복합 촉매는 비교적 높은 상기 일산화탄소의 생성량을 나타낼 수 있다.

[177] 분자환원촉매(130)를 포함하는 용매 내에 코팅된 상기 유기-무기 다공체(100)를 분산시켜, 코팅된 상기 유기-무기 다공체(100), 및 상기 분자환원촉매(130)가 결합된 제2 실시 예에 따른 복합 촉매가 제조될 수

있다(S230).

- [178] 상기 분자환원촉매(130)는 도 1 및 도 2를 참조하여 상술된 바와 같이 준비될 수 있고, 또한, 상기 분자환원촉매(130)가 결합된 복합 촉매를 제조하는 단계는 도 1 및 도 2를 참조하여 상술된 바와 동일하게 수행될 수 있다.
- [179] 이에 따라, 구체적으로 예를 들어, 상기 분자환원촉매(130)를 포함하는 에탄올 용액 내에 코팅된 상기 유기-무기 다공체(100)가 제공되어 혼합 용액이 제조될 수 있다. 상기 혼합 용액은 4시간 동안 교반될 수 있고, 이에 따라, 제2 실시 예에 따른 복합 촉매가 제조될 수 있다.
- [180] 이 때, 도 1 및 도 2를 참조하여 상술된 바와 달리, 제2 실시 예에 따른 복합 촉매는 상기 유기-무기 다공체(100)의 표면에 코팅된 상기 세라믹 셸(125)을 더 포함할 수 있고, 이에 따라, 도 5에 도시된 바와 같이, 상기 분자환원촉매(130)는 상기 세라믹 셸(125)이 코팅된 상기 금속 산화물 클러스터(110)의 표면에 결합될 수 있다.
- [181] 즉, 도 5에 도시된 바와 같이, 상술된 바에 따라 제조된 제2 실시 예에 따른 복합 촉매는 상기 링커(120)로 연결된 상기 금속 산화물 클러스터(110)를 포함하는 유기-무기 다공체(100), 상기 유기-무기 다공체(100)의 표면에 코팅된 상기 세라믹 셸(125), 및 코팅된 상기 유기-무기 다공체(100)에 결합된 상기 분자환원촉매(130)를 포함할 수 있다.
- [182] 상술된 바와 같이, 본 발명의 제2 실시 예에 따른 복합 촉매는 제1 실시 예에 따른 복합 촉매의 상기 유기-무기 다공체(100)를 감싸는 상기 세라믹 셸(125)을 더 포함할 수 있다.
- [183] 이에 따라, 도 1 및 도 3을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 링커(120)는 외부에서 조사된 가시광 영역의 빛을 흡수하여, 상기 엑시톤을 형성하되, 상기 엑시톤의 상기 전자가 상기 세라믹 셸(125)이 코팅된 상기 금속 산화물 클러스터(110)를 거쳐, 상기 분자환원촉매(130)로 이동할 수 있다.
- [184] 즉, 제1 실시 예에 따른 복합 촉매에서 상기 금속 산화물 클러스터(110)는 상기 링커(120)를 연결하는 구조체의 역할을 수행한 것과 달리, 제2 실시 예에 따른 복합 촉매에서 상기 금속 산화물 클러스터(110)는 표면에 상기 세라믹 셸(125)이 코팅되며, 상기 엑시톤의 상기 전자를 전달하는 역할을 수행할 수 있다.
- [185] 구체적으로, 도 6을 참조하면, 도 4 및 도 5를 참조하여 상술된 바와 같이, 제2 실시 예에 따른 복합 촉매 내에 가시광 영역의 빛 에너지가 조사될 수 있다. 상기 링커(125)는 상기 빛 에너지를 흡수하여, 상기 링커(125) 내에 전자를 형성할 수 있다. 상기 전자는 제1 들뜬 상태(S_1) 또는 상기 제1 들뜬 상태보다 높은 에너지를 갖는 제2 들뜬 상태(S_n , 여기서, n 은 2 이상의 정수)를 가질 수 있다. 상기 제2 들뜬 상태를 갖는 상기 전자는 분자 내의 전자 이동으로 제1 들뜬 상태를 갖도록, 가지고 있는 에너지의 일부를 방출할 수 있다. 이에 따라, 실질적으로 대부분의 상기 전자는 제1 들뜬 상태를 가질 수 있다.
- [186] 상기 제1 들뜬 상태를 갖는 상기 전자는 상기 세라믹 셸(125)의

전도대(Conduction band) 또는 상기 링커(125) 내에 형성된 트랩 레벨(S_{trap})로 이동할 수 있다. 이 때, 상기 전자는 상기 트랩 레벨보다 상기 전도대로 이동하는 것이 더 빠를 수 있고, 이에 따라, 상기 전자는 상기 세라믹 셸(125)이 코팅된 상기 금속 산화물 클러스터(120)로 용이하게 이동할 수 있다.

[187] 이에 따라, 도 4 및 도 5를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 링커(120)에서 생성된 상기 전자는 상기 세라믹 셸(125)로 코팅된 상기 금속 산화물 클러스터(110)를 거쳐, 상기 분자환원촉매로 용이하게 제공될 수 있다.

[188] 구체적으로 예를 들어, 상기 전자가 상기 제1 들뜬 상태에서 상기 트랩 레벨로 이동하는 속도(k_2)는 30 내지 40ps일 수 있고, 상기 전자가 상기 제1 들뜬 상태에서 상기 세라믹 셸(125)의 상기 전도대로 이동하는 속도(k_1)는 5ps일 수 있다.

[189]

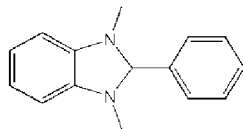
[190] 도 7은 본 발명의 제1 실시 예에 따른 복합 촉매를 포함하는 이산화탄소 환원용 촉매 조성물에 조사된 빛 에너지의 이동 경로를 나타내는 도면이다.

[191] 도 7을 참조하면, 도 1 내지 도 3을 참조하여 상술된 제1 실시 예에 따른 복합 촉매, 및 희생 전자 주개를 포함하는 이산화탄소 환원용 촉매 조성물이 제조될 수 있고, 또는 도 4 내지 도 6을 참조하여 상술된 제2 실시 예에 따른 복합 촉매, 및 상기 희생 전자 주개를 포함하는 이산화탄소 환원용 촉매 조성물이 제조될 수 있다.

[192] 일 실시 예에 따르면, 상기 희생 전자 주개는 아래의 <화학식 33>으로 표기되는 1,3-디메틸-2-페닐-1,3-디하이드로벤지미다졸(BIH) 또는 아래의 <화학식 34>로 표기되는 트리에탄올아민(TEOA) 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

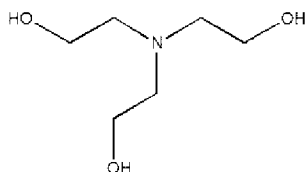
[193] <화학식 33>

[194]



[195] <화학식 34>

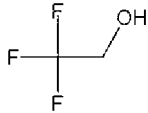
[196]



[197] 상기 촉매 조성물은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 첨가제는 브뢴스테드 산일 수 있다. 예를 들어, 상기 첨가제는 물, 또는 아래의 <화학식 35>로 표기되는 2,2,2-트리플루오로에탄올(TFE) 중에서 적어도 어느 하나일 수 있다.

[198] <화학식 35>

[199]



[200]

도 1 내지 도 6에 상술된 바와 같이, 제1 실시 예에 따른 복합 촉매 또는 제2 실시 예에 따른 복합 촉매는 외부에서 조사된 빛 에너지를 받아 상기 분자환원촉매(130)로 전자를 제공할 수 있고, 상기 분자환원촉매(130)는 상기 전자를 상기 이산화탄소에 제공할 수 있다. 이에 따라, 상기 분자환원촉매(130)는 상기 이산화탄소를 환원시킬 수 있다.

[201]

이 때, 상기 희생 전자 주개는 상기 엑시톤의 전자를 제공하며, 전자를 잃어버린 상기 링커(120)에 전자를 제공할 수 있다. 동시에, 상기 링커(120) 내에서 비교적 빠르게 전자와 정공의 균형이 유지될 수 있다. 이에 따라, 상기 희생 전자 주개에서 상기 전자를 제공받은 상기 링커(120) 중에서 일부는 다시 빛 에너지를 흡수할 수 있고, 동시에, 엑시톤을 형성할 수 있다. 즉, 상기 희생 전자 주개는 상기 분자환원촉매(130)로 전달되는 상기 전자의 양을 용이하게 증가시킬 수 있다.

[202]

구체적으로, 본 발명의 제1 실시 예에 따르면, 도 1 내지 도 3을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 복합 촉매는 상기 금속 산화물 클러스터(110), 및 상기 금속 산화물 클러스터(110) 사이에 링커(120)를 포함할 수 있다. 다시 말하면, 상기 링커(120)는 상기 링커(120) 간의 상기 금속 산화물 클러스터(110)로 연결될 수 있다.

[203]

상술된 바와 달리, 상기 링커(120)가 상기 금속 산화물 클러스터(110)로 연결되지 않을 수 있다. 즉, 상기 링커(120)가 일정 간격으로 배열되지 않는 경우, 상기 링커(120) 간의 상기 엑시톤의 이동이 용이하지 않을 수 있다. 다시 말하면, 도 1을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 엑시톤의 포스터 에너지 전달 또는 텍스터 에너지 전달이 용이하지 않을 수 있다. 일반적으로, 상기 포스터 에너지 전달은 분자 간의 거리가 100Å 이하인 경우, 용이하게 수행될 수 있고, 상기 텍스터 에너지 전달은 상기 포스터 에너지 전달보다 짧은 10Å 이하의 분자 간 거리에서 용이하게 수행될 수 있다. 따라서, 상기 링커(120)가 상기 금속 산화물 클러스터(110)로 연결되지 않는 경우, 상기 링커(120) 간의 거리가 증가할 수 있고, 이에 따라, 상기 엑시톤이 상기 링커(120) 간의 에너지 전달로 이동하는 것이 용이하지 않아, 상기 촉매 조성물의 상기 이산화탄소 환원 촉매 능력이 저하될 수 있다.

[204]

하지만, 상술된 바와 같이, 상기 링커(120)가 상기 금속 산화물 클러스터(110)로 연결되는 경우, 상기 링커(120)는 상기 금속 산화물 클러스터(110)의 입자 크기만큼 떨어져 배열될 수 있다. 따라서, 상기 링커(120)에서 생성된 상기 엑시톤은 상기 링커(120)를 따라 용이하게 이동할 수 있다.

[205]

또한, 본 발명의 제2 실시 예에 따르면, 도 4 내지 도 6을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 복합 촉매는 상기 금속 산화물 클러스터(110)의 표면을 감싸는 상기

세라믹 셸(125)을 포함할 수 있다. 이에 따라, 가시광 영역의 빛 에너지를 받아 상기 링커(120)에서 형성된 상기 엑시톤의 상기 전자가 코팅된 상기 금속 산화물 클러스터(110)로 이동할 수 있다.

[206] 구체적으로 예를 들어, 도 3을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 링커(120) 간의 에너지 전달에서, 하나의 상기 링커(120) 내에 상기 엑시톤이 머무르는 시간은 50ps일 수 있다. 반면, 도 6을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 엑시톤의 상기 전자가 상기 링커(120)에서 코팅된 상기 금속 산화물 클러스터(110)로 이동하는데 소요되는 시간은 5ps일 수 있다. 즉, 본 발명의 제2 실시 예에 따른 복합 촉매에서, 상기 엑시톤은 상기 링커(120)를 따라서 이동하는 것보다, 전자를 코팅된 상기 금속 산화물 클러스터(110)로 전달시키는 것이 더 용이할 수 있다.

[207]

[208] 상술된 바와 같이, 제1 실시 예에 따른 복합 촉매, 또는 제2 실시 예에 따른 복합 촉매를 포함하는 상기 촉매 조성물은 상기 링커(120)에서 형성된 상기 엑시톤의 상기 전자를 상기 분자환원촉매(130)를 통해, 상기 이산화탄소로 전달할 수 있다. 이에 따라, 상기 촉매 조성물은 상기 이산화탄소를 환원시켜, 일산화탄소를 생성할 수 있다.

[209]

[210] 이하, 본 발명의 구체적인 실험 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조 방법 및 특성 평가 결과가 설명된다.

[211]

[212] 비교 예 1 및 실험 예 1-1 내지 실험 예 1-6에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조

[213] 유기-무기 다공체는 PCN-222(Zn), 분자환원촉매는 (L)Re^I(CO)₃Cl (여기서, L은 4,4'-디카복실릭-2,2'-비피리딘)을 준비하였다.

[214] (L)Re^I(CO)₃Cl를 포함하는 에탄올 용액 내에 PCN-222(Zn)을 제공하여, PCN-222(Zn)와 (L)Re^I(CO)₃Cl가 결합된 이산화탄소 환원용 복합 촉매를 제조하였다.

[215] 이 때, 비교 예 1 및 실험 예 1-1 내지 실험 예 1-6에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매에서 상기 유기-무기 다공체 대비 상기 분자환원촉매의 농도가 아래의 <표 1>에 작성되었다.

[216] [표1]

	분자환원촉매의 농도(%)
비교 예 1	0
실험 예 1-1	0.00013
실험 예 1-2	0.00059
실험 예 1-3	0.0059
실험 예 1-4	0.013
실험 예 1-5	0.026
실험 예 1-6	0.059

[217]

[218] 실험 예 2-1-1에 따른 코팅된 유기-무기 다공체의 제조

[219] 상기 금속 전구체로 티타늄 아이소프로폭사이드(TTIP), 및 상기 산소 전구체로 물을 준비하였다.

[220] 비교 예 1에 따른 코팅된 유기-무기 다공체를 챔버 내에 장입하였다.

[221] 상기 챔버 내에 '금속 전구체 주입→퍼지 가스 주입→산소 전구체 주입→퍼지 가스 주입'의 단위 공정을 5회 반복하여, 실험 예 2-1-1에 따른 코팅된 유기-무기 다공체를 제조하였다.

[222]

[223] 실험 예 2-1-2에 따른 코팅된 유기-무기 다공체의 제조

[224] 상술된 실험 예 2-1-1에 따른 코팅된 유기-무기 다공체와 동일한 방법으로 제조하되, 상기 단위 공정을 5회 대신 10회 반복하여, 실험 예 2-1-2에 따른 코팅된 유기-무기 다공체를 제조하였다.

[225]

[226] 실험 예 2-1-3에 따른 코팅된 유기-무기 다공체의 제조

[227] 상술된 실험 예 2-1-1에 따른 코팅된 유기-무기 다공체와 동일한 방법으로 제조하되, 상기 단위 공정을 5회 대신 20회 반복하여, 실험 예 2-1-3에 따른 코팅된 유기-무기 다공체를 제조하였다.

[228]

[229] 실험 예 2-1-4에 따른 코팅된 유기-무기 다공체의 제조

[230] 상술된 실험 예 2-1-1에 따른 코팅된 유기-무기 다공체와 동일한 방법으로 제조하되, 상기 단위 공정을 5회 대신 30회 반복하여, 실험 예 2-1-4에 따른 코팅된 유기-무기 다공체를 제조하였다.

[231]

[232] 실험 예 2-1-5에 따른 코팅된 유기-무기 다공체의 제조

[233] 상술된 실험 예 2-1-1에 따른 코팅된 유기-무기 다공체와 동일한 방법으로

제조하되, 상기 단위 공정을 5회 대신 50회 반복하여, 실험 예 2-1-5에 따른 코팅된 유기-무기 다공체를 제조하였다.

[234]

[235] 상술된 비교 예 1, 및 실험 예 2-1-2 내지 실험 예 2-1-5에 따른 코팅된 유기-무기 다공체의 코팅 공정, 및 상기 코팅 공정의 반복 횟수가 아래의 <표 2>에 작성되었다.

[236] [표2]

	코팅 공정	코팅 공정 반복 횟수
비교 예 1	-	-
실험 예 2-1-1	ALD	5
실험 예 2-1-2	ALD	10
실험 예 2-1-3	ALD	20
실험 예 2-1-4	ALD	30
실험 예 2-1-5	ALD	50

[237]

[238] 실험 예 2-2-1에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조

[239] 상술된 실험 예 1-3에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매와 동일한 방법으로 제조하되, 상기 비교 예 1에 따른 코팅된 유기-무기 다공체 대신 실험 예 2-1-1에 따른 코팅된 유기-무기 다공체를 사용하여, 실험 예 2-2-1에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매를 제조하였다.

[240]

[241] 실험 예 2-2-2에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조

[242] 상술된 실험 예 1-3에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매와 동일한 방법으로 제조하되, 상기 비교 예 1에 따른 코팅된 유기-무기 다공체 대신 실험 예 2-1-2에 따른 코팅된 유기-무기 다공체를 사용하여, 실험 예 2-2-2에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매를 제조하였다.

[243]

[244] 실험 예 2-2-3에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조

[245] 상술된 실험 예 1-3에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매와 동일한 방법으로 제조하되, 상기 비교 예 1에 따른 코팅된 유기-무기 다공체 대신 실험 예 2-1-3에 따른 코팅된 유기-무기 다공체를 사용하여, 실험 예 2-2-3에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매를 제조하였다.

[246]

[247] 실험 예 2-2-4에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조

[248] 상술된 실험 예 1-3에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매와 동일한 방법으로

제조하되, 상기 비교 예 1에 따른 코팅된 유기-무기 다공체 대신 실험 예 2-1-4에 따른 코팅된 유기-무기 다공체를 사용하여, 실험 예 2-2-4에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매를 제조하였다.

[249]

[250] 실험 예 2-2-5에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조

[251] 상술된 실험 예 1-3에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매와 동일한 방법으로 제조하되, 상기 비교 예 1에 따른 코팅된 유기-무기 다공체 대신 실험 예 2-1-5에 따른 코팅된 유기-무기 다공체를 사용하여, 실험 예 2-2-5에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매를 제조하였다.

[252]

[253] 도 8은 본 발명의 실시 예에 따른 복합 촉매의 분자환원촉매 농도에 따른 정상상태(steady-state) 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[254] 도 8을 참조하면, 상기 금속 산화물 클러스터로 상기 지르코늄 산화물 클러스터(Zr_6O_8)를 포함하고, 상기 링커로 아연-포피린을 포함하는 상기 유기-무기 다공체와 결합된, 분자환원촉매의 농도를 0 내지 0.059%의 범위로 포함하는 본 발명의 비교 예 1 및 실험 예 1-1 내지 실험 예 1-6에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 발광 특성이 확인되었다.

[255] 도 8에 도시된 바와 같이, 제1 실시 예에 따른 복합 촉매는 615nm, 및 655nm에서 발광 피크를 나타내는 것을 알 수 있다. 이에 따라, 도 3을 참조하여 상술된 상기 분자환원촉매의 여기 상태(S_1 , 즉, Q-밴드)에서 가장 에너지가 낮은 제1 레벨이 655nm이고, 그 다음으로 에너지가 낮은 제2 레벨이 615nm임을 알 수 있다. 이 때, 상기 분자환원촉매의 농도가 증가할수록, 상기 제1 레벨의 세기가 감소하는 것을 알 수 있다.

[256]

[257] 도 9는 본 발명의 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 분자환원촉매 농도에 따른 시분해 인광(time-resolved photoluminescence, TRPL) 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[258] 도 9를 참조하면, 도 8를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 분자환원촉매의 농도가 증가할수록, 상기 분자환원촉매의 제1 레벨의 세기가 감소하는 것을 알 수 있다. 이에 따라, 상기 분자환원촉매의 농도에 따라 상기 제1 레벨의 에너지에 대한 시분해 인광 스펙트럼이 도시되었다.

[259] 도 9에 도시된 바와 같이, 본 발명의 비교 예 1 및 실험 예 1-1 내지 실험 예 1-6에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매는 아래의 <수식 1>로 표기되는 다중 지수 함수적 감쇠 함수를 따르는 것을 알 수 있다.

[260] <수식 1>

[261]
$$y = \sum A_n \times e^{-k\tau_n}$$

[262] 여기서, τ_n 은 인광 수명 성분을 나타내고, n 은 1 이상의 정수이다. 상기의 <수식 1>에 따라 계산된 상기 시분해 인광 스펙트럼의 계수(A_1 , A_2 및 A_3), 및 지수(τ_1 , τ_2 , 및 τ_3)가 아래의 <표 3>에 작성되었다.

[263] [표3]

	$A_1(\%)$	$\tau_1(\text{ns})$	$A_2(\%)$	$\tau_2(\text{ns})$	$A_3(\%)$	$\tau_3(\text{ns})$	$\tau_{\text{avg}}(\text{ns})$
비교 예 1	82.8	1.58 (0.18)	17.2	4.65 (1.39)	-	-	2.10
실험 예 1-1	56.5	0.88 (0.16)	43.5	3.20 (0.30)	-	-	1.89
실험 예 1-2	39.8	0.52 (0.11)	60.2	2.44 (0.12)	-	-	1.68
실험 예 1-3	59.6	0.30 (0.04)	40.4	2.33 (0.11)	-	-	1.12
실험 예 1-4	62.1	0.14 (0.03)	31.6	1.50 (0.22)	6.3	4.5 (2.0)	0.85
실험 예 1-5	72.0	0.18 (0.02)	26.9	1.98 (0.18)	1.0	4.7 (3.0)	0.77
실험 예 1-6	57.6	0.15 (0.03)	26.0	0.91 (0.22)	16.3	2.9 (3.2)	0.80

[264] 상술된 바에 따라, <표 3>에 작성된 상기 계수 및 지수를 이용하여, 아래의 <수식 2>에 따라 제1 실시 예에 따른 복합 촉매의 평균 인광 수명(τ_{avg})이 계산되었다.

[265] <수식 2>

[266]

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{\sum A_i \times \tau_i}{\sum A_i}$$

[267] <표 3>에서 알 수 있듯이, 제1 실시 예에 따른 복합 촉매는 상기 분자환원촉매의 농도가 0.013 내지 0.059%의 범위에서 수명 성분의 변화가 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 상기 분자환원촉매의 농도가 0.013% 이상인 경우, 제1 실시 예에 따른 복합 촉매의 촉매 특성이 향상되는 것을 알 수 있다.

[268]

[269] 도 10은 본 발명의 실시 예에 따른 복합 촉매의 분자환원촉매 농도에 따른 스테른-볼머 플롯(Stern-Volmer plot)을 나타내는 도면이다.

[270] 도 10을 참조하면, 도 3 및 도 7을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 엑시톤은 상기 분자환원촉매에 전자를 제공할 수 있고, 이에 따라, 상기 엑시톤은

에너지를 잃어버리며, 소광(quenching)될 수 있다. 이에 따라, 상기 엑시톤의 소광 현상을 확인하기 위해, 아래의 <수식 3>으로 표기되는 스턴-볼머 관계식(Stern-Volmer relationship)이 사용되었다.

[271] <수식 3>

[272]

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{I_0}{I} = (1 + K[V])e^{KV}$$

[273] 여기서, K는 동적 소광 상수이고, V는 정적 소광 상수를 나타낸다. 일반적으로, 상기 정적 소광 상수는 발색단(즉, 상기 링커 내에서 상기 엑시톤이 가지고 있는 에너지를 방출하는 위치) 주변의 활성 체적을 나타내고, 이에 따라, 상기 활성 체적 내에 상기 엑시톤이 존재하는 경우, 상기 엑시톤은 에너지를 방출하며 소광될 수 있다.

[274] 도 1 내지 도 2를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 분자환원촉매는 상기 유기-무기 다공체와 결합할 수 있다. 하지만, 상기 분자환원촉매는 상기 유기-무기 다공체와 무작위적으로(즉, 일정한 배열이 없이) 결합될 수 있다. 또는, 상기 분자환원촉매 중에서 일부는 상기 유기-무기 다공체와 불완전한 결합을 형성할 수 있다. 따라서, 제1 실시 예에 따른 복합 촉매의 실질적으로 모든 상기 분자환원촉매가 상기 엑시톤의 전자를 전달받는 것이 용이하지 않을 수 있다. 즉, 상기 유기-무기 다공체와 불완전한 결합이 형성된 상기 분자환원촉매는 상기 엑시톤으로부터 전자를 전달받으며, 상기 엑시톤의 소광 위치(quenching site)를 제공하는 것이 용이하지 않을 수 있다. 이에 따라, 상기 엑시톤이 실질적으로 접근하는 것이 용이하지 않은 소광 위치를 고려하여, 상기의 <수식 3>으로 표기된 상기 스턴-볼머 관계식은 아래의 <수식 4>와 같이 계산될 수 있다.

[275] <수식 4>

[276]

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \sum_{i=1}^n \frac{f_i}{(1 + K_i [Q] e^{V_i/V_0})}$$

[277] 여기서, f는 상기 소광 위치의 비율이고, i는 상기 발색단을 나타낸다. 상술된 바와 같이, 상기 엑시톤이 실질적으로 접근하는 것이 용이하지 않은 소광 위치를 배제하기 위해 아래의 <수식 5>과 같이 가정하였다.

[278] <수식 5>

[279]

$$K_{-1} = V_{-1} = 0$$

[280] 따라서, 상기의 <수식 5>를 상기의 <수식 4>에 대입하여, 상기 스턴-볼머 관계식은 아래의 <수식 6>과 같이 표현될 수 있다.

[281] <수식 6>

[282]

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{f_0}{1} + \frac{f_2}{(1 + K_2 [Q] e^{V_2/V_0})}$$

[283] 여기서, 상기 f_1 은 상기 엑시톤이 접근할 수 없는 상기 소광 위치의 분율이고, 상기 f_2 는 상기 엑시톤이 접근 가능한 상기 소광 위치의 분율을 나타낸다.

[284] 이에 따라, 도 8에 도시된 상기 정상상태 발광 스펙트럼의 발광세기의 비(I/I_0), 및 <표 1>에 상술된 제1 실시 예에 따른 복합 촉매의 농도([Q])를 이용하여 계산된 제1 실시 예에 따른 복합 촉매의 스텐-볼머 상수가 아래의 <표 4>에 작성되었다.

[285] [표4]

	S-V constant
f_1	0.37
f_2	0.63
K_2	159
V_2	133

[286] <표 4>에 상술된 바와 같이, 상기 분자환원촉매는 상기 유기-무기 다공체의 표면을 약 63% 감싸는 것이 상기 엑시톤의 전자 전달에 용이한 것을 확인하였다.

[287] 또한, 도 9를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 분자환원촉매의 농도가 0.013% 이상인 경우, 상기 스텐-볼머 관계식이 실질적으로 일정해지는 것을 알 수 있다.

[288]

[289] 도 11은 본 발명의 실시 예에 따른 코팅된 유기-무기 다공체의 흡광도를 나타내는 도면이다.

[290] 도 11을 참조하면, 본 발명의 비교 예 1, 및 실험 예 2-1-2 내지 실험 예 2-1-5에 따른 코팅된 유기-무기 다공체에서, 입사되는 빛에 대한 반사도가 측정되었다.

[291] 도 11에 도시된 바와 같이, 상기 코팅 공정의 반복 횟수가 증가할수록, 비교적으로 코팅된 상기 유기-무기 다공체의 상기 흡광도 피크가 장파장으로 이동하는 것을 알 수 있다.

[292] 또한, 상기 코팅 공정의 반복 횟수가 증가할수록, 코팅된 상기 유기-무기 다공체의 흡광도가 감소하는 것을 확인하였다.

[293] 이에 따라, 실험 예 2-1-5에 따른 코팅된 유기-무기 다공체의 반사도가 가장 낮은 것을 알 수 있다. 즉, 실험 예 2-1-5에 따른 코팅된 유기-무기 다공체의 광 흡수도가 가장 높은 것을 확인하였다.

[294]

[295] 도 12 및 도 13은 본 발명의 실시 예에 따른 코팅된 유기-무기 다공체의 투과전자현미경(TEM) 이미지, 및 원소 분포를 나타내는 도면이다.

[296] 도 12를 참조하면, 본 발명의 실험 예 2-1-5에 따른 코팅된 유기-무기 다공체의 티타늄, 지르코늄, 및 아연에 대한 원소 분포가 확인되었다.

[297] 도 4 및 도 5를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 지르코늄은 상기 금속 산화물 클러스터에 포함되고, 상기 아연은 상기 링커에 포함될 수 있다. 이에 따라, 상기

지르코늄, 및 상기 아연은 코팅된 상기 유기-무기 다공체의 상기 세라믹 셀의 내부에 균일하게 분포하는 것을 알 수 있다.

[298] 반면, 티타늄은 상기 세라믹 셀에 포함될 수 있고, 이에 따라, 상기 티타늄은 코팅된 상기 유기-무기 다공체의 표면에 주로 분포하는 것을 알 수 있다.

[299] 도 13을 참조하면, 도 12를 참조하여 상술된 코팅된 상기 유기-무기 다공체의 확대도가 도시되었다.

[300] 도 13에서 알 수 있듯이, 상기 코팅 공정의 반복 횟수가 50회인 경우, 상기 세라믹 층이 상기 유기-무기 다공체의 표면에 비교적으로 균일하게 코팅된 것을 알 수 있다. 다시 말하면, 상기 세라믹 층이 상기 유기-무기 다공체 표면의 전체를 비교적으로 균일한 두께로 코팅된 것을 확인하였다.

[301]

[302] 도 14는 본 발명의 실시 예에 따른 코팅된 유기-무기 다공체, 및 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 투과도를 나타내는 도면이다.

[303] 도 14를 참조하면, 본 발명의 실험 예 2-1-5에 따른 코팅된 유기-무기 다공체, 및 실험 예 2-2-5에 따른 복합 촉매의 투과도가 확인되었다.

[304] 도 4 및 도 5를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 복합 촉매는 코팅된 상기 유기-무기 다공체에 상기 분자환원촉매를 코팅하여 제조되었다.

[305] 이에 따라, 도 14에 도시된 바와 같이, 상기 복합 촉매와, 코팅된 상기 유기-무기 다공체는 실질적으로 비슷한 투과도를 나타내는 것을 확인하였다.

[306] 반면, 상술된 바와 같이, 상기 복합 촉매는 코팅된 상기 유기-무기 다공체 대비 상기 분자환원촉매를 더 포함할 수 있고, 이에 따라, 1800/cm 내지 2100/cm의 범위에서 상기 분자환원촉매의 투과도가 관찰되는 것을 알 수 있다.

[307]

[308] 도 15는 본 발명의 실시 예에 따른 코팅된 유기-무기 다공체, 및 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 질소 흡수 곡선을 나타내는 도면이다.

[309] 도 15을 참조하면, 본 발명의 비교 예 1, 및 실험 예 2-1-5에 따른 코팅된 유기-무기 다공체, 및 실험 예 2-2-5에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 표면적이 아래의 <표 5>에 작성되었다.

[310] [표5]

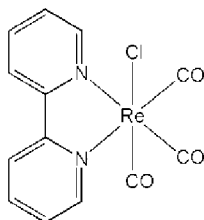
	표면적(m ² /g)
비교 예 1	882
실험 예 2-1-5	683
실험 예 2-2-5	582

[311] <표 5> 및 도 15에서 알 수 있듯이, 상기 유기-무기 다공체(비교 예 1)은 상기 세라믹 셀을 더 포함하며(실험 예 2-1-5), 상기 표면적이 감소하는 것을 알 수 있다.

- [312] 또한, 코팅된 상기 유기-무기 다공체(실험 예 2-1-5)는 상기 분자환원촉매를 더 포함하며(실험 예 2-2-5), 상기 표면적이 감소하는 것을 확인하였다.
- [313]
- [314] 도 16은 본 발명의 실시 예에 따른 코팅된 유기-무기 다공체, 및 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 기공 분포를 나타내는 도면이다.
- [315] 도 16을 참조하면, 본 발명의 비교 예 1, 및 실험 예 2-1-5에 따른 코팅된 유기-무기 다공체, 및 실험 예 2-2-5에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매 내의 기공의 분포가 확인되었다.
- [316] 도 15에 도시된 바와 같이, 비교 예 1, 및 실험 예 2-1-5에 따른 코팅된 유기-무기 다공체, 및 실험 예 2-2-5에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매는 실질적으로 비슷한 크기의 기공을 갖는 것을 알 수 있다.
- [317] 하지만, 유기-무기 다공체(비교 예 1)의 표면에 상기 세라믹 셸이 코팅되며(실험 예 2-1-5), 상기 기공의 밀도가 감소한 것을 알 수 있다.
- [318] 상기 복합 촉매(실험 예 2-2-5)는 코팅된 상기 유기-무기 다공체(실험 예 2-1-5)에 실질적으로 일부분에 상기 분자환원촉매가 결합될 수 있고, 이에 따라, 상기 복합 촉매(실험 예 2-2-5), 및 코팅된 상기 유기-무기 다공체(실험 예 2-1-5)의 상기 기공의 분포가 실질적으로 유사한 것을 확인하였다.
- [319]
- [320] 이하, 본 발명의 구체적인 실험 예에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 제조 방법 및 특성 평가 결과가 설명된다.
- [321] 비교 예 3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 제조
- [322] 이산화탄소가 포화된 3ml의 디메틸폼아마이드(DMF) 용액에 희생 전자 주개인 1,3-디메틸-2-페닐-1,3-디하이드로벤지미다졸(BIH)을 첨가한 후, 아래의 <화학식 36>으로 표기되는 0.1mM의 (bpy)Re⁺(CO)₃Cl(여기서, bpy는 2,2-비피리딘) 및, 아래의 <화학식 37>로 표기되는 0.1mM의 테트라키스(4-카복시페닐)포피린(TCPP)을 제공하여, 비교 예 3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물을 제조하였다.

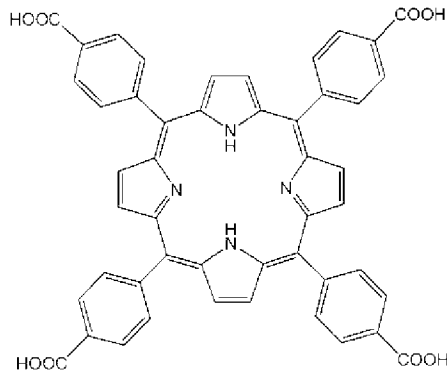
[323] <화학식 36>

[324]



[325] <화학식 37>

[326]

[327] 실험 예 3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 제조[328] 상술된 실험 예 1-1과 동일한 방법으로 수행하되, (L)Re^I(CO)₃Cl를 포함하는 에탄올 용액 내에 PCN-222(Zn)을 제공하여, 3mg의 PCN-222(Zn) 당 0.21μmol의 (L)Re^I(CO)₃Cl가 결합된 복합 촉매를 제조하였다.

[329] 이산화탄소가 포화된 3ml의 디메틸폼아마이드(DMF) 용액에 희생 전자 주개인 1,3-디메틸-2-페닐-1,3-디하이드로벤지미다졸(BIH)을 첨가한 후, 3mg의 제1 실시예에 따른 복합 촉매를 제공하여, 실험 예 3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물을 제조하였다.

[330]

[331] 실험 예 3-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 제조[332] 실험 예 3과 동일한 방법으로 수행하되, 이산화탄소가 포화된 3ml의 디메틸폼아마이드(DMF) 용액에 첨가제로 3부피%의 증류수(H₂O)를 더 제공하여, 실험 예 3-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물을 제조하였다.

[333]

[334] 실험 예 3-2에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 제조

[335] 실험 예 3과 동일한 방법으로 수행하되, 이산화탄소가 포화된 3ml의 디메틸폼아마이드(DMF) 용액에 첨가제로 3부피%의 2,2,2-트리플루오로에탄올(TFE)를 더 제공하여, 실험 예 3-2에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물을 제조하였다.

[336]

[337] 상술된 비교 예 3 및 실험 예 3 내지 실험 예 3-2에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 구성 물질이 아래의 <표 6>에 작성되었다.

[338] [표6]

	유기-무기 다공체		분자환원촉매	첨가제
	금속 산화물 클러스터	링커		
비교 예 3	-	TCP	(bpy)Re ^I (CO) ₃ Cl	-
실험 예 3	Zr ₆ O ₈	ZnP	(L)Re ^I (CO) ₃ Cl	-
실험 예 3-1	Zr ₆ O ₈	ZnP	(L)Re ^I (CO) ₃ Cl	H ₂ O
실험 예 3-2	Zr ₆ O ₈	ZnP	(L)Re ^I (CO) ₃ Cl	TFE

[339]

[340] 실험 예 4-1-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 제조

[341] 상술된 실험 예 3-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물과 동일한 방법으로 제조하되, 실험 예 1-3에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매 대신, 실험 예 2-2-1에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매를 제공하여, 실험 예 4-1-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물을 제조하였다.

[342]

[343] 실험 예 4-1-2에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 제조

[344] 상술된 실험 예 3-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물과 동일한 방법으로 제조하되, 실험 예 1-3에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매 대신, 실험 예 2-2-2에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매를 제공하여, 실험 예 4-1-2에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물을 제조하였다.

[345]

[346] 실험 예 4-1-3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 제조

[347] 상술된 실험 예 3-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물과 동일한 방법으로 제조하되, 실험 예 1-3에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매 대신, 실험 예 2-2-3에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매를 제공하여, 실험 예 4-1-3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물을 제조하였다.

[348]

[349] 실험 예 4-1-4에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 제조

[350] 상술된 실험 예 3-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물과 동일한 방법으로 제조하되, 실험 예 1-3에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매 대신, 실험 예 2-2-4에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매를 제공하여, 실험 예 4-1-4에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물을 제조하였다.

[351]

[352] 실험 예 4-1-5에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 제조

[353] 상술된 실험 예 3-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물과 동일한 방법으로 제조하되, 실험 예 1-3에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매 대신, 실험 예 2-2-5에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매를 제공하여, 실험 예 4-1-5에 따른

이산화탄소 환원용 촉매 조성물을 제조하였다.

[354]

[355] 실험 예 3-2에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 제조

[356] 상술된 실험 예 3-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물과 동일한 방법으로 제조하되, 상기 첨가제로 물 대신, 2,2,2-트리플루오로에탄올(TFE)을 제공하여, 실험 예 3-2에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물을 제조하였다.

[357]

[358] 실험 예 4-2-3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 제조

[359] 상술된 실험 예 4-1-3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물과 동일한 방법으로 제조하되, 상기 첨가제로 물 대신, 2,2,2-트리플루오로에탄올(TFE)을 제공하여, 실험 예 4-2-3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물을 제조하였다.

[360]

[361] 도 17 및 도 18은 본 발명의 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 시간에 따라 생성된 일산화탄소의 양을 나타내는 도면이다.

[362] 도 17 및 도 18을 참조하면, 실험 예 3 내지 실험 예 3-1, 및 비교 예 3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물에 LED 램프를 인가해준 시간에 따라 생성된 일산화탄소의 양, 및 겉보기 양자수율(apparent quantum yield, AQY)가 아래의 <표 7>에 작성되었다.

[363] [표7]

	LED lamp (>500nm)	$t_{ir}(h)$	CO 생성량		AQY _{co} (X10 ⁻²)
			TON	umol	
비교 예 3	On	20	3.0±0.2	0.9±<0.1	-
실험 예 3	On	62	200±50	20±5	-
실험 예 3-2	On	137	1320±170	132±17	0.52±0.02
실험 예 3-1	On	59	1130±170	113±14	1.97±0.07
실험 예 3-1	Off(dark)	10	-	-	-

[364] 도 17 및 <표 7>에서 알 수 있듯이, 비교 예 3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물은 LED 램프를 조사한지 3시간 경과 후, 분자환원촉매 1몰 대비 생성된 일산화탄소의 몰수(TON)가 실질적으로 일정해진 것을 알 수 있다. 반면, 실험 예 3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물은 LED 램프를 조사한지 60시간 경과 후에도, 생성된 일산화탄소의 몰수가 증가하는 것을 알 수 있다. 이에 따라, 도 1 및 도 2를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 LED 램프에서 조사된 빛 에너지에 의해 엑시톤을 생성하고, 생성된 상기 엑시톤을 이동시키는 상기 링커가 상기 금속 산화물 클러스터에 의해 서로 연결되어 있는 구조가 상기 이산화탄소의 환원에 더 용이한 것을 알 수 있다. 즉, 상기 링커가 일정 간격으로 배열되며,

상기 링커 간의 엑시톤이 비교적 빠르게 전달되어, 상기 이산화탄소의 환원이 더 용이하게 수행되는 것을 확인하였다.

[365] 도 18 및 <표 7>을 참조하면, 실험 예 3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물에 브뢴스테드 산(Bronsted acid)인 2,2,2-트리플루오로에탄올(TFE) 또는 물을 각각 첨가하여 실험 예 3-2 및 실험 예 3-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물이 제조되었다.

[366] 도 18 및 <표 7>에서 알 수 있듯이, 상기 이산화탄소 환원용 촉매 조성물은 상기 브뢴스테드 산을 더 포함하며, 상기 일산화탄소의 생성량이 더 증가한 것을 확인하였다. 구체적으로 실험 예 3-2에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물은 LED 램프를 조사한지 137시간 후, 상기 분자환원촉매 1몰 당 1320 ± 172 몰의 상기 일산화탄소가 생성된 것을 확인하였다. 또한, 실험 예 3-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물은 LED 램프를 조사한지 59시간 후, 상기 분자환원촉매 1몰 당 1130 ± 140 몰의 상기 일산화탄소가 생성된 것을 알 수 있다. 이에 따라, 시간 당 생성된 상기 일산화탄소의 몰수, 및 시간당 조사된 광 에너지를 이용하여, 아래의 <수식 7>에 따라, 실험 예 3-2 및 실험 예 3-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 겉보기 양자수율(apparent quantum yield, AQY)이 계산되었다.

[367] <수식 7>

$$[368] \quad AQY = \frac{2 \times (\text{조사된 광 에너지에 의해 생성된 CO의 몰수})}{(\text{조사된 광 에너지에 의해 생성된 H₂의 몰수})}$$

[369] 이에 따라, 상기 이산화탄소 환원용 촉매 조성물은 436nm에서 가장 높은 상기 일산화탄소가 생성되는 것을 확인하였다. 또한, 436nm에서의 실험 예 3-2 및 실험 예 3-1에 따른 이산화탄소 촉매 조성물의 겉보기 양자수율은 각각 및 $(0.52 \pm 0.02) \times 10^{-2}$ 및 $(1.97 \pm 0.07) \times 10^{-2}$ 인 것을 알 수 있다.

[370] 또한, <표 7>을 참조하면, 실험 예 3-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물에 LED 램프를 인가한 것과 인가하지 않은 것이 비교되었다. LED 램프를 인가하지 않고, 암실에 상기 이산화탄소 환원용 촉매 조성물을 제공하는 경우, 상기 이산화탄소 환원용 촉매 조성물은 이산화탄소를 환원시키는 공정을 수행하지 않는 것을 확인하였다.

[371]

[372] 도 19는 본 발명의 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 사이클에 따라 생성된 일산화탄소의 양을 나타내는 도면이다.

[373] 도 19를 참조하면, 본 발명의 실험 예 3-2 및 실험 예 3-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물에 LED 램프를 일정 시간 동안 인가하고, 일정 시간 동안 제공하지 않는 것을 1 사이클로 하여, 4 내지 5 사이클 이후, 생성된 일산화탄소의 양이 아래의 <표 8>에 작성되었다.

[374] [표8]

	$t_{in}(h)$	CO 생성량	
		TON	umol
실험 예 3-2	191	962	202
실험 예 3-1	71	725	152

[375] 도 19 및 <표 8>에서 알 수 있듯이, 실험 예 3-2에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물은 1번째 사이클에서 2.5umol의 상기 일산화탄소가 생성되었고, 8번째 사이클에서 23.5umol의 상기 일산화탄소가 생성된 것을 확인하였다. 이 때, 상기 사이클은 24시간마다 점진적으로 증가되어, 190시간 동안 총 202umol의 상기 일산화탄소가 생성되었다. 반면, 실험 예 3-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물은 45시간 동안 총 152.3umol의 상기 일산화탄소가 생성되는 것을 확인하였다. 이에 따라, 본 발명의 실험 예 3-2 및 실험 예 3-1에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물은 사이클에 따라 안정적으로 상기 이산화탄소 환원 공정을 수행하고, 재사용이 가능한 것을 확인하였다.

[376]

[377] 도 20은 본 발명의 실험 예 3-2에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 비활성화로 분자환원촉매 첨가에 따라 생성된 일산화탄소의 양을 나타내는 도면이다.

[378] 도 20을 참조하면, 본 발명의 실험 예 3-2에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물을 약 140시간 사용하여, 상기 일산화탄소 생성이 실질적으로 발생되지 않는 것을 확인하였다. 이에 따라, 상기 이산화탄소 환원용 촉매 조성물에 약 0.1umol의 상기 분자환원촉매를 더 첨가한 후, 시간에 따라 상기 일산화탄소가 용이하게 생성되는 것을 확인하였다.

[379] 일반적으로, 단분자의 집광성 유기 물질은 광 조사 동안 다양한 반응성 종과 반응하여 분해될 수 있다. 반면, 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 분자환원촉매를 더 첨가한 경우, 상기 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 촉매가 비활성에서 활성으로 변하는 것을 확인하였다. 이에 따라, 단분자의 집광성 유기물인 링커가 광 조사 동안 광분해되지 않는 것을 알 수 있다. 따라서, 도 3 내지 도 4를 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 링커는 상기 금속 산화물 클러스터로 결합되어, 상기 유기-무기 다공체 구조를 가질 수 있고, 이에 따라, 상기 링커는 촉매 활성동안 실질적으로 광분해없이 상기 링커의 구조를 유지할 수 있는 것을 알 수 있다.

[380]

[381] 상술된 실험 예 3-1, 및 실험 예 4-1-1 내지 실험 예 4-1-5에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 가시광 노출 시간에 따른 분자환원촉매 1몰당 생성된 일산화탄소의 몰수(TON), 및 전체 생성량이 아래의 <표 9>에 작성되었다.

[382] [표9]

	t_{in} (hr)	CO 생성량	
		TON	umol
실험 예 3-1	42	562	118
실험 예 4-1-1	42	248	52
실험 예 4-1-2	42	214	45
실험 예 4-1-3	42	495	104
실험 예 4-1-5	42	152	32

[383] <표 9>에서 알 수 있듯이, 상기 코팅 공정의 횟수가 0회 초과 20회 미만으로 제조된 상기 복합 촉매를 포함하는 촉매 조성물의 상기 일산화탄소 생성량은 실질적으로 거의 일정한 것을 알 수 있다.

[384] 반면, 상기 코팅 공정 횟수가 20회 이상으로 제조된 상기 복합 촉매를 포함하는 상기 촉매 조성물의 상기 일산화탄소 생성량은 상기 코팅 공정 횟수가 증가할수록, 감소하는 것을 알 수 있다.

[385] 즉, 상기 코팅 공정의 횟수가 20회으로 제조된 상기 복합 촉매를 포함하는 상기 촉매 조성물(실험 예 4-1-3)이 상기 세라믹 셀을 포함하는 상기 복합 촉매를 포함하는 상기 촉매 조성물 중에서 가장 높은 상기 일산화탄소 생성량을 갖는 것을 알 수 있다.

[386] 또한, 실험 예 4-1-3에 따라 제조된 상기 촉매 조성물은 실험 예 3-1에 따른 복합 촉매(즉, 상기 세라믹 셀을 포함하지 않는 상기 복합 촉매를 포함하는 상기 촉매 조성물)와 실질적으로 유사한 상기 일산화탄소 생성량을 갖는 것을 확인하였다.

[387]

[388] 이에 따라, 상기 일산화탄소의 생성량이 높은 상기 촉매 조성물의 상기 첨가제의 종류를 변화시켜, 실험 예 3-2, 및 실험 예 4-2-3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물을 제조하였다.

[389] 상술된 실험 예 4-1-3, 및 실험 예 4-2-3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물에 4 내지 5회 상기 이산화탄소를 제공하며, 측정된 상기 일산화탄소의 생성량이 아래의 <표 10>에 작성되었다.

[390] [표10]

	t_{in} (hr)	CO 생성량	
		TON	umol
실험 예 4-1-3	71	943	198
실험 예 4-2-3	191	1,466	308

[391] <표 10>에서 알 수 있듯이, 상기 촉매 조성물은 상기 첨가제로 상기 물보다

상기 2,2,2-트리플루오로에탄올을 포함하는 경우, 더 높은 상기 일산화탄소 생성량을 나타내는 것을 알 수 있다.

[392]

[393] 도 21은 본 발명의 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 촉매당 일산화탄소 발생효율을 나타내는 도면이다.

[394] 도 21을 참조하면, <표 9> 및 <표 10>를 참조하여 상술된 바와 같이, 높은 상기 일산화탄소 생성량을 나타내는 상기 2,2,2-트리플루오로에탄올을 상기 첨가제로 더 포함하는 상기 촉매 조성물의 일산화탄소 발생효율이 확인되었다.

[395] 도 21에 도시된 바와 같이, 일정시간이 경과되면, 암실에서 상기 이산화탄소를 30분간 불어 넣어준 후(*표시), 상기 촉매 조성물의 촉매 활성이 확인되었다. 이 때, 촉매 활성을 측정하는 초기 단계에서는 실험 예 3-2에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물이 실험 예 4-2-3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물보다 높은 상기 일산화탄소 발생효율을 나타내는 것을 알 수 있다.

[396] 그러나, 상기 이산화탄소를 불어 넣어준 후, 2번째 재시작한 이후부터, 실험 예 4-2-3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물이 실험 예 3-2에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물보다 높은 상기 일산화탄소 발생효율을 나타내는 것을 확인하였다.

[397] 또한, 5번째 재시작(마지막 *표시)하는 경우, 상기 촉매 조성물에 상기 분자환원촉매를 더 첨가하여, 상기 촉매 조성물의 상기 일산화탄소 발생효율을 확인하였다. 이 때, 도 21에 도시된 바와 같이, 상기 촉매 조성물의 상기 시간에 따른 상기 일산화탄소 발생효율이 증가하는 것을 알 수 있다.

[398] 일반적으로, 단분자의 집광성 유기 물질은 광 조사 동안 다양한 반응성 종과 반응하여 분해될 수 있다. 반면, 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 분자환원촉매를 더 첨가한 경우, 상기 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 촉매의 활성도가 증가하는 것을 확인하였다. 이에 따라, 단분자의 집광성 유기물질인 링커가 광 조사 동안 광분해되지 않는 것을 알 수 있다.

[399]

[400] 도 22는 본 발명의 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 총반응시간 대비 적산된 일산화탄소 발생량을 나타내는 도면이다.

[401] 도 22를 참조하면, 도 21을 참조하여 상술된, 실험 예 3-2, 및 실험 예 4-2-3에 따른 이산화탄소 환원용 촉매 조성물의 1몰당 생성된 일산화탄소의 몰수(TON)를 적산하였다.

[402] 이에 따라, 도 21을 참조하여 상술된 바와 같이, 상기 세라믹 셀을 더 포함하는 상기 촉매 조성물(실험 예 4-2-3)은 상기 촉매 활성 초기에는 상기 세라믹 셀을 포함하지 않는 상기 촉매 조성물(실험 예 3-2)보다 낮은 상기 일산화탄소 생성량을 나타내는 것을 알 수 있다.

[403] 반면, 상기 촉매 활성 시간이 증가될수록, 상기 세라믹 셀을 포함하는 상기 촉매 조성물(실험 예 4-2-3)의 상기 일산화탄소 생성량이, 상기 세라믹 셀을 포함하지

않는 상기 촉매 조성물(실험 예 3-2)의 상기 일산화탄소 생성량보다 더 높은 것을 확인하였다.

[404]

[405] 이상, 본 발명의 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

산업상 이용가능성

[406] 본 발명의 실시 예에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매는 링커를 포함하는 유기-무기 다공체, 및 상기 유기-무기 다공체와 결합되고, 상기 링커로부터 전자를 전달받아 촉매 활성을 나타내는 분자환원촉매를 포함할 수 있고, 이에 따라, 전자를 이산화탄소로 제공하여 이산화탄소를 일산화탄소로 환원시키는 촉매로 사용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 유기-무기 다공체; 및
 상기 유기-무기 다공체와 결합된 분자환원촉매를 포함하되,
 상기 유기-무기 다공체는, 금속 산화물 클러스터, 및 상기 금속 산화물 클러스터 사이의 링커로 집광성 유기 물질을 포함하고,
 상기 링커는, 가시광을 흡수하여 엑시톤을 형성하고, 상기 링커 간의 에너지 전달로 상기 엑시톤을 이동시켜, 상기 엑시톤의 전자를 상기 분자환원촉매로 전달하는 것을 포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매.
- [청구항 2] 제1 항에 있어서,
 상기 유기-무기 다공체는, 표면을 감싸는 세라믹 셸을 더 포함하고,
 상기 링커에서 형성된 상기 엑시톤의 전자가 상기 세라믹 셸이 코팅된 상기 금속 산화물 클러스터를 거쳐, 상기 분자환원촉매로 전달되는 것을 포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매.
- [청구항 3] 제2 항에 있어서,
 상기 세라믹 셸은, 금속산화물 또는 금속황화물 중에서 적어도 어느 하나인 것을 포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매.
- [청구항 4] 제3 항에 있어서,
 상기 금속산화물은, 티타늄산화물, 아연산화물, 주석산화물, 알루미늄산화물, 철산화물, 지르코늄산화물, 또는 하프늄산화물 중에서 적어도 어느 하나인 것을 포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매.
- [청구항 5] 제3 항에 있어서,
 상기 금속황화물은, 아연황화물, 카드뮴황화물, 또는 주석황화물 중에서 적어도 어느 하나인 것을 포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매.
- [청구항 6] 제1 항에 있어서,
 상기 링커는, 금속-포피린 유도체, 스쿠아레인 유도체, 또는 금속 착화합물 중에서 적어도 어느 하나인 것을 포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매.
- [청구항 7] 제1 항에 있어서,
 상기 분자환원촉매는, 레늄(Re), 루비듐(Ru), 망간(Mn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe) 또는 이리듐(Ir) 중에서 적어도 어느 하나의 금속 원소를 갖는 금속 착화합물인 것을 포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매.
- [청구항 8] 제1 항에 있어서,
 상기 분자환원촉매는, 카르복시기(COOH), 인산기(PO_3H_2) 또는 CNCOON 기 중에서 어느 하나의 작용기로 상기 유기-무기 다공체와 결합되는 것을 포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매.
- [청구항 9] 제1 항에 있어서,
 상기 금속 산화물 클러스터는, 지르코늄 산화물 클러스터(Zr_6O_8)인 것을

- 포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매.
- [청구항 10] 제1 항 또는 제2 항 중에서 어느 한 항에 따른 이산화탄소 환원용 복합 촉매, 및 희생 전자 주개(sacrificial electron donor)를 포함하는 이산화탄소 환원용 촉매 조성물.
- [청구항 11] 제10 항에 있어서,
상기 희생 전자 주개는,
1,3-디메틸-2-페닐-1,3-디하이드로벤지미다졸(BIH), 또는
트리에탄올아민(TEOA) 중에서 적어도 어느 하나인 것을 포함하는
이산화탄소 환원용 촉매 조성물.
- [청구항 12] 제10 항에 있어서,
2,2,2-트리플루오로에탄올(TFE), 또는 물 중에서 적어도 어느 하나의
첨가제를 더 포함하는 이산화탄소 환원용 촉매 조성물.
- [청구항 13] 유기-무기 다공체를 준비하는 단계; 및
분자환원촉매를 포함하는 용액 내에 상기 유기-무기 다공체를 분산시켜,
상기 유기-무기 다공체, 및 상기 분자환원촉매가 결합된 복합 촉매를
제조하는 단계를 포함하되,
상기 유기-무기 다공체는, 금속 산화물 클러스터, 및 상기 금속 산화물
클러스터 사이의 링커로 집광성 유기 물질을 포함하고,
상기 링커는, 가시광을 흡수하여 엑시톤을 형성하고, 상기 링커 간의
에너지 전달로 상기 엑시톤을 이동시켜, 상기 엑시톤의 전자를 상기
분자환원촉매로 전달하는 것을 포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매의
제조 방법.
- [청구항 14] 제13 항에 있어서,
상기 분자환원촉매는, 상기 유기-무기 다공체 대비 0.01% 이상의 범위로
혼합되는 것을 포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조 방법.
- [청구항 15] 제13 항에 있어서,
상기 유기-무기 다공체를 준비하는 단계 후에, 상기 유기-무기 다공체의
표면에 세라믹 셸을 코팅하는 단계를 더 포함하되,
상기 링커에서 형성된 상기 엑시톤의 전자가 상기 세라믹 셸이 코팅된
상기 금속 산화물 클러스터를 거쳐, 상기 분자환원촉매로 전달되는 것을
포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조 방법.
- [청구항 16] 제15 항에 있어서,
상기 세라믹 셸을 코팅하는 단계는, 원자층 증착법에 의해 수행되는 것을
포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조 방법.
- [청구항 17] 제15 항에 있어서,
상기 세라믹 셸을 코팅하는 단계는,
상기 유기-무기 다공체를 챔버 내에 장입하는 단계;
상기 챔버 내에 금속 전구체를 제공하는 단계; 및

상기 챔버 내에 산소 전구체를 제공하여, 상기 유기-무기 다공체의 표면에 결합된 상기 금속 전구체와 상기 산소 전구체를 반응시키는 단계를 포함하되,

상기 금속 전구체를 제공하는 단계, 및 상기 산소 전구체를 제공하는 단계는 하나의 단위 공정으로 정의되고,

상기 단위 공정이 반복적으로 수행되는 것을 포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조 방법.

[청구항 18] 제17 항에 있어서,

상기 단위 공정은, 15회 내지 25회의 범위로 수행되는 것을 포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조 방법.

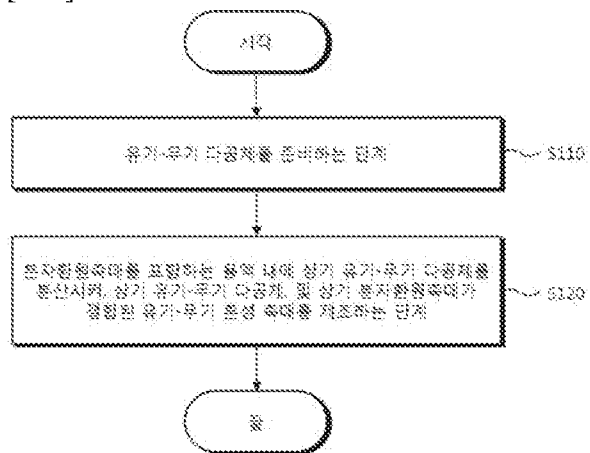
[청구항 19] 제17 항에 있어서,

상기 금속 전구체는, 티타늄 아이소프로폭사이드(TTIP)인 것을 포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조 방법.

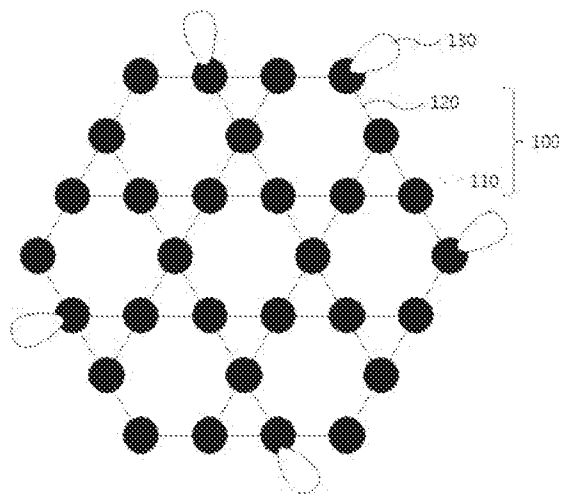
[청구항 20] 제17 항에 있어서,

상기 산소 전구체는, 물인 것을 포함하는 이산화탄소 환원용 복합 촉매의 제조 방법.

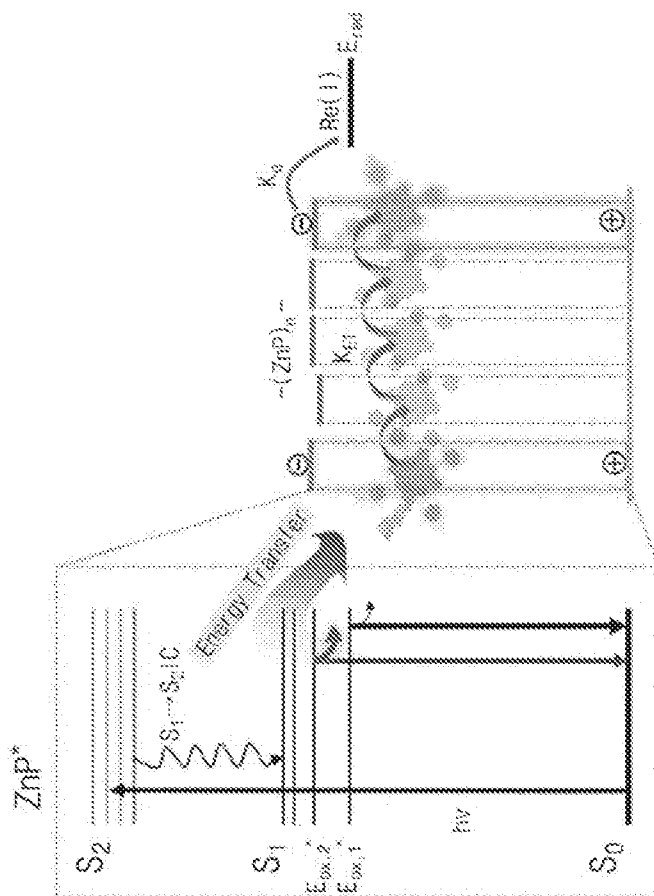
[51]



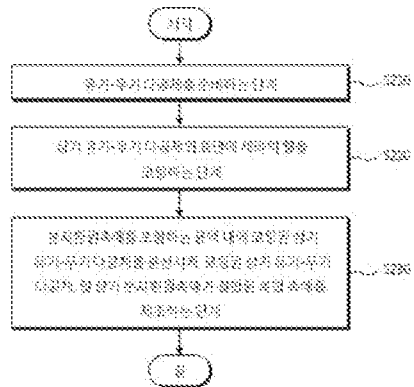
[도2]



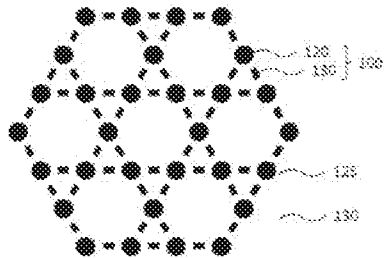
[도3]



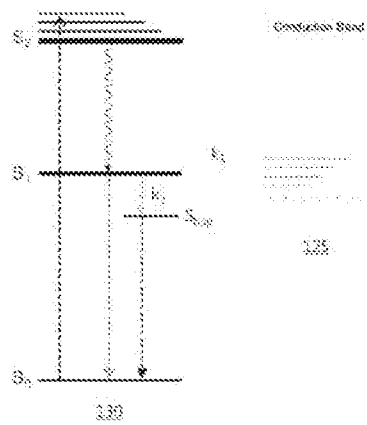
[도4]



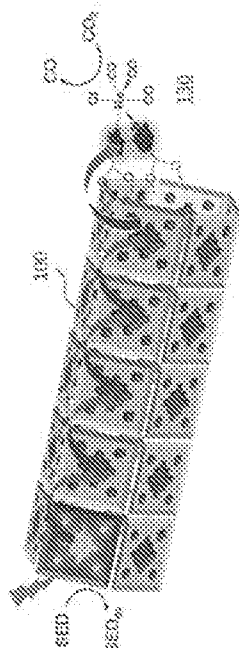
[도5]



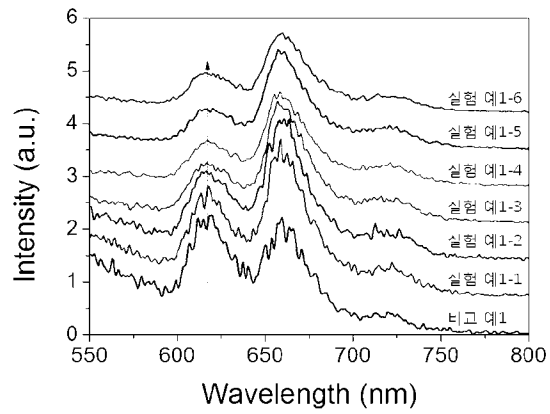
[도6]



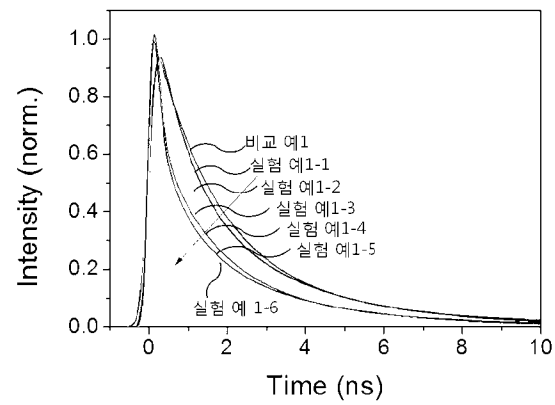
[도7]



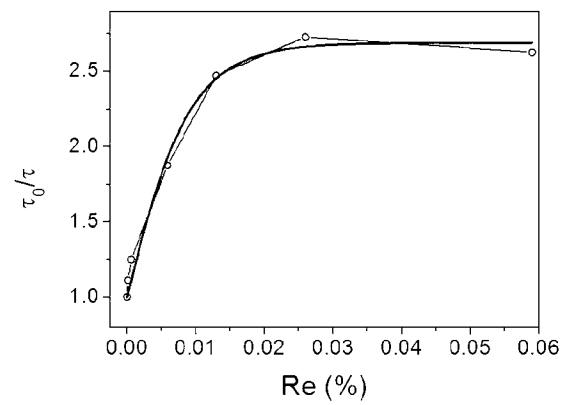
[도8]



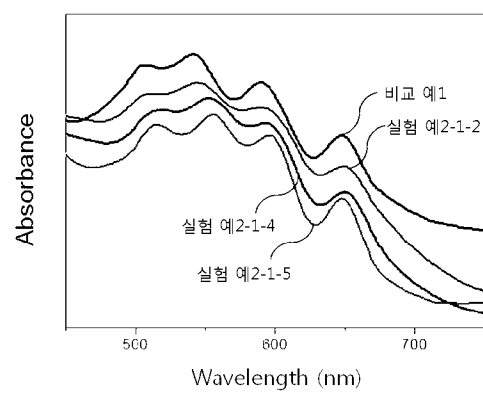
[도9]



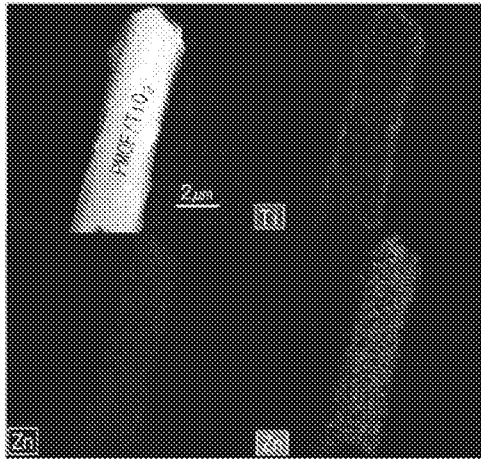
[도10]



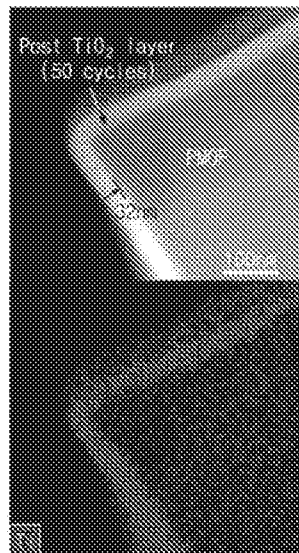
[도11]



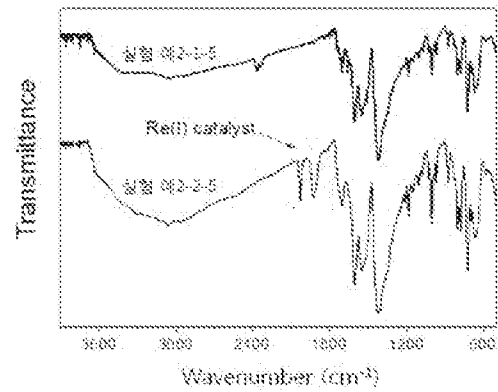
[도12]



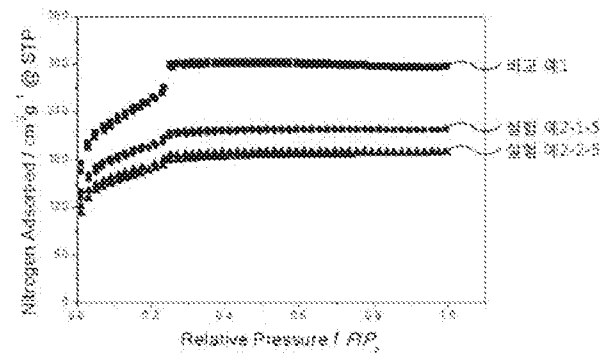
[도13]



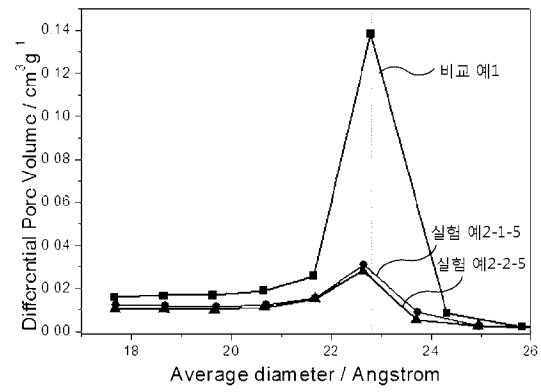
[도14]



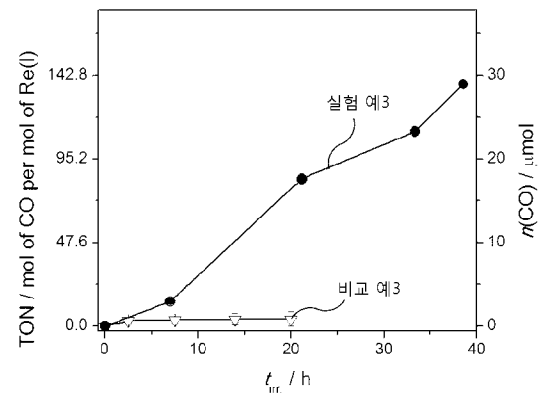
[도15]



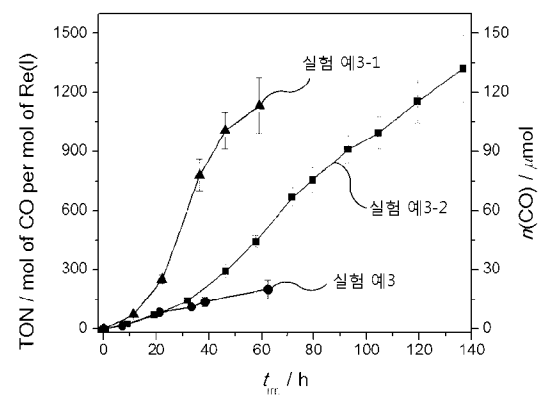
[도16]



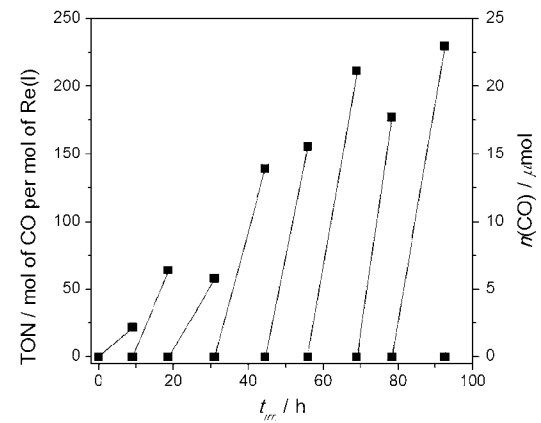
[도17]



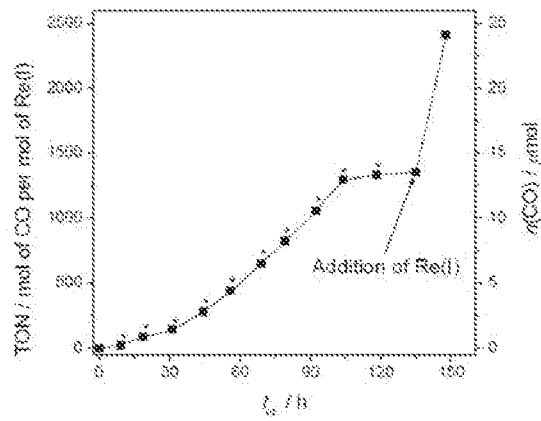
[도18]



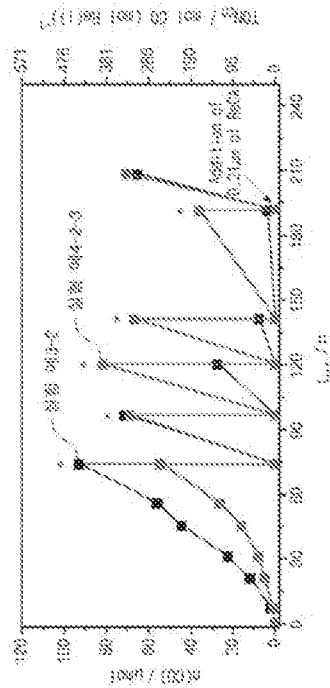
[도19]



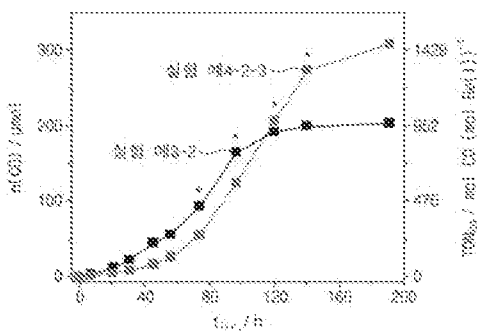
[도20]



[도21]



[도22]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/011194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 35/00(2006.01)i, B01J 31/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 35/00; B01D 53/86; B01J 20/02; B01J 23/50; B01J 37/04; B82Y 30/00; B82Y 40/00; C01B 32/40; C25B 11/04; B01J 31/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: carbon dioxide, catalyst, ceramic, metal oxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2017-0100181 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 04 September 2017 See claims 1-10.	1-20
A	KR 10-2018-0088086 A (CHUNG-ANG UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMY COOPERATION FOUNDATION) 03 August 2018 See the entire document.	1-20
A	KR 10-2018-0037729 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 April 2018 See the entire document.	1-20
A	KR 10-2017-0141459 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 26 December 2017 See the entire document.	1-20
A	KR 10-1858094 B1 (KOREA INSTITUTE OF CERAMIC ENGINEERING AND TECHNOLOGY et al.) 17 May 2018 See the entire document.	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 JANUARY 2020 (06.01.2020)

Date of mailing of the international search report

06 JANUARY 2020 (06.01.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/011194

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0100181 A	04/09/2017	KR 10-1798058 B1	12/12/2017
KR 10-2018-0088086 A	03/08/2018	KR 10-1928641 B1	12/12/2018
KR 10-2018-0037729 A	13/04/2018	KR 10-1955236 B1	30/05/2019
KR 10-2017-0141459 A	26/12/2017	KR 10-1885321 B1	29/08/2018
KR 10-1858094 B1	17/05/2018	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 35/00(2006.01)i, B01J 31/16(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 35/00; B01D 53/86; B01J 20/02; B01J 23/50; B01J 37/04; B82Y 30/00; B82Y 40/00; C01B 32/40; C25B 11/04; B01J 31/16

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 이산화탄소 (carbon dioxide), 촉매 (catalyst), 세라믹 (ceramic), 금속산화물 (metal oxide)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2017-0100181 A (고려대학교 산학협력단) 2017.09.04 청구항 1-10	1-20
A	KR 10-2018-0088086 A (중앙대학교 산학협력단) 2018.08.03 전체 문헌	1-20
A	KR 10-2018-0037729 A (한국과학기술연구원) 2018.04.13 전체 문헌	1-20
A	KR 10-2017-0141459 A (한국과학기술원 등) 2017.12.26 전체 문헌	1-20
A	KR 10-1858094 B1 (한국세라믹기술원 등) 2018.05.17 전체 문헌	1-20

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 01월 06일 (06.01.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 01월 06일 (06.01.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



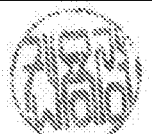
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0100181 A	2017/09/04	KR 10-1798058 B1	2017/12/12
KR 10-2018-0088086 A	2018/08/03	KR 10-1928641 B1	2018/12/12
KR 10-2018-0037729 A	2018/04/13	KR 10-1955236 B1	2019/05/30
KR 10-2017-0141459 A	2017/12/26	KR 10-1885321 B1	2018/08/29
KR 10-1858094 B1	2018/05/17	없음	