



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0114870  
(43) 공개일자 2017년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C01B 3/04 (2006.01) B01J 23/52 (2006.01)  
 B01J 23/56 (2006.01) C01B 32/50 (2017.01)  
 C25B 11/04 (2006.01) C25B 3/04 (2006.01)  
 H01B 1/04 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C01B 3/04 (2013.01)  
 B01J 23/52 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2016-0042551  
 (22) 출원일자 2016년04월06일  
 심사청구일자 2016년04월06일

(71) 출원인  
 연세대학교 산학협력단  
 서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
 (72) 발명자  
 이동일  
 서울특별시 강서구 우현로 67, 128동 702호(화곡동, 강서힐스테이트)  
 이용진  
 대전광역시 중구 대전천서로181번길 30-25(석교동)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 김연권

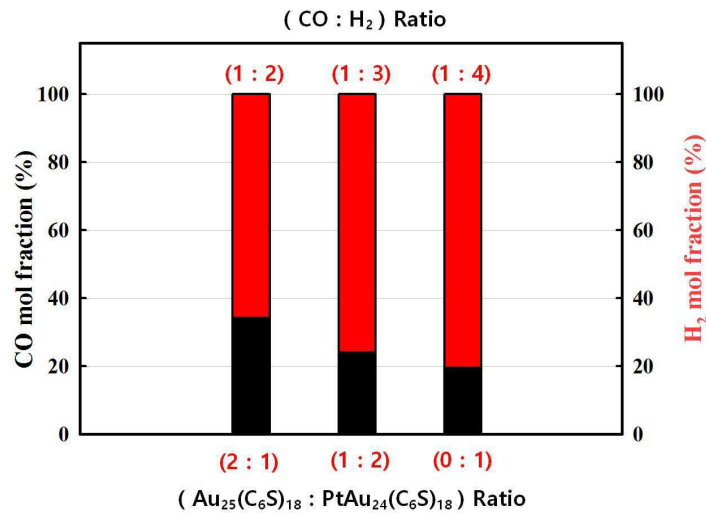
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 금 나노 클러스터와 금 나노 기반의 합금 클러스터를 이용한 이산화탄소의 전기화학적 전환 및 합성가스의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 금 나노 클러스터와 금 나노 기반의 합금 클러스터를 이용한 이산화탄소의 전기화학적 전환 및 합성가스의 제조방법을 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 합성가스를 제조하는 방법은 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 및 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>를 포함하는 촉매를 이용하여 이산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

*B01J 23/56* (2013.01)  
*C01B 32/50* (2017.08)  
*C25B 11/04* (2013.01)  
*C25B 3/04* (2013.01)  
*H01B 1/04* (2013.01)  
*C01B 2203/1041* (2013.01)

**최우준**

서울특별시 도봉구 해등로25길 41, 701동 1201호(쌍문동, 한양7차아파트)

(72) 발명자

**임상혁**

서울특별시 구로구 남부순환로95길 88, 102동 1910호(개봉동, 두산아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011-0031524
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	다 전자 전달 나노입자를 이용한 선택적 CO2 전환 전기화학 촉매의 개발
기여율	1/1
주관기관	한국과학기술연구원
연구기간	2015.06.01 ~ 2016.05.31

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

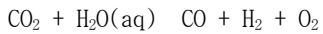
Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 및 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>를 포함하는 촉매를 이용하여 이산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성 가스를 제조하는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

이산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 반응식은 아래와 같고,

[반응식]



상기 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>는 일산화탄소를 생성하는 반응을 촉진하며,

상기 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>는 수소를 생성하는 반응을 촉진하는 것을 특징으로 하는 합성가스를 제조하는 방법.

**청구항 3**

제2항에 있어서,

상기 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 및 상기 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>의 조성비 조절을 통하여 제조되는 합성가스 내의 일산화탄소 및 수소의 생성비를 조절하는 것을 특징으로 하는 합성가스를 제조하는 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서,

상기 합성가스 내의 일산화탄소 및 수소의 생성비는 1:1.2 내지 1:4인 것을 특징으로 하는 합성가스를 제조하는 방법.

**청구항 5**

제2항에 있어서,

상기 이산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 방법은 수용액 상에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 합성가스를 제조하는 방법.

**청구항 6**

이산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 데에 이용되는 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 및 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>를 포함하는 촉매에 있어서,

상기 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 및 상기 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>의 조성비는 1:0.5~2인 것을 특징으로 하는 촉매.

**청구항 7**

이산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 데에 이용되는 전극에 있어서, Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 및 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>를 포함하는 촉매, 카본블랙 및 나피온을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 촉매 및 카본블랙의 무게비는 1:1인 것을 특징으로 하는 수소 기체 발생용 전극.

**청구항 9**

PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 촉매를 이용하여 이산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 금 나노 클러스터와 금 나노 기반의 합금 클러스터를 이용한 이산화탄소의 전기화학적 전환 및 합성 가스의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>의 금 나노 클러스터와 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>의 금 나노 기반의 합금 클러스터 포함하는 촉매를 이용하여 수용액 상에서 이산화탄소의 전기화학적 전환을 통해 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 합성가스(synthesis gas), 또는 약어로 신가스(syngas)는 일산화탄소(CO) 및 수소(H<sub>2</sub>)를 함유한 가스 혼합물이고, 이러한 가스 혼합물은 또한 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)를 함유할 수 있다. 예를 들어, 합성가스는 탄소 함유 연료의 특정 발열량을 지니는 기체 생성물로의 가스화에 의해 발생된다.

[0004] 합성가스는 천연 가스의 약 50%의 에너지 밀도를 지닌다. 합성가스는 태워질 수 있고, 그에 따라서 연료 공급 원으로서 사용될 수 있다. 또한 합성 가스는 다른 화학 생성물의 발생에서 중간체 생성물로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 합성가스는 석탄 또는 폐기물의 가스화에 의해 발생될 수 있다.

[0005] 합성가스의 발생에서, 탄소가 물과 반응될 수 있거나 탄화수소가 산소와 반응될 수 있다. 산업용 가스, 비료, 화학물질 및 그 밖의 화학적 생성물을 발생시키기 위해 합성 가스를 처리하는 상업적으로 이용 가능한 기술이 있다. 그러나, 합성가스의 발생 및 전환을 위한 대부분의 공지된 기술(예, 수-이동-반응(water-shift reaction)은 필요량의 수소를 합성하는 것이 중국적으로는 기후에 유해한 가스로서 대기 중에 방출되는 다량의 과잉 이산화탄소의 발생을 초래한다는 문제점을 지닌다.

[0006] 합성가스의 생산을 위한 또 다른 공지된 기술인 반응식 2CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> → 2CO + 4H<sub>2</sub>에 따른 메탄의 부분 산화에서는 CO:H<sub>2</sub>의 최대 비율이 2:1에 이를 수 있다. 그러나, 이의 단점은 에너지 집약적으로 생산되는 순수한 산소를 사용한다는 점이다. 또한, 또 다른 공지된 기술인 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질반응은 일산화탄소 함량이 높은 합성가스(CO:H<sub>2</sub> = 1:1)를 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다.

[0007] 한편, 지구온난화의 주요 원인인 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)는 그 물질의 포집과 저장뿐만 아니라 보다 유용한 물질로 전환

하여 재생 가능한 에너지의 원료로 사용하는 것이 이산화탄소 저감의 장기적인 측면에서 중요하다.

- [0008] 이산화탄소를 수용액 상에서 일산화탄소와 수소로 전환하고 이를 이용한 합성가스의 제조는 현재 메탄과 석탄을 사용하는 합성가스 제조의 시설을 활용할 수 있을 뿐만 아니라, 이에 태양에너지 및 풍력 에너지 같은 친환경 에너지를 도입할 경우 이산화탄소의 저감에 파급적인 효과를 가져올 수 있다.
- [0009] 이에 많은 연구진들이 다양하게 개질된 금속 촉매를 사용하여 이산화탄소를 다른 유용한 물질로 전환하고자 하였다. 그 중 금(Au) 또는 은(Ag)과 같은 귀금속을 사용하여 이산화탄소를 전환하고자 하는 시도들이 있었으며, 현재까지 금(Au) 원자 25개로 이루어진 금 나노 클러스터(Au<sub>25</sub>)를 사용한 경우, 수용액 상에서 일산화탄소에 대하여 90% 이상의 패러데이 효율 갖는다는 것이 보고된 바 있다.
- [0010] 금 원자 25개(Au<sub>25</sub>)로 이루어진 금 나노 클러스터에 백금(Pt)을 도핑하여 합성한 PtAu<sub>24</sub>는 그 중앙에 백금 원자가 자리잡은 구조를 가지고 있고, 그 에너지 구조가 기존의 Au<sub>25</sub>와 상이하여 전기화학적 촉매로서의 기능을 미세하게 조절할 수 있다. PtAu<sub>24</sub>는 Au<sub>25</sub>의 안정한 구조를 바탕으로 백금이 중앙에 도핑됨으로써 촉매로서의 안정성을 가질 뿐만 아니라 Au<sub>25</sub>와는 다른 촉매 선택성을 보여줄 수 있을 것으로 기대된다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0012] 본 발명의 실시예는 금 나노 클러스터와 금 나노 기반의 합금 클러스터를 포함하는 촉매를 이용하여 수용액 상에서 이산화탄소의 전기화학적 전환을 통해 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스를 제조하는 방법은 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 및 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>를 포함하는 촉매를 이용하여 이산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조한다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스를 제조하는 방법에 있어서, 이산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 반응식은 아래와 같고,
- [0016] [반응식]
- [0017]  $CO_2 + H_2O(aq) \rightarrow CO + H_2 + O_2$
- [0018] 상기 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>는 일산화탄소를 생성하는 반응을 촉진하며, 상기 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>는 수소를 생성하는 반응을 촉진할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스를 제조하는 방법에 있어서, 상기 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 및 상기 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>의 조성비 조절을 통하여 제조되는 합성가스 내의 일산화탄소 및 수소의 생성비를 조절할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스를 제조하는 방법에 있어서, 상기 합성가스 내의 일산화탄소 및 수소의 생성비는 1:1.2 내지 1:4일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스를 제조하는 방법에 있어서, 상기 이산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 방법은 수용액 상에서 이루어질 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매는 이산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 데에 이용되는 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 및 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>를 포함하는 촉매에 있어서, 상기 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 및 상기 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>의 조성비는 1:0.5~2인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극은 이산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 데에 이용되는 전극에 있어서, Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 및 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>를 포함하는 촉매, 카본블랙 및 나피온을 포함하는 것을

특징으로 한다.

- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극에 있어서, 상기 촉매 및 카본블랙의 무게비는 1:1일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 실시예에 따른 합성가스를 제조하는 방법은 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 촉매를 이용하여 이산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조한다.

**발명의 효과**

- [0027] 본 발명의 실시예에 따르면, 금 나노 클러스터와 금 나노 기반의 합금 클러스터를 포함하는 촉매를 이용하여 수용액 상에서 이산화탄소의 전기화학적 전환을 통해 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 용이하게 제조할 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금 나노 클러스터와 금 나노 기반의 합금 클러스터의 조성비를 조절하여 합성가스 내의 일산화탄소 및 수소의 생성비를 선택적으로 용이하게 조절할 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 합성가스 내의 일산화탄소 및 수소의 생성비를 다양하게 조절함으로써 제조된 합성가스를 아세트산, 에틸렌, 메탄올 또는 메탄가스 등의 제조에 다양하게 응용할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0031] 도 1은 (a) Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 금 나노 클러스터의 기하학적인 구조와, (b) PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 금 나노 기반의 합금 클러스터의 기하학적인 구조를 도시한 것이다.
- 도 2는 (a) Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 금 나노 클러스터 및 (b) PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 금 나노 기반의 합금 클러스터의 질량 분석 그래프를 도시한 것이다.
- 도 3은 (a) Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 금 나노 클러스터 및 (b) PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 금 나노 기반의 합금 클러스터의 트리클로로에틸렌(trichloroethylene) 용액상 자외선-가시광선-근적외선(UV-Vis-NIR) 흡수 스펙트럼을 도시한 것이다.
- 도 4는 구형파 볼타모그램(the Square-Wave Boltammogram, SWV)을 통하여 (a) Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 금 나노 클러스터 및 (b) PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 금 나노 기반의 합금 클러스터의 산화, 환원 피크를 분석한 그래프를 도시한 것이다.
- 도 5는 이산화탄소의 전기화학적 전환 반응에 사용된 H-형 셀(반응기)의 구성을 도시한 것이다.
- 도 6은 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 및 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>를 포함하는 촉매를 기반으로 한 카본블랙 및 나피온 복합체 전극(Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>-PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>/카본블랙/나피온 복합체 전극)을 사용하여 발생한 일산화탄소와 수소의 생성비를 조절한 그래프를 도시한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0032] 이하에서 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐리는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 또한, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 설정된 용어들로서 이는 생산자의 의도 또는 당업계의 관례에 따라 달라질 수 있으므로, 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0034] 이하에서 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.
- [0035] 본 발명은 금 나노 클러스터와 금 나노 기반의 합금 클러스터를 포함하는 촉매를 이용한 이산화탄소의 전기화학적 전환 및 합성가스의 제조방법에 관한 것이고, 보다 상세하게는 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 금 나노 클러스터 및 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 금 나노 기반의 합금 클러스터를 포함하는 촉매를 이용하여 수용액 상에서 이산화탄소의 전기화학적 전환을 통해 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 방법에 관한 것이다.

- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스를 제조하는 방법은  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  금 나노 클러스터(이하,  $Au_{25}(C_6S)_{18}$ 라고 함)와  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$  금 나노 기반의 합금 클러스터(이하,  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 라고 함)를 포함하는 촉매를 이용하고, 상기  $Au_{25}(C_6S)_{18}$ 와 상기  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 의 조성비를 조절하여, 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스 내의 일산화탄소 및 수소의 생성비를 선택적으로 용이하게 조절할 수 있다.
- [0037] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스를 제조하는 방법에 있어서, 일산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 반응식은 아래와 같고,
- [0038] [반응식]
- [0039]  $CO_2 + H_2O(aq) \rightarrow CO + H_2 + O_2$
- [0040] 상기  $Au_{25}(C_6S)_{18}$ 는 일산화탄소를 생성하는 반응을 촉진하는 일산화탄소로의 전기화학적 전환 선택성이 높고, 상기  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 는 수소를 생성하는 반응을 촉진하는 수소로의 전기화학적 전환 선택성이 높아, 상기  $Au_{25}(C_6S)_{18}$ 와 상기  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 의 조성비 조절을 통하여 제조되는 합성가스 내의 일산화탄소 및 수소의 생성비를 조절할 수 있다.
- [0041] 이 때, 상기 합성가스 내의 일산화탄소 및 수소의 생성비는 1:1.2 내지 1:4일 수 있다.
- [0042] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 방법은 수용액 상에서 이루어질 수 있다. 일산화탄소의 반응에서 물과 일산화탄소만을 이용하여 반응시키는 경우, 특히 물로부터 얻어져 음극에서 발생하는 수소 양이온( $H^+$ )은 일산화탄소의 일산화탄소로의 전환에 쓰일 수 있다. 이에 따라 다른 화학적인 배출물이 없이 순수하게 수소와 일산화탄소를 얻어 낼 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매는 일산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 데에 이용되는  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  및  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 를 포함하는 촉매에 있어서, 상기  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  및 상기  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 의 조성비는 1:0.5~2일 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매를 일산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 데에 활용하기 위해서는 상기 촉매를 포함하는 전극을 제조하여 사용할 수 있다.
- [0045] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극은 일산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 데에 이용되는 전극에 있어서,  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  및  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 를 포함하는 촉매, 카본블랙 및 나피온을 포함할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극에 있어서, 나피온은 촉매와 카본블랙 간의 견고한 고정을 위해 사용된다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극에 있어서, 상기 촉매 및 카본블랙의 무게비는 1:1일 수 있다. 여기서, 무게비는 질량비를 의미할 수 있다. 상기 촉매 및 카본블랙의 무게비가 1:1일 경우, 수소 기체 발생용 촉매가 카본블랙의 표면을 단일층으로 덮을 수 있어 최소한의 촉매를 사용하여 원가를 절감할 수 있음과 동시에 최대 촉매 효율을 나타낸다.
- [0048] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 합성가스를 제조하는 방법은  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 로만 이루어진  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$  촉매를 이용하여 일산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조할 수도 있다.
- [0050] 이하에서 도면 및 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 하기 도면 및 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시적인 것으로, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0052] 이하에서 도 1 내지 도 4를 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 금 나노 클러스터와 금 나노 기반의 합금 클러스터를 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0053] 도 1은 (a)  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  금 나노 클러스터의 기하학적인 구조와, (b)  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$  금 나노 기반의 합금 클러스터의 기하학적인 구조를 도시한 것이다.

- [0054] 도 1을 참조하면, (a)의  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  금 나노 클러스터는 금(Au) 원자(주황색) 25개가  $C_6S(1\text{-hexanethiol})$  리간드(연두색)에 의해 보호된 구조인 것을 알 수 있고, (b)의  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$  금 나노 기반의 합금 클러스터는 금 원자(주황색) 25개로 이루어진  $Au_{25}$ 에서 중앙에 있는 금 원자 하나가 백금(Pt)(파란색)으로 도핑된  $PtAu_{24}$ 가  $C_6S$  리간드(주황색)에 의해 보호된 구조인 것을 알 수 있다.
- [0055] 도 2 내지 도 4는 (a)  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  금 나노 클러스터 및 (b)  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$  금 나노 기반의 합금 클러스터의 특성을 나타낸 것이다. 도 2 내지 도 4에 있어서, (a)는  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  금 나노 클러스터를 나타내고, (b)는  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$  금 나노 기반의 합금 클러스터를 나타낸다.
- [0056] 먼저, 도 2는 (a)  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  금 나노 클러스터 및 (b)  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$  금 나노 기반의 합금 클러스터의 질량 분석 그래프를 도시한 것이다.  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  및  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 의 질량 분석을 위하여 매트릭스에 의한 레이저 이온화 질량분석법(Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI)을 이용하였다.
- [0057] 도 2를 참조하면, 두 가지 클러스터에 대하여 단 하나의 피크만이 관찰되고 있고, 이는 제조된 클러스터가 단분산 되어있으며, 각각  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  및  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 로 구성되어있다는 것을 의미한다. 약 7034 Da에서 관찰되는  $Au_{25}$ 와 약 7032 Da에서 관찰되는  $PtAu_{24}$ 의 피크들은 그 차이가 불과 1.89 Da에 불과하기 때문에 겹치는 부분이 상당하여 구분하기는 어려울 수 있으나, 각각 시뮬레이션한 동위원소 패턴(각각 우측 상단 그래프에서의 검정색 막대)과 일치하는 것을 알 수 있다.
- [0058] 도 3은 (a)  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  금 나노 클러스터 및 (b)  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$  금 나노 기반의 합금 클러스터의 트라이클로로에틸렌(trichloroethylene) 용액상 자외선-가시광선-근적외선(UV-Vis-NIR) 흡수 스펙트럼을 도시한 것이다.
- [0059] 파장( $\lambda$ ) 기준의 흡수 스펙트럼( $Abs(\lambda)$ )은 광자에너지(E) 스케일의 스펙트럼( $Abs(E)$ )으로 변환하였으며, 그 관계식은  $Abs(E) = [Abs(\lambda)] \lambda^2$ 와 같다. 즉, 흡광도 변화를 광자 에너지 기준(the photon energy scale)으로 표기하여 넓은 근적외선(NIR) 영역의 피크를 정확히 관찰하고자 하였다.
- [0060] 도 3을 참조하면, (a)는 1.8, 2.8 및 3.1 eV에서 흡수 밴드가 나오는 특징적인  $Au_{25}$ 의 흡수 경향을 나타냈으며, 관찰된 다중의 흡수 밴드는  $Au_{25}$ 가 독특한 분자-유사적 성질을 가진다는 대표적인 이유 중 하나이고, 흡수 밴드의 위치는  $Au_{25}$ 가 -1로 하전되어  $[Au_{25}]^{-}$ 로 존재한다는 것을 의미한다.
- [0061] 백금(Pt) 원자가 도입되면 (b)와 같이 흡수 경향은 완전히 달라진다. 2.1 eV에서 뚜렷한 흡수 밴드가 생겨나고 낮은 에너지 영역에서 1.1 eV 중심의 넓은 근적외선 밴드가 추가로 보인다. 이러한 결과는 이미 보도된 바 있는  $PtAu_{24}$ 의 흡수 경향과 일치하며, 이를 통해 도입된 Pt 원자가  $Au_{25}$ 가 가지는 금속 코어의 중심에 위치하고, 분자-유사적 특성을 유지하며, 중성의 전하를 가지는  $[PtAu_{24}]^0$ 으로 존재한다고 알 수 있다.
- [0062] 이러한 뚜렷하게 다른 흡수 경향은  $[Au_{25}]^{-}$ 의 특수한 전자구조(electronic structure)가 백금(Pt) 원자가 중심에 도입됨으로써 변화하였다는 것을 의미하며, 이로부터 이종의 금속을 도입하여 촉매의 전자구조를 변화시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.
- [0063] 도 4는 구형파 볼타모그램(the Square-Wave Voltammogram, SWV)을 통하여 (a)  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  금 나노 클러스터 및 (b)  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$  금 나노 기반의 합금 클러스터의 산화, 환원 피크를 분석한 그래프를 도시한 것이다.
- [0064] 구체적으로,  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  및  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 는 테트라부틸암모늄 헥사플루오르포스페이트(Tetrabutylammonium hexafluorophosphate, TBAPF6)용액과 디클로로메테인(dichloromethane,  $CH_2Cl_2$ ) 용액에 용해된 뒤 아르곤 퍼징 후 삼전극을 통하여 측정되었다. 도 2c에서 O1~O3는 각각 1~3번째 산화 피크를 의미하며, R1~R2는 각각 1~2번째 환원 피크를 의미한다.
- [0065] 전류-전압 곡선 측정(voltammetric measurement)은 금속 나노 클러스터의 호모(highest occupied molecular orbital; HOMO)와 루모(lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) 에너지 준위 근처에서의 전자구조를 밝혀내는 데 있어 매우 강력한 수단이다. 정확한 비고를 위해 측정된 전위는 내부 표준물질인 페로센(ferrocene);

Fc<sup>+0</sup>)의 환원 전위를 기준으로 보정하였다.

- [0066] 도 4를 참조하면, 볼타모그램에서의 전류 피크는 클러스터의 하전상태가 변화하는 전위에 위치하며, Au<sub>25</sub>의 경우 [Au<sub>25</sub>]<sup>+0</sup>, [Au<sub>25</sub>]<sup>0/-</sup> 그리고 [Au<sub>25</sub>]<sup>-2</sup>의 하전쌍(charge state couple)에 해당하는 잘 분리된 피크 세 쌍이 -0.39, -0.04 및 -2.06 V에서 관찰된다.
- [0067] 각각의 전류 피크는 차례로 호모와 루모에서 일어나는 두번의 산화반응과 한번의 환원반응을 대변하므로, 전류 피크의 존재는 Au<sub>25</sub>의 분자-유사적 성질을 대표하는 호모와 루모 에너지준위를 가지고 있다는 것을 의미한다. 또한, 전압을 인가할 경우, 인가 전압과 에너지준위와의 차이에 따라 Au<sub>25</sub>의 산화 또는 환원반응이 일어나므로, 금속 클러스터의 하전상태를 조작하는 등의 정밀한 제어가 가능하다.
- [0068] 다시 도 4를 참조하면, 동일 조건에서 (a) Au<sub>25</sub>의 것과는 상이한 (b) PtAu<sub>24</sub>의 볼타모그램을 관찰할 수 있으며, 이것은 0.40, -0.03, -0.78 및 -1.10 V에서 각각 [PtAu<sub>24</sub>]<sup>+2/+</sup>, [PtAu<sub>24</sub>]<sup>+0</sup>, [PtAu<sub>24</sub>]<sup>0/-</sup> 및 [PtAu<sub>24</sub>]<sup>-2</sup> 하전쌍에 해당하는 전류 피크를 나타낸다.
- [0069] [PtAu<sub>24</sub>]<sup>-2</sup> 하전쌍에 해당하는 -1.10 V의 전류피크는 Au<sub>25</sub>의 동일 하전쌍인 -2.06 V에서의 전류피크 보다 무려 0.96 V나 양의 방향으로 이동한 것이다. 이것은 Au<sub>25</sub>에 Pt가 치환되며 나타나는 전자 구조의 변화에 기인하며, 그 변화는 Au<sub>25</sub>의 삼중첩(triply degenerate) 호모 에너지 준위가 Pt가 도입됨에 따라 이중첩(doubly degenerate) 호모와 루모로 갈라지는 것이다.
- [0070] 이러한 현상은 [Au<sub>25</sub>]<sup>-2</sup>에 해당하는 전류 피크가 사라지고, 사라진 전류 피크를 중심으로 양의 전위에서는 [PtAu<sub>24</sub>]<sup>+2/+</sup>와 [PtAu<sub>24</sub>]<sup>+0</sup>에 해당하는 전류 피크가, 음의 전위에서는 [PtAu<sub>24</sub>]<sup>0/-</sup>와 [PtAu<sub>24</sub>]<sup>-2</sup>에 해당하는 전류 피크가 각각 새로운 호모와 루모를 대표하며 나타난다는 사실로부터 알 수 있다.
- [0071] 결과적으로 Au<sub>25</sub>에 Pt 원자가 치환되어 PtAu<sub>24</sub>가 되면 -1/-2 하전쌍에 해당하는 전류 피크의 큰 양의 이동이 관찰되고, 이것은 호모로부터 갈라져 나온 낮은 루모 에너지 준위를 대변하므로, -1에서 -2 하전상태로의 하전상 변화가 Au<sub>25</sub>에서보다 PtAu<sub>24</sub>에서 훨씬 더 용이해졌다는 것을 의미한다. 이를 통해 중심 금속 원자를 변화시킴으로써 금속 나노 클러스터의 전자구조를 촉매 반응에 유리하게 제어할 수 있다는 사실을 알 수 있다.
- [0073] 이하에서 실시예 1-1 및 실시예 1-2를 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 금 나노 클러스터 및 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 금 나노 기반의 합금 클러스터의 합성 방법을 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0075] **실시예 1-1: Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>의 합성**
- [0076] 공지의 Brust 합성 방법을 이용하여 금(Au) 원자 25개가 C<sub>6</sub>S(1-헥산티올, 1-hexanethiol, 98%) 리간드에 의해 보호된 금 나노 클러스터 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>를 합성하였다.
- [0077] 30 ml의 테트라하이드로퓨란(THF, tetrahydrofuran)에 용해된 0.394 g(1.00 mmol)의 4염화금산 3수화물(HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, 시약 등급)을 800 RPM 이상의 속도로 교반하며, 0.634 g(1.16 mmol)의 테트라옥틸암모늄브로마이드(TOABr, Tetraoctylammonium bromide, 98%)를 첨가하였다.
- [0078] 30분간의 교반 이후, 붉은 빛깔의 용액에 0.716 ml(5.04 mmol)의 1-헥산티올(1-hexanethiol)을 천천히 첨가하였다. 1시간 정도 교반을 계속해주는데 이 때 용액의 색은 붉은색에서 노란색으로, 노란색에서 투명한 색으로 점차 변해가며 금-헥산티올 폴리머를 형성하였다.
- [0079] 용액의 색이 투명해진 후, 0.380 g(10.0 mmol)의 환원제인 NaBH<sub>4</sub>(수소화붕소소듐, Sodium borohydride, 99%) 10 ml의 정제수에 녹여 준비한 용액을 교반하고 있던 용액에 빠르게 가하였다. 용액의 색은 즉각적으로 검정색

으로 변화였다. 이 과정은 금-헥산티올 폴리머가  $\text{NaBH}_4$ 에 의해 환원되어 1-헥산티올로 보호된 금 나노 클러스터가 형성되는 것이다.

[0080] 5시간 추가로 교반하였다. 반응 후, 테트라하이드로퓨란층과 물층으로 나뉜 용액에서 유기층을 원형튜브로 옮겨서 물과 메탄올을 이용하여 10번에 걸쳐 TOABr과 같은 불순물을 제거하는 세척과정을 진행하였다.

[0081] 원형튜브의 벽면에 남아있는 침전물을 다이클로로메테인(Dichloromethane)에 녹여서 250 ml의 둥근 바닥플라스크로 옮기고 회전증발기를 이용하여 용매를 완전히 제거한 후 아세토나이트릴과 아세톤을 1:1 비율로 섞은 100 ml의 용액을 첨가하고 12시간 동안 추출하였다.

[0082] 그 후, 20  $\mu\text{m}$ 의 구멍 크기를 갖는 필터를 이용하여 정제하고 정제된 용액을 다시 회전 증발시켜서 고체 상태의  $\text{Au}_{25}(\text{C}_6\text{S})_{18}$ 를 분리하였다. 그 생성량은 20~40 mg 정도이다.

[0084] **실시예 1-2:  $\text{PtAu}_{24}(\text{C}_6\text{S})_{18}$ 의 합성**

[0085] 실시예 1-1에서 설명한  $\text{Au}_{25}(\text{C}_6\text{S})_{18}$  금 나노 클러스터의 합성 방법과 유사한 방법으로 진행하였다.

[0086] 15 ml의 THF에 용해된 0.157 g의  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 에 0.041g의  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ (염화백금산염, Chloroplatinic acid hydrate, 시약 등급)와 0.317 g의 TOABr을 첨가하고, 15분간 상온에서 교반하였다. 이후 0.358 ml의 1-hexanethiol을 첨가하여 리간드-금속 착물을 형성시켰다.

[0087] 15분간의 추가 교반을 진행하고, 5 ml에 용해된 0.190 g의 환원제  $\text{NaBH}_4$ 를 신속하게 가하였다. 용액의 색은 즉시 흑갈색으로 변화였고, 5시간동안 추가로 교반을 진행하였다. 이 과정은 리간드-금속 착물을 환원시켜서 시간에 따른 리간드의 보호효과와 코어의 성장효과간의 동역학적 경쟁을 통해 작은 크기의 파티클에서부터 큰 크기의 파티클로 성장해가는 것이다.

[0088] 반응이 완결되면 물과 메탄올로 반복하여 세척하고 원심분리를 통하여 유기층을 옮겨 아세토나이트릴과 아세톤 1:1 부피비의 용액으로 12시간 추출하였다.

[0089] 추출을 통해 생성된 고체를 다이클로로메테인 용매 11 ml에 용해시키고 과산화수소 2 ml를 첨가하여 2시간 산화시켰다. 과산화수소를 첨가 하였을 때 용액은 노황색에서 녹색으로 급격히 변화였다. 이 과정을 통해 생성된  $\text{Au}_{25}(\text{C}_6\text{S})_{18}$ 를 산화시켜 제거하고  $\text{PtAu}_{24}(\text{C}_6\text{S})_{18}$ 만이 남게 된다.

[0090] 이후 증류수를 사용하여 반복하여 세척하고 유기층만을 바이알(Vial)에 옮기고 아세토나이트릴과 다이클로로메테인 2:1 용액에서 추출하여  $\text{PtAu}_{24}(\text{C}_6\text{S})_{18}$ 를 분리하였다. 여과와 회전증발을 이용하여 고체상태로 만들어 냉장 보관하였다.

[0092] 이하에서 실시예 2-1 내지 실시예 2-3을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른  $\text{Au}_{25}(\text{C}_6\text{S})_{18}$  금 나노 클러스터 및  $\text{PtAu}_{24}(\text{C}_6\text{S})_{18}$  금 나노 기반의 합금 클러스터를 포함하는 촉매, 상기 촉매를 포함하는 전극에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0094] **실시예 2-1: 전극의 세척 및 전기화학적 방법을 통한 전극의 전처리**

[0095] [전극의 세척]

[0096] 유리질 탄소 전극을 세척하기 위하여 전극을 증류수 용액 안에 담지하고 초음파 세척을 5분간 진행하였다. 추가적으로 아세톤, 에탄올, 아세톤 순서로 각 용액에 담지하여 5분씩 음파처리(sonication)를 진행하였다.

[0097] [전기화학적 방법을 통한 전극의 전처리]

[0098] 유리상 탄소 플레이트(Glassy carbon plate) 전극은 0.1 M (pH = 5.5) 인산 완충 용액에서 +1.75 V의 전압을 300초 동안 적용시켰다. 그 후, 순환전압전류법을 이용하여 스캔속도 0.1 V/s로 설정하여 0.3 V에서 1.3 V까지 전압을 적용시켰다. 정류 상태가 나타날 때까지 순환전압전류법을 반복한 뒤 0.3 V에서 -1.3 V까지의 전압을

순환전압전류법을 이용하여 적용시켰다.

[0099] 이렇게 전기화학적으로 처리된 플레이트 형태의 유리질 카본 전극은 -OH(하이드록시기)가 표면에 형성되어 소수성 전극에서 친수성 성질로 개질된다.

[0101] **실시예 2-2: Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>-PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>/카본블랙/나피온 복합체 전극 제조**

[0102] [카본블랙/나피온 용액의 제조]

[0103] 우선, 2.4 mg의 카본블랙(VULCAN® XC72)을 420 μl의 다이클로로메테인에서 2시간 이상 초음파를 통하여 분산시켰다. 분산된 용액에 42 μl의 나피온(나피온 Perfluorinated resin solution(Nf), 5 wt%)을 첨가한 후 10분간 초음파 분산을 진행하여 카본블랙/나피온 용액을 제조하였다.

[0104] [Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>-PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>/카본블랙/나피온 복합체 전극의 제조]

[0105] Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>와 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>의 두 가지 나노 클러스터를 혼합하였다. 두 가지의 클러스터는 카본블랙과 나피온 용액이 혼합되어 있는 다이클로로메테인 용액에 원하는 비율만큼 차례대로 주입하였다.

[0106] 예를 들어, Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>와 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>를 2:1 비율로 섞어주는 경우, 먼저 같은 농도로 각각의 클러스터를 다이클로로메테인에 녹여주었으며, 2:1의 부피비로 미리 제조된 카본블랙/나피온 용액에 첨가되었다. 또한, Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>와 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>를 1:2 비율로 섞어주는 경우, 먼저 같은 농도로 각각의 클러스터를 다이클로로메테인에 녹여주었으며, 1:2의 부피비로 카본블랙/나피온 용액에 첨가되었다.

[0107] 이렇게 제조된 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>-PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>/카본블랙/나피온 복합체 용액 내 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>와 PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>의 비율은 하기 표 1에 명시하였다.

**표 1**

Au <sub>25</sub> (C <sub>6</sub> S) <sub>18</sub> : PtAu <sub>24</sub> (C <sub>6</sub> S) <sub>18</sub>
2:1
1:2
0:1

[0110] Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>-PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>/카본블랙/나피온 복합체 용액 50 μl를 실시예 2-1에서 전처리된 0.5x1.0 cm<sup>2</sup> 면적을 갖는 플레이트 형태의 유리질 카본 전극의 앞면과 뒷면에 각각 드롭-캐스팅(drop-casting)하고 2시간 이상 건조시켰다. 이 조건은 전극 위에 드롭-캐스팅되는 카본블랙과 촉매인 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>-PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>의 질량비가 1:1이 되도록 설정한 조건이다.

[0112] **실시예 2-3: 전기화학 전환 셀의 조립**

[0113] 도 5는 이산화탄소의 전기화학적 전환 반응에 사용된 H-형 셀의 구성을 도시한 것이다.

[0114] 도 5를 참조하면, 전기화학 전환에 이용된 셀은 H-형태의 유리 반응기로 제작되었으며, 이 때 양극과 음극의 중간에 나피온 막을 사용하여 수소 양이온의 이동이 원활히 이루어지도록 하였다. 각 양극과 음극에 사용된 전해질의 부피는 각각 60 mL이다. 전극이 통과되는 부위를 제외하고 테플론 재질의 뚜껑으로 기체가 새어나가지 않도록 조립되었다.

[0116] 이하에서 실시예 3을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 Au<sub>25</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub>-PtAu<sub>24</sub>(C<sub>6</sub>S)<sub>18</sub> 촉매/카본블랙/나피온 복합체 전극을 이용한 이산화탄소의 전기화학적 전환 및 분석 방법에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

- [0118] 실시예 3:  $Au_{25}(C_6S)_{18}$ - $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ /카본블랙/나피온 복합체 전극을 이용한 이산화탄소의 전기화학적 전환 및 분석
- [0119]  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  및  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 를 포함하는 촉매를 기반으로 한 카본블랙 및 나피온 복합체 전극( $Au_{25}(C_6S)_{18}$ - $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ /카본블랙/나피온 복합체 전극)을 사용하여 수용액 상에 있는 이산화탄소의 전기화학적 전환을 실시하였다. 여기서, 반응물의 분석은 기체크로마토그래피에 장착된 질량분석기와 열전도 검출기를 통하여 각각 일산화탄소와 수소를 검출하였다.
- [0120] 모든 나노 클러스터 기반의 전극은 도 5의 H-형 셀의 양극 전해질 용액에 담지 되었고, 이산화탄소는 전해질 용액을 통하여 1시간 동안 퍼징이 이루어졌다. 상기 전극은 각 걸어준 전압마다 새로 만들어진 전극을 사용하였다. 수용액 상의 이산화탄소는 전극과 반응하였으며, 이때 수용액은 자석교반기를 통하여 교반시켰다.
- [0121] 여기서, 이산화탄소는 2개의 전자( $2e^-$ )를 전극으로부터 공급받고 2개의 수소 양이온( $2H^+$ )을 수용액 상에서 공급받아 일산화탄소로 전환되며, 전환되어 발생된 일산화탄소는 도 5의 H-형의 반응기 상층부로 이동된다. 또한, 수용액 상에서 전극에 전압을 가하기 때문에 물-분해가 동시에 이루어지며, 이 경우 물-분해에 의한 수소(기체) 발생도 함께 일어나게 된다.
- [0122] 이산화탄소의 전기화학적 전환의 반응식은 아래와 같다.
- [0123] [반응식]
- [0124]  $CO_2 + H_2O(aq) \rightarrow CO + H_2 + O_2$
- [0125] 모든 기체들은 수용액에 낮은 용해도를 가지기 때문에 반응기의 상층부로 이동하게 되며, 이 기체를 기체전용 주사기를 통하여 2번 추출하였다.
- [0126] 먼저, 기체크로마토그래피-질량분석기를 통하여 일산화탄소가 첫 번째로 검출되었다. 검출된 일산화탄소는 먼저 만들어진 일산화탄소 검정곡선을 통하여 그 양이 정량 되었으며, 이는 또한 페러데이 변환 효율 계산에 이용되었다. 마찬가지로 두 번째로 추출된 수소의 경우, 기체크로마토그래피-열전도 검출기를 통하여 그 양이 정량 되었으며, 이는 또한 페러데이 변환 효율 계산에 이용되었다.
- [0127] 두 가지 기체의 발생한 양은 모든 전극에서 그 페러데이 변환 효율이 100%로 검출되었으며, 이는 전극에 흘러 보내준 전자의 양과 일치하였다. 이는 본 발명의 금속 나노 클러스터들을 이용한 이산화탄소의 전기화학적 전환에 있어서 다른 생성물이 발생하지 않았음을 보여준다.
- [0128] 모든 이산화탄소 전환 과정 중에 자석교반기를 통하여 일정한 RPM을 유지하였고, 용액 내 기체의 이동을 용이하게 하였으며, 전극 표면에 발생한 기체가 쉽게 전극에서 떨어져 나오도록 하였다.
- [0129] 실시예 2-2에서 기재한  $Au_{25}(C_6S)_{18}$ - $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ /카본블랙/나피온 복합체 전극을 이용한 이산화탄소의 전기화학적 전환 및 분석을 바탕으로, 촉매에 포함되는  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  및  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 의 조성을 달리하여 생성되는 합성가스 내의 일산화탄소 및 수소의 생성비 조절을 위한 실험을 진행하였다.
- [0130] 이를 위해 실시예 2-2에서 제조된  $Au_{25}(C_6S)_{18}$ - $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ /카본블랙/나피온 복합체가 드롭-캐스팅된 유리질 탄소 전극을 작업 전극으로 이용하여 수용액 상에서 이산화탄소의 전기화학적 전환을 진행하였다. 전해질로는 0.1 M  $KHCO_3$ 를 이용하였고, 전기분해를 진행한 전압은 RHE(real hydrogen electrode) 기준(pH = 6.7)으로 -1.03 V이다.
- [0132] 이하에서 실시예 3에서 진행한 결과를 도 6을 참조하여 설명하기로 한다.
- [0133] 도 6은  $Au_{25}(C_6S)_{18}$ - $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ /카본블랙/나피온 복합체 전극을 사용하여 발생한 일산화탄소와 수소의 생성비를 조절할 그래프를 도시한 것이다.
- [0134] 도 6의 막대 그래프는  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  금 나노 클러스터와  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$  금 나노 기반의 합금 나노 클러스터의 혼합

으로 만들어진 전극에서 발생한 일산화탄소(흑색)와 수소(적색)의 비율을 나타내었다.

[0135] 여기서, x축은 촉매에 포함되는  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  및  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 의 조성비이고, 좌측의 y축은 일산화탄소(CO)의 몰 비율(CO mol fraction(%))이며, 우측의 y축은 수소의 몰 비율( $H_2$  mol fraction(%))을 나타내었다. 이 때 걸어진 전압은 RHE(real hydrogen electrode) 기준으로 -1.0 V(pH 6.7)이며, 하기 표 2에 나타난 총 3가지 비율( $Au_{25}(C_6S)_{18}:PtAu_{24}(C_6S)_{18} = 2:1, 1:2, 0:1$ )로 조절하여 실험을 실시하였다.

표 2

$Au_{25}(C_6S)_{18} : PtAu_{24}(C_6S)_{18}$	CO : $H_2$
2:1	1:2
1:2	1:3
0:1	1:4

[0138] 실제 합성가스에 이용되고 있는 일산화탄소와 수소의 혼합물의 비율은 1:1의 경우 아세트산의 제조에 쓰이고, 1:2의 경우 에틸렌 및 메탄올의 제조에 쓰이며, 1:3의 경우 메탄가스의 제조에 응용되고 있다.

[0139] 본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스의 제조방법에 있어서,  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  및  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 를 이용하여 제조한 촉매 전극의 경우 아세트산, 에틸렌, 메탄올 또는 메탄가스 제조에 필요한 일산화탄소와 수소의 비율을 효율적으로 제어할 수 있다.

[0140] 도 6 및 표 2를 참조하면,  $Au_{25}(C_6S)_{18}$ 와  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 의 조성을 변화하였을 경우, 일산화탄소와 수소의 비율을 1:1.2에서 1:3까지 조절할 수 있다. 여기서 촉매로 작용하는 두 가지 나노 클러스터( $Au_{25}(C_6S)_{18}:PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ )를 2:1 비율과 1:2 비율로 섞어주었을 경우, 각각 일산화탄소와 수소의 비율은 1:1.2에서 1:3까지 조절 가능하다.

[0141] 구체적으로, 수소 발생 비율이  $Au_{25}(C_6S)_{18}$ 보다 4배 많은  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 가 촉매 전극의 전체 비율에서 많아질수록 전극이 생성하는 일산화탄소에 대한 수소의 비율이 1:3까지 증가함을 확인할 수 있다. 이 때 실제 전극을 통해 흐른 전류의 밀도는 25~30 mA/cm<sup>2</sup>이다.

[0143] 본 발명의 일 실시예에 따르면,  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  및  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 를 포함하는 촉매를 이용하여 이산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조할 수 있다.

[0144] 구체적으로, 실시예 3을 통하여 살펴본 바와 같이,  $Au_{25}(C_6S)_{18}$ 는 일산화탄소를 생성하는 반응을 촉진하여 일산화탄소로의 전기화학적 전환 선택성이 높고,  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 는 수소를 생성하는 반응을 촉진하여 수소로의 전기화학적 전환 선택성이 높은 것을 확인할 수 있다.

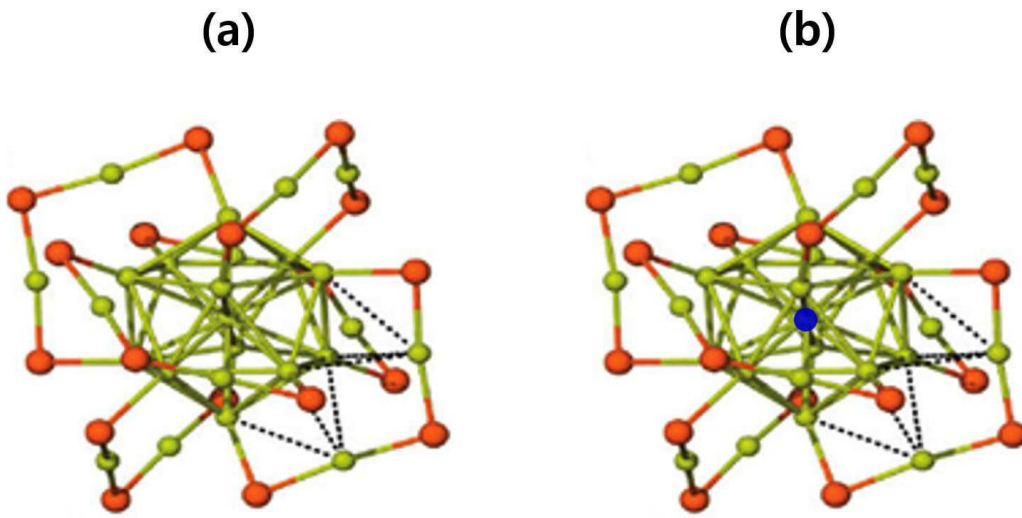
[0145] 따라서, 상기  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  및 상기  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 의 조성비를 다양하게 조절하여 다양한 생성비를 갖는 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조할 수 있다.

[0146] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 합성가스에 포함되는 일산화탄소 및 상기 수소의 생성비는 1:1.2 내지 1:4일 수 있다. 이를 위해서는, 일산화탄소의 전기화학적 전환을 위한 촉매에 포함되는  $Au_{25}(C_6S)_{18}$  및  $PtAu_{24}(C_6S)_{18}$ 의 조성비가 1:0.5~2, 즉 2:1 내지 1:2일 수 있다.

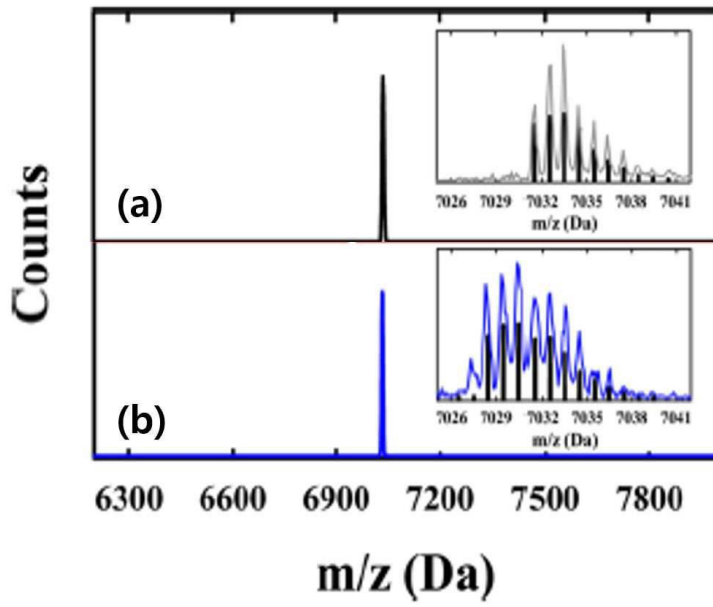
[0148] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

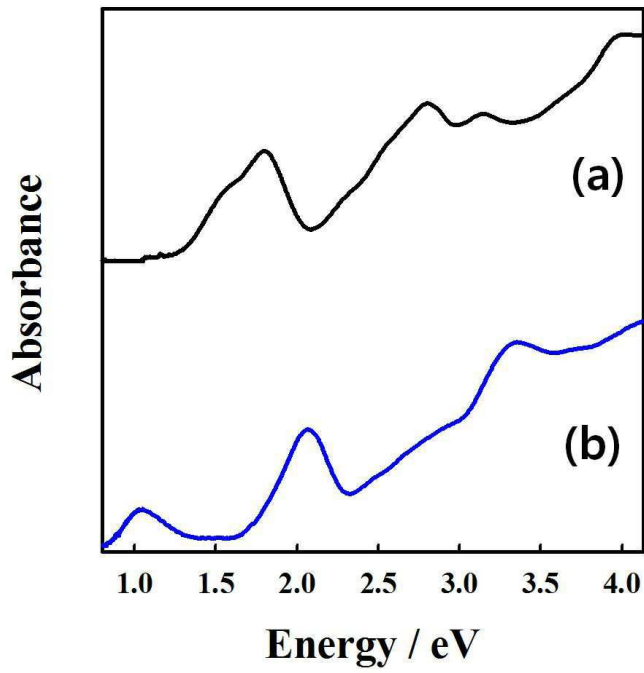
도면1



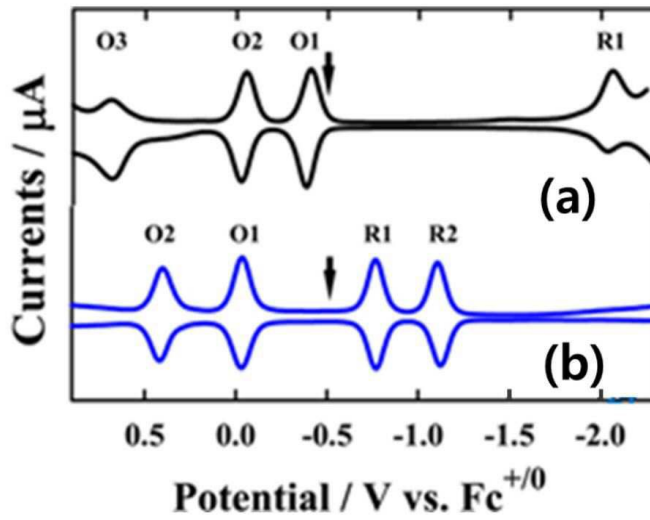
도면2



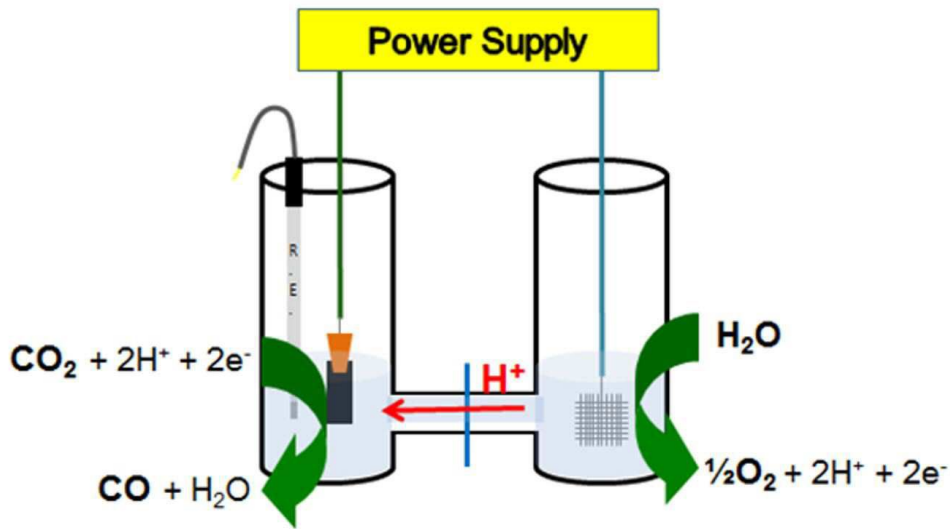
도면3



도면4



도면5



도면6

