(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0085635
(43) 공개일자 2013년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 39/00 (2006.01) *C08K 5/56* (2006.01)
C08F 26/00 (2006.01) *B01J 31/12* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0006533
(22) 출원일자 2012년01월20일
심사청구일자 2012년01월20일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
신운섭
서울특별시 마포구 대흥동 마포태영아파트 107동 1204호
듀라이사미 사라바나쿠마르
서울시 마포구 신수동 1번지 서강대학교 R317
송지은
서울특별시 서대문구 창천동 262번지 201호
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

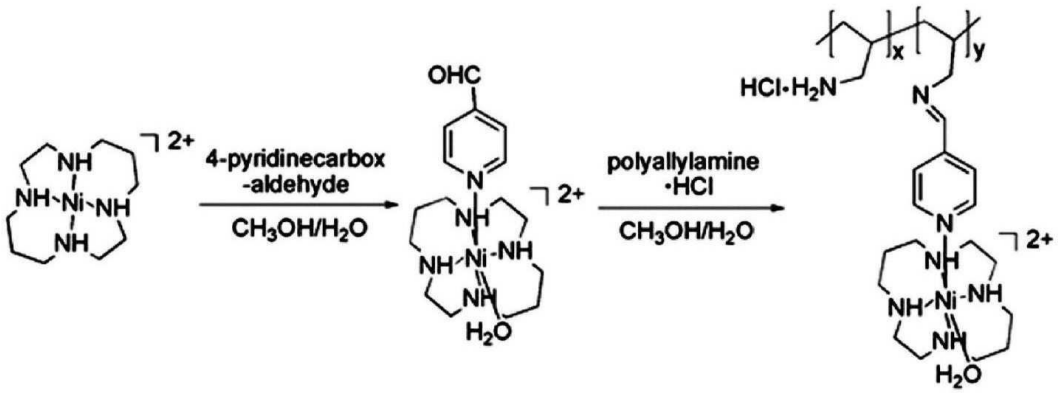
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **유기금속/폴리머 복합체 및 그의 제조 방법, 그리고 상기 유기금속/폴리머 복합체를 포함하는 이산화탄소 환원용 촉매**

(57) 요 약

본원은, 유기금속/폴리머 복합체, 상기를 포함하는 이산화탄소 환원용 촉매 및 유기금속/폴리머 복합체의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 유기금속/폴리머 복합체를 전기화학촉매로서 이용하여 높은 효율로 이산화탄소를 일산화탄소로 환원시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2011-0030278
부처명 교육과학기술부
연구사업명 기후변화대응기술개발사업
연구과제명 다전자 CO2 환원 (광)촉매 개발
주관기관 서강대학교 산학협력단
연구기간 2009.09.30 ~ 2019.09.30

특허청구의 범위

청구항 1

피리딘 링커를 통하여 친수성 폴리머에 결합된 유기금속 화합물을 포함하는, 유기금속/폴리머 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 친수성 폴리머는 폴리알릴아민(polyallylamine)계, 또는 폴리비닐피리딘(polyvinylpyridine)계 폴리머를 포함하는 것인, 유기금속/폴리머 복합체.

청구항 3

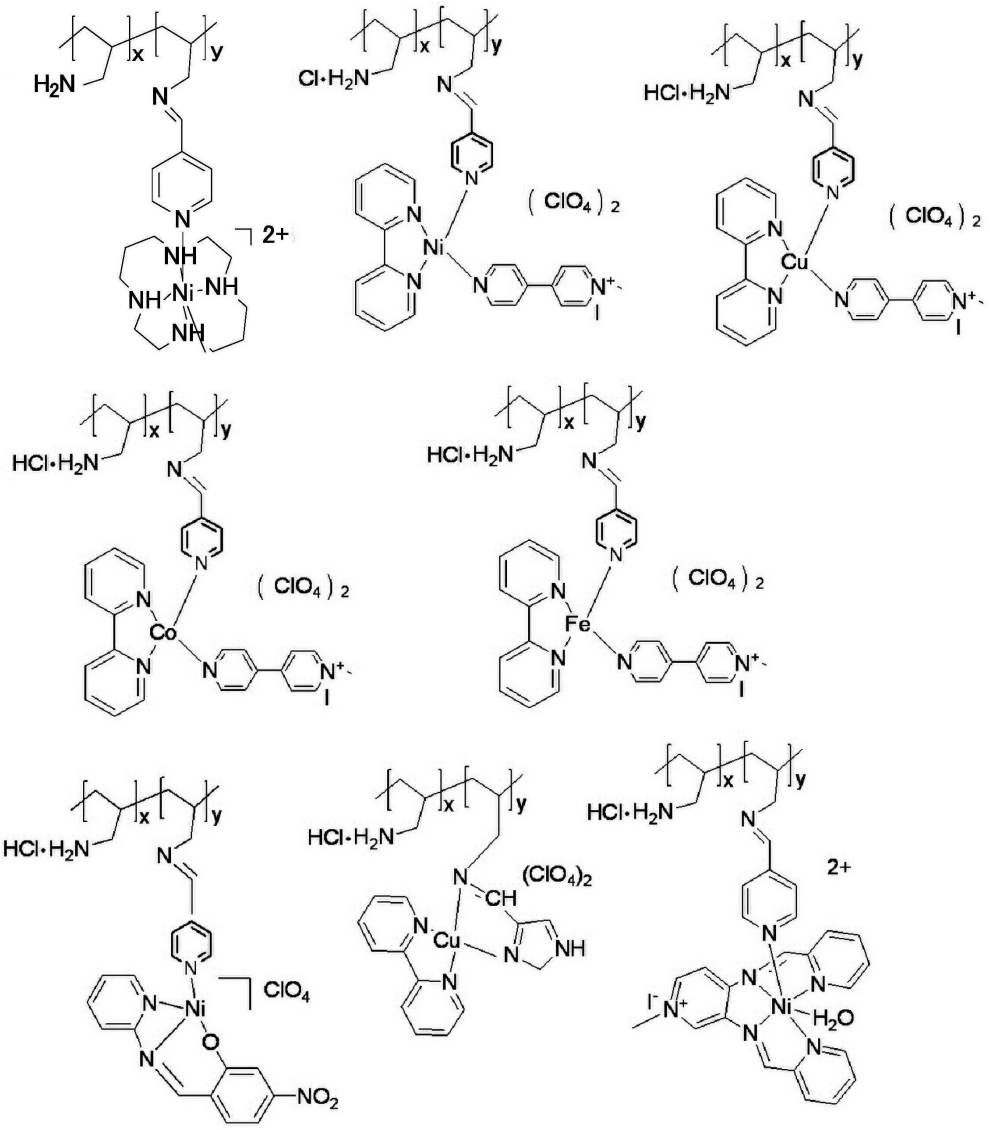
제 1 항에 있어서,

상기 유기금속 화합물은 Ni-cyclam (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane), 바이올로젠-Ni-cyclam (viologen-Ni-cyclam), 바이올로젠-Ni-바이피리딘 (viologen-Ni-bipyridine), NiL (여기서, L = 2-4(메틸파리딘-2-일이미노)메틸)페놀), 바이올로젠-NiL-바이피리딘 (여기서, L = 2-4(메틸파리딘-2-일이미노)메틸)페놀), Ni-이미다졸, 바이올로젠-Cu-바이피리딘, 바이올로젠-Co-바이피리딘, 바이올로젠-Fe-바이피리딘 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 유기금속/폴리머 복합체.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

하기 구조식들 중 하나로써 표시되는 것인, 유기금속/폴리머 복합체:



상기 식들에 있어서,

x = 300 내지 1,000이고,

y = 300 내지 1,000임.

청구항 5

유기금속 화합물 및 4-피리딘카르복스알데하이드(4-pyridinecarboxaldehyde)를 용매 중에서 반응시켜 유기금속-피리딘카르복스알데하이드 화합물을 합성하는 단계; 및,

상기 유기금속-피리딘카르복스알데하이드 화합물을 친수성 폴리머와 반응시킴으로써 피리딘 링커를 통하여 친수성 폴리머에 결합된 유기금속 화합물을 포함하는 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 유기금속/폴리머 복합체를 합성하는 단계

를 포함하는, 유기금속/폴리머 복합체의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 용매는 물과 알코올을 함유하는 혼합 용매인, 유기금속/폴리머 복합체의 제조 방법.

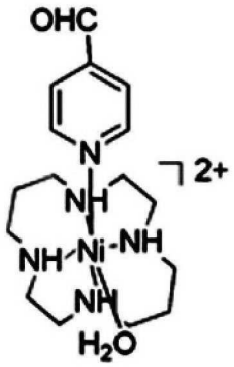
청구항 7

제 5 항에 있어서,

하기를 포함하는, 유기금속/폴리머 복합체의 제조 방법:

$[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ 및 4-피리딘카르복스알데하이드(4-pyridinecarboxaldehyde)를 용매 중에서 반응시켜 하기 화학식 1의 유기금속-피리딘카르복스알데하이드 화합물을 합성하는 단계:

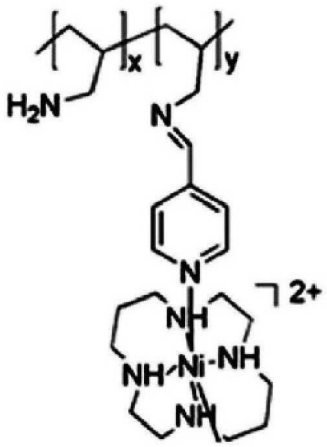
[화학식 1]



상기 cyclam은 1,4,8,11-테트라아자사이클로테트라데칸(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)이고; 및,

상기 화학식 1의 화합물을 폴리알릴아민과 반응시켜 하기 화학식 2의 유기금속/폴리머 복합체를 합성하는 단계:

[화학식 2]



상기 식에서,

x = 300 내지 1,000이고,

y = 300 내지 1,000임.

청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 유기금속/폴리머 복합체를 포함하는, 이산화탄소 환원용 촉매.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 촉매는 이산화탄소를 전기화학적으로 환원시키는 것인, 이산화탄소 환원용 촉매.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 촉매는 이산화탄소를 일산화탄소로 전기화학적으로 환원시키는 것인, 이산화탄소 환원용 촉매.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 촉매는 중성 수성 용액 중에서 전기화학적으로 상기 이산화탄소를 일산화탄소로 환원시키는 것인, 이산화탄소 환원용 촉매.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 촉매는 중성 수성 용액 중에서 과전압이 인가되지 않은 조건 또는 과전압이 0.3 V 이하인 조건에서 이산화탄소를 일산화탄소로 환원시키는 것인, 이산화탄소 환원용 촉매.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 환원은 10℃ 내지 70℃에서 수행되는 것인, 이산화탄소 환원용 촉매.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 환원은 pH 5.0 내지 pH 10.0에서 수행되는 것인, 이산화탄소 환원용 촉매.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 촉매는 pH 8의 수성 완충액 중에서 -0.78 V vs. Ag/AgCl 전위에서 이산화탄소를 일산화탄소로 전기화학적으로 환원시키는 것인, 이산화탄소 환원용 촉매.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은, 유기금속/폴리머 복합체 및 그의 제조 방법, 그리고 상기 유기금속/폴리머 복합체를 포함하는 이산화탄소 환원용 촉매에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이산화탄소 전환은 지구 온난화를 완화하기 위한 온실 가스의 제거와 가장 풍부하고 재생 가능한 탄소원을 활용한 일산화탄소, 포름산 및 메탄올과 같은 유용한 화합물의 생산을 함께 제공한다. 다양한 접근법 중에서 전기화학적 활성화는, 태양 에너지 전환 시스템에서 요구되는 거대 공간과 비교하여 발전소, 철강 또는 시멘트 공장 근처에서 소형 연속적 전환 시스템을 제공할 수 있기 때문에 유망하다. 이산화탄소 활용을 위한 전기화학적 시스템을 개발하는 것에 있어서 필수 요소는 이산화탄소 환원에서 낮은 과전압을 가지는 효율적 촉매의 발견과 설계이다. M. Beley 등에 의해 보고된 "Electrocatalytic Reduction of CO_2 by Ni Cyclam^{2+} in Water: Study of the Factors Affecting the Efficiency and the Selectivity of the Process", J. Am. Chem. Soc., 108, 7461 (1986) 에 의하면 Ni-(cyclam)을 이용한 이산화탄소의 전기화학적 환원 및 그의 유도체들은 이산화탄소의 일산화탄소로의 전환에서 효율적이라는 것이 알려져 있다. 이는 거대고리 리간드(macrocyclic ligand)인 cyclam이 Ni(I) 상태를 안정화하는 것에 기인하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 이 화합물들도 아직도 약 0.6 V의 과전압을 가지고 있을 뿐 아니라 수은 전극의 사용이 전극 상에서의 수소 생성을 억제하기 위해 필수적이다.

[0003] 한편, 그 동안 낮은 과전압 촉매를 찾기 위한 많은 노력이 있었지만 효소 및 미생물에서만 성공적이었다: 이산화탄소에서 일산화탄소로의 일산화탄소 탈수소효소(carbon monoxide dehydrogenase; CODH), 이산화탄소에서 포름산염으로의 포름산 탈수소효소(formate dehydrogenase; FDH), 및 이산화탄소에서 포름산으로의 클로스트리듐 써모아세티쿰(Clostridium thermoaceticum) 및 클로스트리듐 포르미코아세티쿰(Clostridium formicoaceticum) 등이 보고된 바 있다. 상기 효소들이 가지고 있는 활성자리(active site)를 모방한 금속 복합체들의 합성은 수행된 바 있지만, 합성법이 상당히 복잡할뿐만아니라 현재까지 유용한 복합체는 만들어진 바 없다.

[0004] 따라서, 이산화탄소의 전기화학적 변환을 위한 선택성이 좋고 효율적이며 안정성을 가지는 간단한 무기 촉매의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 피리딘 링커를 통하여 친수성 폴리머에 결합된 유기금속 화합물을 포함하는 신규 유기금속/폴리머 복합체를 개발하고, 상기 유기금속/폴리머 복합체를 이용하여 이산화탄소를 전기화학적으로 환원시켜 일산화탄소를 제조하기 위한 이산화탄소 환원용 촉매, 및 상기 유기금속/폴리머 복합체의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은 피리딘 링커를 통하여 친수성 폴리머에 결합된 유기금속 화합물을 포함하는, 유기금속/폴리머 복합체를 제공할 수 있다.

[0008] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 친수성 폴리머는 폴리알릴아민(polyallylamine = PALA)계 폴리머, 또는 폴리비닐피리딘(polyvinylpyridine)계를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

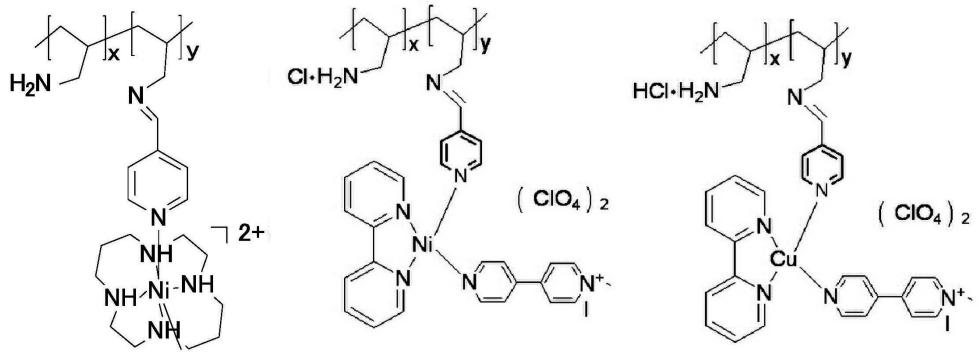
[0009] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기금속/폴리머 복합체에 포함된 상기 친수성 폴리머와 유기금속 화합물이 피리딘 링커에 의하여 연결됨으로써 상기 유기금속의 산화환원 전위를 감소시키게 되어, 상기 유기금속/폴리머 복합체를 CO_2 환원을 위한 전기화학적촉매로서 이용할 경우 과전압을 감소시켜 상기 촉매가 중성 용액 중에서 탄소 전극 재료와 함께 사용 가능케 한다.

[0010] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 유기금속 화합물은 Ni-cyclam (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane), 바이올로젠-Ni-cyclam (viologen-Ni- cyclam), 바이올로젠-Ni-바이피리딘 (viologen-Ni-bipyridine), NiL (여기서, L = 2-4(메틸파리딘-2-일이미노)메틸)페놀), 바이올로젠-NiL-바이피리딘 (여기서, L = 2-4(메틸파리딘-2-일이미노)메틸)페놀), Ni-이미다졸, 바이올로젠-Cu-바이피리딘, 바이올로

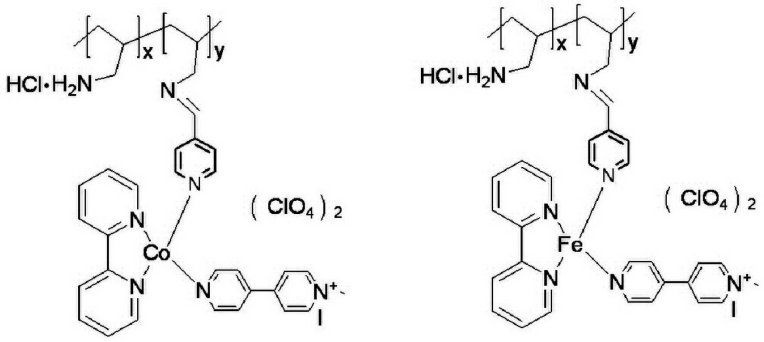
젠-Co-바이피리딘, 바이올로젠-Fe-바이피리딘 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0011] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 유기금속/폴리머 복합체는 하기 구조식들 중 하나로써 표시되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

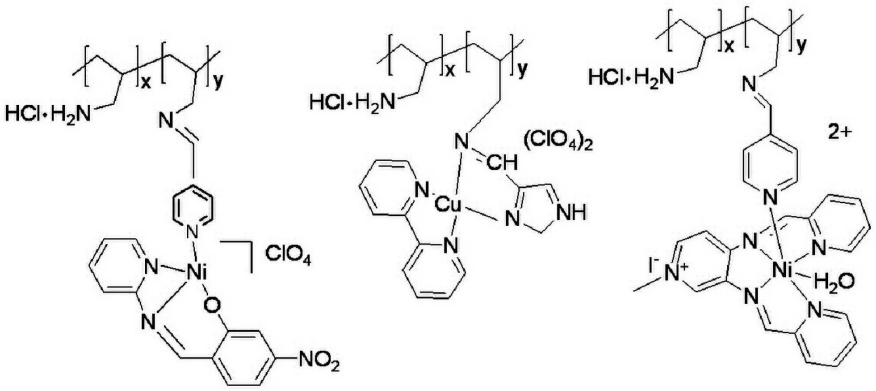
[0012]



[0013]



[0014]



[0015] 상기 식들에 있어서,

[0016] x = 300 내지 1,000이고,

[0017] y = 300 내지 1,000임.

[0018] 본원의 제 2 측면은, 유기금속 화합물 및 4-피리딘카르복스알데하이드(4-pyridinecarboxaldehyde)를 용매 중에서 반응시켜 유기금속-피리딘카르복스알데하이드 화합물을 합성하는 단계; 및, 상기 유기금속-피리딘카르복스알데하이드 화합물을 친수성 폴리머와 반응시킴으로써 피리딘 링커를 통하여 친수성 폴리머에 결합된 유기금속 화합물을 포함하는 상기 본원의 제 1 측면에 따른 유기금속/폴리머 복합체를 합성하는 단계를 포함하는, 유기금속/폴리머 복합체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

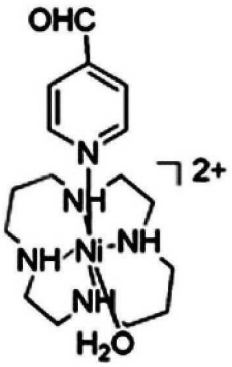
[0019] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 용매는 물과 알코올을 함유하는 혼합 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 알코올은 메탄올 또는 에탄올을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한

되는 것은 아니다.

[0020] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 유기금속/폴리머 복합체의 제조 방법은 하기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0021] [Ni(cyclam)]$(ClO_4)_2$ 및 4-피리딘카르복스알데하이드(4-pyridinecarboxaldehyde)를 용매 중에서 반응시켜 하기 화학식 1의 유기금속-피리딘카르복스알데하이드 화합물을 합성하는 단계:

[0022] [화학식 1]

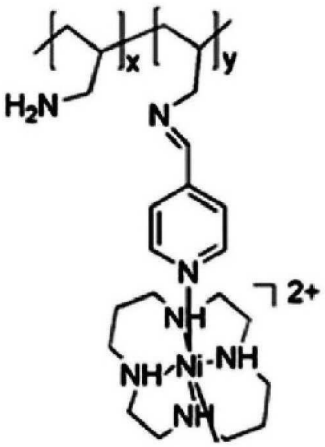


[0023]

[0024] 상기 cyclam은 1,4,8,11-테트라아자사이클로테트라데칸(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)이고; 및,

[0025] 상기 화학식 1의 화합물을 폴리알릴아민과 반응시켜 하기 화학식 2의 유기금속/폴리머 복합체를 합성하는 단계:

[0026] [화학식 2]



[0027]

[0028] 상기 식에서,

[0029] x = 300 내지 1,000이고,

[0030] y = 300 내지 1,000임.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기금속/폴리머 복합체에 포함된 상기 친수성 폴리머와 유기금속 화합물이 피리딘 링커에 의하여 연결됨으로써 상기 유기금속의 산화환원 전위를 감소시키게 되어, 상기 유기금속/폴리머 복합체를 CO_2 환원을 위한 전기화학적촉매로서 이용할 경우 상기 촉매가 중성 용액 중에서 탄소 전극 재료와 함께 사용될 수 있도록 상기 유기금속/폴리머 복합체의 과전압을 효과적으로 감소시킬 수 있다.

[0032] 본원의 제 3 측면은 상기 본원의 제 1 측면에 따른 유기금속/폴리머 복합체를 포함하는, 이산화탄소 환원용 촉매를 제공할 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매는 이산화탄소를 전기화학적으로 환원시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매는 이산화탄소를 일산화탄소로 전기화학적으로 환원시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매는 중성 수성 용액 중에서 전기화학적으로 상기 이산화탄소를 일산화탄소로 환원시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매는 중성 수성 용액 중에서 과전압이 인가되지 않은 조건 또는 과전압이 약 0.3 V 이하의 조건에서 이산화탄소를 일산화탄소로 환원시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 아니다.

[0037] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 환원은 약 10℃ 내지 약 70℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 환원은 약 pH 5.0 내지 약 pH 10.0에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매는 pH 8의 수성 완충액 중에서 -0.78 V vs. Ag/AgCl 이산화탄소를 일산화탄소로 전기화학적으로 환원시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0040] 전술한 본원의 과제 해결 수단에 의하면, 본원의 일 구현예에 따른 피리딘 링커를 통하여 친수성 폴리머에 결합된 유기금속 화합물을 포함하는 유기금속/폴리머 복합체를 전기화학촉매로서 이용함으로써 이산화탄소를 용이하게 환원시킬 수 있고, 상기 이산화탄소의 환원에 의해 일산화탄소를 효율적으로 제조할 수 있다. 특히, 상기 이산화탄소의 전기화학적 전환은 과전압이 필요없거나 낮은 과전압 조건 하에서 높은 전환율로 수행가능하므로 에너지 소모를 줄이면서 환원생성물인 일산화탄소의 선택성을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1 은 본원의 일 실시예에 따른 Ni(cyclam)-PALA 의 제조 스킴(scheme)을나타내는 도면이다.

도 2 는 본원의 일 실시예에 따른 $[Ni(cyclam)(pyCHO)(H_2O)](ClO_4)_2$의 IR (KBr, n cm^{-1})의 FT-IR 스펙트럼이다: 3441 (H_2O), 1618 (CHO), 1428 (py), 1106 & 636 (ClO_4).

도 3은 본원의 일 실시예에 따른 Ni(cyclam)-PALA의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따른 D_2O 중에 Ni(cyclam)-PALA의 ^1H NMR (500 MHz) 스펙트럼이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따른 수용액 중에서 $[Ni(cyclam)(pyCHO)(H_2O)](ClO_4)_2$ (1 mM; l_{max} (nm): 671, 446, 362(s), 282) (a) 및 Ni(cyclam)-PALA (10 mg/mL; 685, 453, 314(s), 260) (b)의 UV- vis 스펙트럼 이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따른 50 mVs^{-1}의 스캔 속도에서 유리 탄소 디스크 (3 mm 직경) 전극 상에서 Ar(선)과 CO_2(점선) 하에서 50 mM tris-HCl (pH 8.0) 중에 2.0 mg/mL $[Ni(cyclam)(pyCHO)(H_2O)](ClO_4)_2$의 순환전압전류그래프이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따른 50 mVs^{-1}의 스캔 속도에서 유리 탄소 디스크 (3 mm 직경) 전극 상에서 1 atm Ar (선) 및 1 atm CO_2 (점선) 하에서 50 mM tris-HCl (pH 8.0) 중에서 2.0 mg/mL Ni(cyclam)-PALA의 순환전압전류그래프이다 .

도 8은 본원의 일 실시예에 따른 상온에서 1 atm CO_2-포화된 pH 8, 50 mM tris 완충액 중에서 유리 탄소 로드 전극(7 x 15 mm)을 이용하여 2.0 mg/mL Ni(cyclam)-PAlA 의 존재 경우에 -0.78 V vs. Ag/AgCl 에서 CO_2 의 전기분해에 따른 전환효율 및 전하축적을 나타낸 그래프, CO 전환 효율 및 전하 축적은 6 시간에서 92% 및 0.49 C, 12 시간에서 88% 및 0.85 C, 그리고 24 시간에서 79% 및 1.69 C 이다.

도 9는 본원의 일 실시예에 따른 Ni(cyclam)-PALA에 의한 CO_2 에서 CO로의 전기화학적 전환을 나타내는 도면이다.

도 10은 본원의 일 실시예에 따른 Ni-cyclam-PALA의 구조를 나타내는 도면이다.

도 11a는 본원의 일 실시예에 따른 50 $mVsec^{-1}$ 스캔 속도에서 유리탄소 디스크 (3 mm 직경) 작업 전극 상에 Ar (파란색) 및 CO_2(빨간색) 하에서 50 mM Trizma 완충액(pH 8.0) 내에서의 2.0 $mgmL^{-1}$ Ni-cyclam-PALA의 순환전압전류그래프이고, 도 11b는 상온에서 1 atm CO_2-포화된 50 mM Trizma 완충액 5.0 mL 내에서의 2.0 $mgmL^{-1}$ Ni-cyclam-PALA의 존재 시의 -0.85 V vs. Ag/AgCl에서 CO_2의 전기 분해를 나타내는 그래프이다.

도 12는 본원의 일 실시예에 따른 [NiL^1(bpy)(py)]-PALA (L^1 = 4(1-메틸-4-피리디늄 아이오다이드)피리딘) (V-Nibpy-PALA)의 구조를 나타내는 도면이다.

도 13a는 본원의 일 실시예에 따른 5 $mVsec^{-1}$ 스캔 속도에서 유리탄소 디스크 (3 mm 직경) 작업 전극 상에 Ar (파란색) 및 CO_2(빨간색) 하에서 50 mM Trizma 완충액(pH 8.0) 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ V-Ni-bpy-PALA의 순환전압전류그래프이고, 도 13b는 상온에서 1 atm CO_2-포화된 50 mM Trizma 완충액 5.0 mL 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ V-Ni-bpy-PALA의 존재 시의 -0.9 V vs. Ag/AgCl에서 CO_2의 전기 분해를 나타내는 그래프이다.

도 14는 본원의 일 실시예에 따른 [NiL(py)]-PALA (L = 2- (4-메틸피리딘-2-일이미노)메틸)페놀) (NiL-피리딘-PALA)의 구조를 나타내는 도면이다.

도 15a는 본원의 일 실시예에 따른 5 $mVsec^{-1}$ 스캔 속도에서 유리탄소 디스크 (3 mm 직경) 작업 전극 상에 Ar (파란색) 및 CO_2(빨간색) 하에서 50 mM Trizma 완충액(pH 8.0) 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ NiL-피리딘-PALA의 순환전압전류그래프이고, 도 15b는 상온에서 1 atm CO_2-포화된 50 mM Trizma 완충액 5.0 mL 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ NiL-피리딘-PALA의 존재 시의 -0.7, -0.8 및 -1.0 V vs. Ag/AgCl에서 CO_2의 전기 분해를 나타내는 그래프이다.

도 16은 본원의 일 실시예에 따른 [CuL^1(bpy)(py)]-PALA (L^1 = 4(1-메틸-4-피리디늄 아이오다이드)피리딘) (V-Cubpy-PALA)의 구조를 나타내는 도면이다.

도 17a는 본원의 일 실시예에 따른 5 $mVsec^{-1}$ 스캔 속도에서 유리탄소 디스크 (3 mm 직경) 작업 전극 상에 Ar (파란색) 및 CO_2(빨간색) 하에서 50 mM Trizma 완충액(pH 8.5) 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ V-Cu-bpy-PALA의 순환전압전류그래프이고, 도 17b는 상온에서 1 atm CO_2-포화된 50 mM Trizma 완충액 5.0 mL 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ V-Cu-bpy-PALA의 존재 시의 -0.85 V vs. Ag/AgCl에서 CO_2의 전기 분해를 나타내는 그래프이다.

도 18은 본원의 일 실시예에 따른 [Cu(이미다졸)(py)]-PALA (CuL-bpy-PALA)의 구조를 나타내는 도면이다.

도 19a는 본원의 일 실시예에 따른 5 $mVsec^{-1}$ 스캔 속도에서 유리탄소 디스크 (3 mm 직경) 작업 전극 상에 Ar (파란색) 및 CO_2(빨간색) 하에서 50 mM Trizma 완충액(pH 8.0) 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ CuL-bpy-PALA의 순환전압전류그래프이고, 도 19b는 상온에서 1 atm CO_2-포화된 50 mM Trizma 완충액 5.0 mL 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ CuL-bpy-PALA의 존재 시의 -0.45 V vs. Ag/AgCl에서 CO_2의 전기 분해를 나타내는 그래프이다.

도 20은 본원의 일 실시예에 따른 [CoL^1(bpy)(py)Cl]-PALA (L^1 = 4(1-메틸-4-피리디늄 아이오다이드)피리딘) (V-Cobpy-PALA)의 구조를 나타내는 도면이다.

도 21a는 본원의 일 실시예에 따른 5 $mVsec^{-1}$ 스캔 속도에서 유리탄소 디스크 (3 mm 직경) 작업 전극 상에 Ar (파란색) 및 CO_2(빨간색) 하에서 50 mM Trizma 완충액(pH 8.0) 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ V-Co-bpy-PALA의 순환전압전류그래프이고, 도 21b는 상온에서 1 atm CO_2-포화된 50 mM Trizma 완충액 5.0 mL 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ V-Co-

bpy-PALA의 존재 시의 -0.85 V vs. Ag/AgCl에서 CO_2의 전기 분해를 나타내는 그래프이다.

도 22는 본원의 일 실시예에 따른 [FeL^1(bpy)(py)Cl]-PALA (L^1 = 4(1-메틸-4-피리디늄 아이오다이드)피리딘)(V-Fe-bpy-PALA)의 구조를 나타내는 도면이다.

도 23a는 본원의 일 실시예에 따른 5 $mVsec^{-1}$ 스캔 속도에서 유리탄소 디스크 (3 mm 직경) 작업 전극 상에 Ar (파란색) 및 CO_2(빨간색) 하에서 50 mM Trizma 완충액(pH 8.0) 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ V-Fe-bpy-PALA의 순환전압전류그래프이고, 도 23b는 상온에서 1 atm CO_2-포화된 50 mM Trizma 완충액 5.0 mL 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ V-Fe-bpy-PALA의 존재 시의 -0.85 V vs. Ag/AgCl에서 CO_2의 전기 분해를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0043] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0044] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0045] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~ 를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0046] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0047] 이하, 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0048] **[실시예]**

[0049] 본 실시예들에서, 친수성 중합체인 폴리알릴아민(PALA)은 중합체 골격으로서 사용되었고 다양한 유기금속 화합물들이 친수성 고분자인 PALA의 아미노기 및 피리딘의 알데하이드기 사이에서의 Schiff 염기 축합에 의해 중합체 골격으로 혼입되었다. 상기 PALA 연결된 유기금속 화합물들은 45%의 범위에서 금속 복합체들에 의해 치환되었고 H_2·HCl의 절반 이상은 수용액 중에서 용해도를 유지하기 위해 남아있었다. 게다가, 상기 유기금속 화합물들은 4-피리딘 카르복스알데하이드에 의하여 축-배위되었고 그 결과, 상기 피리딘 링커의 도입은 상기 유기금속 화합물들의 환원 포텐셜을 양의 방향으로 이동시켰다. 상기 폴리알릴아민과 다양한 금속 복합체들을 이용한 이러한 중합체 시스템은 CO_2의 전기 촉매작용을 위해 시험되었다.

[0050] **실시예 1. PALA 에 혼입된 Ni(cyclam) 유기금속/폴리머 복합체**

[0051] 1,4,8,11-테트라아자사이클로테트라데칸(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane), $Ni(ClO_4)_2.6H_2O$, 4-피리딘-카르

복스알데하이드(4-pyridine-carboxaldehyde), 폴리알릴아민·HCl(polyallylamine·HCl; PALA, M.W, 35,000)은 Sigma-Aldrich 로부터 구입하였고, 추가 정제 없이 사용하였다. (퍼클로레이트 염(perchlorate salt)은 폭발성이므로 상기 화합물을 다루는 동안 조심히 다뤄야 한다). Milipore system으로부터 정제된 물은 전체 실험에서 사용되었다. $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ 은 B. Bosnich 등의 *Inorg. Chem.* 1965, *4*, 1109-1112 방법에 따라 준비되었다. $[Ni(cyclam)(pyCHO)(H_2O)](ClO_4)_2$는 메탄올/물 중 $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ 및 4-피리딘-카르복스알데하이드를 같은 몰로 혼합함으로써 합성되었다. Ni(cyclam)이 부착된 폴리알릴아민 중합체는 하기와 같이 합성되었다.

[0052] 폴리알릴아민·HCl (0.1 g)은 10 mL 탈이온수 중에 용해되었고, 이어서 10 mL 메탄올 중에 $[Ni(cyclam)(pyCHO)](ClO_4)_2$ (PALA·HCl 단량체 단위에 대하여 0.5 몰 당량)이 첨가되었다. 상기 용액은 12 시간 동안 교반되었고, 상기 결과로 생긴 침전물은 여과에 의해 제거되었다. 상기 생성물은 감소된 압력 하에서 용매의 제거에 의해 수득되었다. 상기 중합체는 미반응된 복합체의 제거를 위해 메탄올로 수차례 세척되었다. 상기 PALA 에 혼입된 Ni(cyclam) 유기금속/폴리머 복합체는 물에서 10 mg/mL 까지 용해될 수 있다. 상기 전체 합성 단계들은 도 1에 나타내었다.

[0053] FT-IR 스펙트럼은 건조 KBr 중에 Nicolet Avatar 330 FTIR (Thermo Electron Corporation)를 이용하여 기록되었다. 상기 화합물의 C, H, N 함량은 Thermo Flash 1112 CHNS 분석기로 측정되었다. ^1H NMR 스펙트럼은 Varian Unity-INOVA (500 MHz) NMR 분광기로 D_2O 중에서 측정되었다. UV-vis 스펙트럼은 Agilent 8453 분광광도계에 의해 기록되었다.

[0054] 순환전압전류(Cyclic voltametric) 측정은 상온에서 작동전극으로서 유리 탄소 디스크(3 mm, 0.071 cm^2, Bioanalytical Systems), Ag/AgCl (3 M KCl) 기준전극 및 백금선 보조전극을 포함하는 3 전극 시스템에서 CHI 900 전기화학 분석기 (CH Instruments)를 이용하여 수행되었다. 전기분해를 위해 유리 탄소 막대(7 x 15 mm, 3.7 cm^2)가 H-형 셀에서 사용되었다. 용액은 상기 측정 동안 고순도 Ar 또는 CO_2 로 포화되었다. 물 중에서 상기 CO_2 의 용해도는 1 atm 에서 3.6×10^{-2} M 이다. 상기 산화환원 포텐셜은 Ag/AgCl 전극에 대하여 측정되었다. 상기 생성물들은 참고문헌[W. Shin 등의 *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *125*, 14688-14689. 및 J. Song 등의 *Chem. Sus. Chem* 2011, *4*, 587-590]에 따른 가스 크로마토그래피(HP 5890 SeriesⅡ) 및 고압력 액상 크로마토그래피 (HPLC) 분석기 (Agilent 1100 series)에 의해 분석되었다.

[0055] 본 실시예에서, 4-피리딘카르복스알데하이드의 축 배위(axial coordination)를 통한 Schiff 염기 축합(Schiff's base condensation)에 의한 폴리알릴아민 (polyallylamine; PALA) 골격으로의 Ni(cyclam) 단위의 혼입이 상기 촉매가 중성 용액 중에서 탄소 전극 재료와 함께 사용될 수 있도록 과전압을 낮춤에 있어 효과적이라는 것을 보여주었다. 상기 결과로 생기는 산화환원 중합체(redox polymer), Ni(cyclam)-PALA는 유리 탄소 전극 상에서 pH 8, 50 mM tris 완충액 중에서 그것의 열역학적 포텐셜인 -0.78V vs Ag/AgCl 근처에서 90% 이상의 전류 효율을 가지고 CO_2를 CO로 전환하였다. 상기 4-피리딘 단위의 축 배위는 상기 과전압을 낮추는 것에 주요한 기여를 하며 상기 부착된 폴리알릴아민이 부분적으로 돕는다.

[0056] 전이금속 전기화학적촉매(electrocatalyst)를 위한 지지체로서의 중합체의 사용은 잘 알려져 있지만 몇몇의 사용은 CO_2 환원을 위한 전기화학적촉매 작용을 준비하는 것에 집중되어 왔다. 중합체 골격 내로 상기 금속 복합체의 혼입은 금속 복합체 촉매 및 맞춤형(tailored) 중합체 골격 모두로부터 특징들을 조합하여 이용할 수 있다. Ni(cyclam) 단위는 폴리알릴아민의 아미노기와 $[Ni(cyclam)(pyCHO)](ClO_4)_2$의 알데히드기 사이의 Schiff 염기 축합에 의해 폴리알릴아민에 부착되었고, 상기 $[Ni(cyclam)(pyCHO)](ClO_4)_2$은, 하기 도 1에 나타낸 도식과 같이, $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$와 4-피리딘카르복스알데하이드를 같은 몰비로 혼합함으로써 합성되었다. 상기 폴리알릴아민의 NH_2 작용기의 절반이 유지되어 수성 매질 중에서 상기 결과가 되는 중합체의 용해도가 유지되었다.

[0057] $[Ni(cyclam)]^{2+}$에 의한 상기 폴리알릴아민의 개질은 CHN 분석, FT-IR 및 ^1H NMR 분광기에서 확인되었다. $[Ni(cyclam)(pyCHO)](ClO_4)_2$의 원소 분석 및 FT-IR 데이터(도 2)는 도 1에 나타낸 구조와 일치하였다. Ni(cyclam)-PALA 에 대하여 원소 분석으로부터 획득된 C, H, 및 N는 각각 33.24%, 6.21%, 및 12.31% 이고, 이

러한 값들은 45%의 치환의 정도에 가깝다. 상기 중합체의 FT-IR 스펙트럼(도 3)은 1606 cm^{-1}에서 C=N 스트레칭 진동을 보여주고 그것은 상기 니켈 복합체와의 Schiff 염기 축합을 입증한다. 상기 밴드는 $[Ni(cyclam)(pyCHO)](ClO_4)_2$의 상기 스펙트럼에서 관찰되지 않았다(도 2). $[Ni(cyclam)]^{2+}$ 치환 또한 ^1H NMR에서 확인되었다 : δ=1 내지 3.5 ppm, 폴리알릴아민 골격 양성자; δ ≈ 8.5 ppm, 상기 피리딘 고리의 방향족 양성자; δ = 2.9 내지 2.1, cyclam 양성자(도 4) . 상당히 넓은 방향족 피크는 상기 방향족 양성자의 운동(motion)이, 상기 방향족 양성자들이 상기 중합체 골격에 부착되기 때문에 느리다는 것을 나타낸다. 상기 $[Ni(cyclam)(pyCHO)](ClO_4)_2$ 및 상기 PALA 에 혼입된 Ni-cyclam 유기금속/폴리머 복합체의 UV-Vis 스펙트럼(도 5)은 상기 4-피리딘의 축방향 배위를 제안하는 옥타헤드랄(octahedral) 환경의 d^8 금속 이온에 대한 $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (680 nm), $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (450) 및 $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (330) 전이에 해당되는 4개의 전이 밴드들을 나타낸다. 또 다른 축 배위는 용매인 물일 수 있다. 상기 스펙트럼 및 원소 분석 결과는 도 1에 나타낸 Ni(cyclam)- PALA 의 상기 구조와 일치한다.

[0058] 상기 PALA 에 혼입된 Ni-cyclam 유기금속/폴리머 복합체가 50 mM tris-HCl (pH 8.0) 중에서 CO_2의 전기화학적촉매 환원을 위해 적용되었고 3 mm 디스크 유리 탄소 전극을 이용하여 측정된 순환전압전류그래프(cyclic voltammogram)는 도 7에 나타내었다. CO_2의 부재 경우에, 상기 Ni(cyclam)-PALA는 -0.7 ~ -0.8 V vs Ag/AgCl 에서 비가역(irreversible) 환원을 나타내고, CO_2의 존재 경우에, 상기 환원 전류는 증가하고 포텐셜은 약 0.1 V 양의 방향으로 이동되었으며, 이것은 CO_2의 촉매적 환원이 상기 PALA 에 혼입된 Ni-cyclam 유기금속/폴리머 복합체에 의해 발생하는 것을 나타낸다.

[0059] 1 atm CO_2로 포화된 용액이 Nafion 117 멤브레인에 의해 나눠진 두개의 밀폐된 구획들로 구성된 H-형 셀에서 -0.78 V $_{vs}$ Ag/AgCl에서 24 시간 동안 유리 탄소막대(7 mm x 15 mm)를 이용하여 전기 분해되었고, 이어서 W. Shin 등에 의해 보고된 *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *125*, 14688-14689에 개시된 것과 유사한 전류 효율을 측정하기 위해 크로마토그래피 기술을 이용한 생성물 정량화가 수행되었다. 상기 전기분해에 따른 전하 축적은 도 8에 나타난다. CO는 초기 6 시간 전기분해 동안 92%의 전류 효율의 주요 생성물로 측정되었다. 상기 전류 효율은 상기 촉매 비활성화(deactivation)에 의해 12 시간에서 88%, 24 시간에서 79%로 떨어졌다. 다른 액체 생성물은 감지되지 않았고 잔존하는 부생성물은 H_2 였다. 상기 CO_2 환원 전류는 이용된 상기 전위 범위에서 상기 PALA 에 혼입된 Ni-cyclam 유기금속/폴리머 복합체의 부재 경우에 관찰되지 않았으며, -1.1 V 보다 음의 전위에서 수소의 발생만 관찰되었다(데이터는 도시되지 않음). 이것은 상기 PALA 에 혼입된 Ni-cyclam 유기금속/폴리머 복합체가 부재할 경우 CO_2 의 직접적 환원에 대한 과전압이 너무 높아서 수소가 유리 탄소 표면 상에서 먼저 방출되는 것을 나타낸다. -0.78 V에서 관찰된 상기 CO_2의 전기화학적 촉매 환원은 CO_2에서 CO로의 전환을 위한 열역학적 전위에 근접하는데, 이것은 pH 7에서 -0.52 V vs NHE가 기존에 보고된 CO_2의 이론적 값으로서 이는 pH 8 수용액 상에서 -0.78 V vs Ag/AgCl 에 해당한다. 이것은 상기 PALA 에 혼입된 Ni-cyclam 유기금속/폴리머 복합체가 과전압 없이 거의 선택적으로 CO로의 CO_2 환원을 촉매화할 수 있는 능력을 가지고 있음을 증명한다.

[0060] $[Ni(cyclam)]^{2+}$는 pH 4.1 용액 중 수은 전극 상에서 -1.25 V vs Ag/AgCl에서 가역적으로 환원된다고 보고되었다[참고문헌: a) M. Beley 등의 J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 7461-7467; b) M. Beley, J.P. Collin, R. Ruppert, J.P. Sauvage Chem. Commun. 1984, 1315-1317]. 이 경우 Hg 대신에 유리탄소전극이 사용되면, 상기 화합물의 산화환원 거동은 관찰되지 않는데, 이는 유리탄소전극 상에서 금속 복합체의 환원보다 물의 환원에 따른 수소의 생성이 더 먼저 일어나기 때문이다. 상기 산화환원 중합체의 상기 Ni(cyclam) 단위와 비교한 큰 양의 방향의 전위값 변화는 피리딘의 축배위결합(axial ligation)과 PALA 중합체로의 합성 혼입의 조합효과에 의해 설명될 수 있다. 상기 $[Ni(cyclam)(pyCHO)](ClO_4)_2$ 복합체 자체는 pH 8 용액 중 ca. -0.9 V Ag/AgCl 에서 비가역적 환원을 보인다(도 6). Ni(cyclam)-PALA가 ca. -0.8 V 에서 환원된다는 것과 비교하면 (도 7)전위값의 상기 양의 변위는 주로 축 배위에 기인되며 부분적으로 상기 중합체로의 부착에 기인된다. 상기 축 방향으로 배위된 방향족 피리딘 고리의 π-수용체(acceptor) 특성은 Ni(I) 상태를 안정화시키고, 전자-당김(electron withdrawing) 알데히드기의 존재가 또한 상기 환원 포텐셜을 양으로 변위시키는 역할을 한다. PALA 중합체로의 상기 금속 복합체의 혼입 또한 추가 ~0.1 V 양의 변위를 일으킨다. 상기 중합체 중에 남아있는 자유 아민기가

pH 8수용액상에서 $-NH_3^+$로 존재하여 금속 복합체의 중심금속이 Ni(I) 상태로 안정화되도록 돕는다. 상기 산화환원 중합체 중에 상기 자유 아민기는 또한 중성 용액에서 상기 산화환원 중합체의 용해도를 높이는 역할도 한다. 그러므로, 상기 촉매 중심의 산화환원 포텐셜의 최적화는 상기 CO_2 환원이 중성 수용액 중에서 과전압 없이 일어날 수 있도록 하였다. 상기 PALA 에 혼입된 Ni-cyclam 유기금속/폴리머 복합체에 의한 CO_2의 상기 촉매적 활성화의 개략적 표현은 도 9에 나타냈다.

[0061] 이에, 본원의 일 실시예에 의하여, 중성 수용액에서도 과전압 없이 또는 낮은 과전압 하에서 CO_2에서 CO로의 전환이 가능한 최초의 성공적 금속 복합체 촉매를 증명했다.

[0062] 결론적으로, 피리딘 링커의 축 배위를 통하여 폴리알릴아민 중합체에 부착된 Ni(cyclam) 에 있어서 Ni 금속 중심의 포텐셜이 양의 방향으로 변위되어 90% 이상의 전류 효율을 가지고 과전압 없이 CO_2를 CO로 환원시킬 수 있다.

[0063] **실시예 2. PALA 에 혼입된 바이올로젠-Ni-바이피리딘 (V-Ni-bpy) 유기금속/폴리머 복합체**

[0064] $[NiL^1(bpy)(py)]$-PAlA [L^1 = 4(1-methyl-4-pyridinium iodide)pyridine) (V-Nibpy-PALA, 도 12]는 상기 PALA 에 혼입된 Ni-cyclam 유기금속/폴리머 복합체와 유사하게, 환원 포텐셜이 V-Ni-bpy 유기금속만 있을 때에 비해, 도 13a에서와 같이 CO_2 하에서 양(positive)으로 더 변위되었다. 도 13a에서 볼 수 있는 것처럼, CO_2에 의한 일 전자 환원 피크는 약 -0.9 V에서 나타났으며, -0.9 V 전위에서 전기분해시, CO는 54%의 전류 효율로 생성되었다. PALA 에 혼입되지 않은 V-Ni-bpy와 비교해 볼 때, CO에 대한 효율은 V-Ni-bpy-PALA를 사용하는 경우가 3 배 더 높았다. 이는 PALA 기반 중합체 시스템이 CO_2 환원에 큰 도움을 준다는 것을 보여준다.

[0065] **실시예 3. PALA 에 혼입된 다양한 유기금속/폴리머 복합체**

[0066] <PALA 에 혼입된 NiL-피리딘>

[0067] 상기 PALA 에 혼입된 유기금속/폴리머 복합체 V-Ni-bpy-PALA의 경우에 있어서 상기 바이피리딘 리간드 및 바이올로젠 부분(moiety)은 도 14에 나타낸 것처럼 또 다른 리간드에 의해 대체되었다. Cu 복합체들을 제외하고 가장 양성의 환원 포텐셜이 나타났으며 촉매 전류는 CO_2 하에서 현저하였다(도 15a). 또한, 예측된 바와 같이, 촉매의 장기간 안정성은 더 우수하였고, CO는 79%, 81%, 및 47%의 전류 효율에 따라, 각각 -0.7 V, -0.8 V, 및 -1.0 V에서 주로 생성되었다. 음의 전위로 갈수록 수소의 생성이 증가하였으며, NiL-pyridine-PALA (여기서, L = 2-4(메틸파리딘-2-일이미노)메틸)페놀)는 경쟁반응인 H_2 생성이 부분적으로 동반되므로 CO_2만 선택적으로 환원하는 촉매로서 완벽하지는 않다. 그럼에도 불구하고, 그것은 전기화학적촉매로서 가장 중요한 요구조건에 포함되는 우수한 안정성, 고효율, 및 더 낮은 에너지 소비와 같은 큰 장점을 가진다. 이것은 촉매들의 구조들을 개발하기 위한 지표를 제공한다.

[0068] <PALA 에 혼입된 바이올로젠-Cu-바이피리딘>

[0069] V-Cu-bpy가 피리딘 링커를 통하여 PALA로 혼입되었고 V-Cu-bpy- PALA 복합체(도 16)가 합성되어 실험되었다. 다른 PALA 연결된 유기금속/폴리머 복합체들과 같이, 피리딘 링커에 의한 포텐셜 변위가 관찰되었다. 다른 것들과는 달리, CO_2 하에서 환원 피크는 2개 피크로 분리되었고 두 번째 환원 피크는 -1.0 V 근처에서 오히려 감소되었다(도 17a). -0.85 V에서, 생성된 CO는 PALA에 혼입되지 않은 V-Cu-bpy를 사용하여 생성된 CO보다 두 배 이상으로 측정되었다. PALA에 혼입함으로써 CO 생성 능력의 향상은 분명하게 나타났지만, 안정성의 문제는 여전히 남아있었다. 도 17a는 본 실시예에 따른 5 $mVsec^{-1}$ 스캔 속도에서 유리탄소 디스크 (3 mm 직경) 작업 전극 상에 Ar(파란색) 및 CO_2(빨간색) 하에서 50 mM Trizma 완충액(pH 8.5) 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ V-Cu-bpy-PALA의 순환전압전류그래프이고, 도 17b는 상온에서 1 atm CO_2-포화된 50 mM Trizma 완충액 5.0 mL 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ V-Cu-bpy-PALA의 존재 시의 -0.85 V vs. Ag/AgCl에서 CO_2의 전기 분해를 나타내는 도면이다.

[0070] <PALA 에 혼입된 CuL-바이피리딘>

[0071] 상기에 언급된 것처럼, NiL-PALA (여기서, L = 2-4(메틸파리딘-2-일이미노)메틸)페놀)는 우수한 안정성, 고효율, 및 낮은 에너지 소비를 보여주는 좋은 예이다. 실제로, CO_2 하에서 전기분해시 V-Cu-bpy는 V-Ni-bpy 보다 더 쉽게 분해되었다. 여기서, 이미다졸은 중합체 골격으로 직접적으로 연결되기 위해 설계되었다(도 18). CuL-bpy-PALA(여기서, L = 2-4(메틸파리딘-2-일이미노)메틸)페놀)는 인산염 완충액에서뿐만 아니라 Trizma 완충액에서도 우수한 용해성을 가지지 않았다. Trizma 완충액 중에 용해된 상기 CuL-bpy-PALA 용액은 약간 혼탁하였다. 또한, CuL-bpy-PALA는 순수한 물에 완전히 용해되지 않았다. 이것은 CuL-bpy-PALA의 용해도가 수용액에서 좋지 않음을 의미하는 것이다. 흥미롭게도, 혼탁한 CuL-bpy-PALA 용액은 CO_2 포화상태를 동반하니 맑게 변화하였다. 일반적으로 PALA의 용해도가 pH 7 미만의 산성 조건에서 우수하지 않았기 때문에 정확한 이유를 설명할 수 없지만, 촉매에 CO_2 가 결합함으로써 촉매의 용해도가 수용액상에서 증가되었다. 상기 양 변위의 정도는 0.4 V 보다 더 크고 CO 생성은 -0.45 V에서 64%이었다. 전기분해 동안, 상기 용액은 맑은 분홍색으로 변화되었고 구리 금속은 유리탄소 로드 상에 증착되었다. 이것은 상기 촉매의 분해가 여전히 진행된다는 것을 나타낸다. 명심해야 할 중요한 사항은 보통 Cu 금속을 포함하는 촉매가 사용될 때 수소가 전혀 생산되지 않고 CO가 열역학적 포텐셜과 비교하여 상당히 양의 전위에서 생성된다는 것이다. 따라서 상기 Cu 촉매가 인가된 포텐셜에서 수용액 중에 안정화된다면, CO_2 환원을 위해 상당히 주목할 만한 촉매가 될 것이다.

[0072] 도 19a는 본 실시예에 따른 5 $mVsec^{-1}$ 스캔 속도에서 유리탄소 디스크 (3 mm 직경) 작업 전극 상에 Ar(파란색) 및 CO_2(빨간색) 하에서 50 mM Trizma 완충액(pH 8.0) 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ CuL-bpy-PALA의 순환전압전류그래프이고, 도 19b는 상온에서 1 atm CO_2-포화된 50 mM Trizma 완충액 5.0 mL 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ CuL-bpy-PALA의 존재 시의 -0.45 V vs. Ag/AgCl에서 CO_2의 전기 분해를 나타내는 그래프이다.

[0073] <PALA 혼입된 바이올로젠-Co-바이피리딘 (V-Co-bpy-PALA)>

[0074] 코발트는 CO_2 환원의 전기화학적 촉매를 위한 잠재적인 후보의 하나이고, 몇몇의 보고된 문헌에서는 코발트 [참고문헌: M. H. Schmidt 등에 의해 보고된 *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, *112*, 3420-3426, M. Isaacs 등에 의해 보고된 *Inorganica Chimica Acta*, 2002, *339*, 224-232, 및 C. M. Lieber 등에 의해 보고된 *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, *106*, 5033-5034] 및 코발트 프탈로시아닌(phthalocyanine)[참고문헌: I. Bhugun 등에 의해 보고된 *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, *116*, 5015-5016] 의 매크로사이클릭 복합체들에 의한 CO_2 환원에 대한 전기화학적 촉매에 대해 나타내었다. CO_2 환원용 전기화학적 촉매로서의 가능성을 미리 확인한 바이올로젠 연결된 Co-bpy를 PALA로 혼입시키고 그것의 중합체 시스템을 실험하였다. V-Co-bpy-PALA (도 20)는 CO 생성이 PALA에 혼입되지 않은 V-Co-bpy와 비교하여 8 배 높다는 대단한 결과를 보여주었다. PALA의 도입 효과는 V-Co-bpy-PALA 에서 극대화되는 것으로 보인다.

[0075] 도 21a는 본 실시예에 따른 5 $mVsec^{-1}$ 스캔 속도에서 유리탄소 디스크 (3 mm 직경) 작업 전극 상에 Ar(파란색) 및 CO_2(빨간색) 하에서 50 mM Trizma 완충액(pH 8.0) 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ V-Co-bpy-PALA의 순환전압전류그래프이고, 도 21b는 상온에서 1 atm CO_2-포화된 50 mM Trizma 완충액 5.0 mL 내에서의 1.0 $mgmL^{-1}$ V-Co-bpy-PALA의 존재 시의 -0.85 V vs. Ag/AgCl에서 CO_2의 전기 분해를 나타내는 그래프이다.

[0076] <PALA 혼입된 바이올로젠-Fe-바이피리딘((V-Fe-bpy-PALA))>

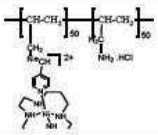
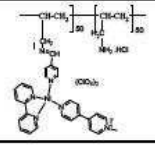
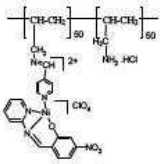
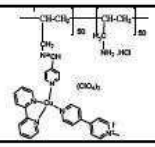
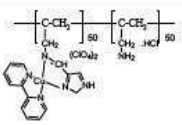
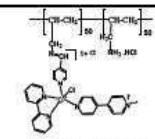
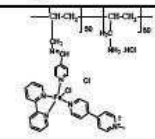
[0077] 도 22는 본 실시예에 따라 합성된 PALA 혼입된 바이올로젠-Fe-바이피리딘인 [FeL^1(bpy)(py)Cl]-PALA (L^1 = 4(1-메틸-4-피리디늄 아이오다이드)피리딘) (V-Fe-bpy-PALA)의 구조를 나타내는 도면이다.

[0078] 철은 풍부하고 값이 저렴하지만, CO_2 환원을 위한 촉매로서 철 복합체들을 사용한 몇 가지 결과들만이 보고되었

다[참고문헌: I. Bhugun 등에 의해 보고된 *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, *116*, 5015-5016, J. Grodkowski 등에 의해 보고된 *J. Phys. Chem A.*, 1997, *101*, 248-254, 및 J. Grodkowski 등에 의해 보고된 Gross, 2002, *106*, 4772-4778]. 철(0) 포르피린은 CO_2의 CO로의 전기화학적촉매 환원 중에 가장 효율적 촉매인 것으로 보여진다. 초기 $Fe^{III}P$은 철 이온의 산화상태에 따라 세 가지의 산화형태를 보이며 $Fe^{0}P$까지 환원된다. $Fe^{1}P$ 에서 $Fe^{0}P$로의 변화에 의해, CO_2가 CO로 환원되지만, $Fe^{1}P$ 상태는 수용액 중에서 불안정하다. 이러한 이유 때문에, 철 복합체들을 이용한 대부분의 연구는 유기 용매 내에서 수행되었다. 본 발명자들의 목표는 수용액 내에서 활성이 좋은 Fe 복합체 촉매를 개발하고 이를 사용하여 효율적으로 CO_2를 전기화학적으로 환원하는 것이다. 중합체 시스템의 선정의 이유는 수용액 중에 Fe 복합체를 안정화시키기 위해서이다. 전기화학적촉매 환원 전류는 도 23a에서 관찰되었다. 앞서의 PALA에 혼입된 중합체들과는 달리, H_2 생성이 최고 40%까지 증가되었고, 한편, CO 생성은 V-Fe-bpy와 비교하여 약 10% 정도 감소하였다. 이는 V-Fe-bp의 실험조건에 비해 상대적으로 높은 pH 8 임을 감안하면, H_2 생성이 증가하는 주요 원인을 설명하기가 어렵다.

[0079] 상기 본 실시예들에 의한 전기화학적 결과를 하기 표 1에 순서대로 나타내었다.

[0080] [표 1]

Compounds		E(V)	Q(C)	Prod.	C.E.
V-Ni-cyclam-PAlA		-0.85	1.46	CO	96
				H_2	-
V-Ni-bpy-PAlA		-0.90	2.67	CO	54
				H_2	1.3
V-NiL-bpy-PAlA		-0.70	1.2	CO	79
				H_2	2
		-0.80	0.76	CO	81
				H_2	10
		-1.0		CO	47
				H_2	21
V-Cu-bpy-PAlA		-0.85	2.48	CO	41
				H_2	1.8
V-CuL-bpy-PAlA		-0.45	1.04	CO	64
				H_2	-
V-Co-bpy-PAlA		-0.85	2.72	CO	89
				H_2	0.4
V-Fe-bpy-PAlA		-0.85	2.09	CO	45
				H_2	44

[0081]

[0082] Ni-cyclam-PALA은 열역학적 포텐셜 근처인 -0.85 V(vs. Ag/AgCl)에서 96%의 CO_2의 CO로의 전기화학적 전환의 가장 우수한 성능을 보여주었다. CO_2 환원을 위한 전기화학적촉매로서 그 다음으로 최고의 것은 -0.85 V(vs. Ag/AgCl)에서 CO 생성에 대해 89%를 나타내는 V-Co-bpy-PALA 이었다. 낮은 에너지 소모량의 관점에서, NiL-bpy-PALA와 V-CuL-bpy-PALA는 더 양성적 음극 포텐셜에서 고수율 생산을 동반한 유망한 촉매였다. 심지어 V-CuL-bpy-PALA는 -0.45 V(vs. Ag/AgCl)에서 64%의 전류 효율로 선택적으로 CO_2를 CO로 전환했다. 바이올로젠 연결된 금속 복합체들과 그들의 중합체 시스템의 비교에 의해, 중합체 시스템에서 PALA의 주요한 효과 및 주요한 역할이 확인되었다. 순환전압전류그래프에 따르면, PALA에 혼입된 바이올로젠 연결된 금속 복합체들은 CO_2 분위기 하의 좀 더 양성의 포텐셜에서 더 쉽게 환원되었다. 전기화학적 결과에 따라서, 두 개의 주요 인자들은 중요하게 고려되었다. 첫째로, 바이올로젠 연결된 금속 복합체들에 대한 피리딘의 선-배위는 일 전자 환원을 위한 첫번째 피크가 양으로 이동하도록 한다. 두번째로, PALA 골격 내에 수많은 아미노기는 CO_2 분자의 용해도를 증가시키고 플렉서블 중합체 시스템에서 금속 복합체로 농축된 CO_2를 전달해 주는 역할을 한다. 게다가, Trizma 완충액 또한 수용액 중에서 CO_2 가스의 용해도를 증진하는데 약간의 도움을 주었다. 또한, PALA에 혼입되지 않은 단위 금속 복합들과 비교했을 때, PALA가 전기분해 동안에 상기 복합체들을 안정하게 유지하는데 도움을 주었다. 본 실시예들을 통하여, PALA-중합체 시스템은 우수한 안정성, 고효율 및 더 낮은 에너지 소비를 포함하

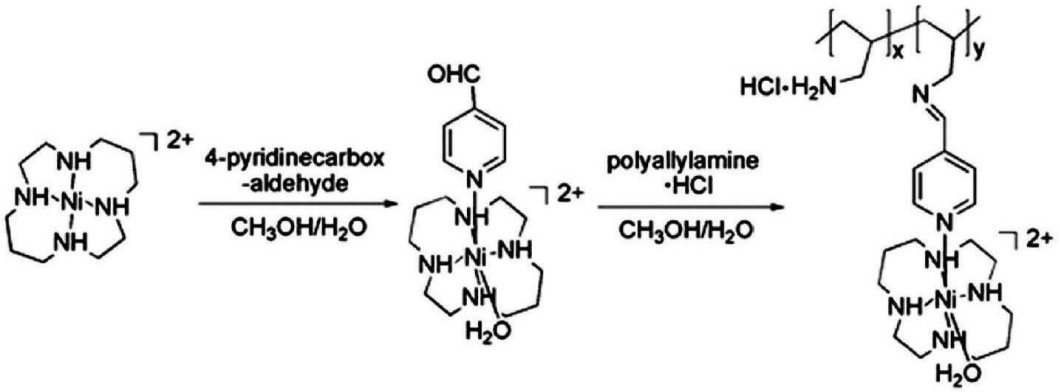
는 요구조건들을 만족하는 가장 유망한 촉매 시스템 중 하나로 소개되었다.

[0083] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

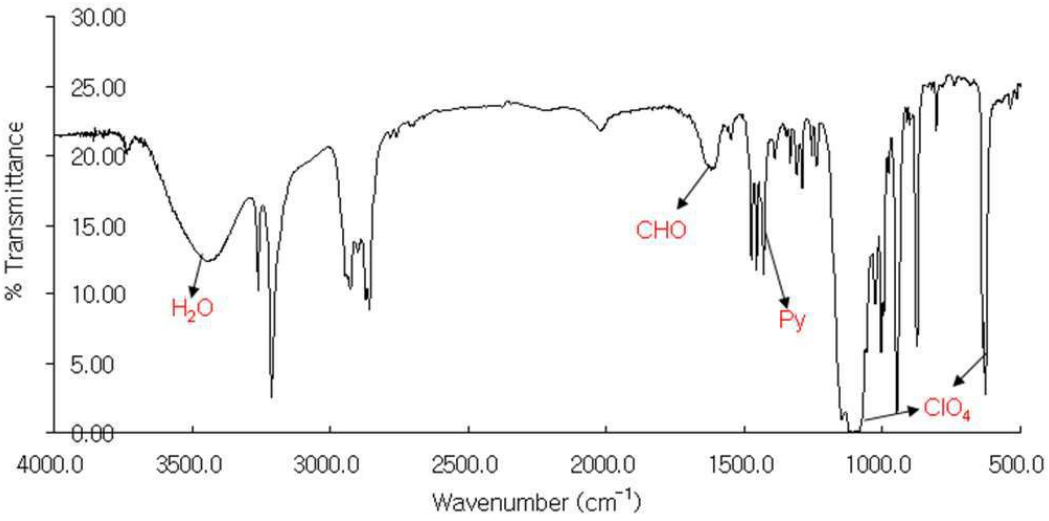
[0084] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

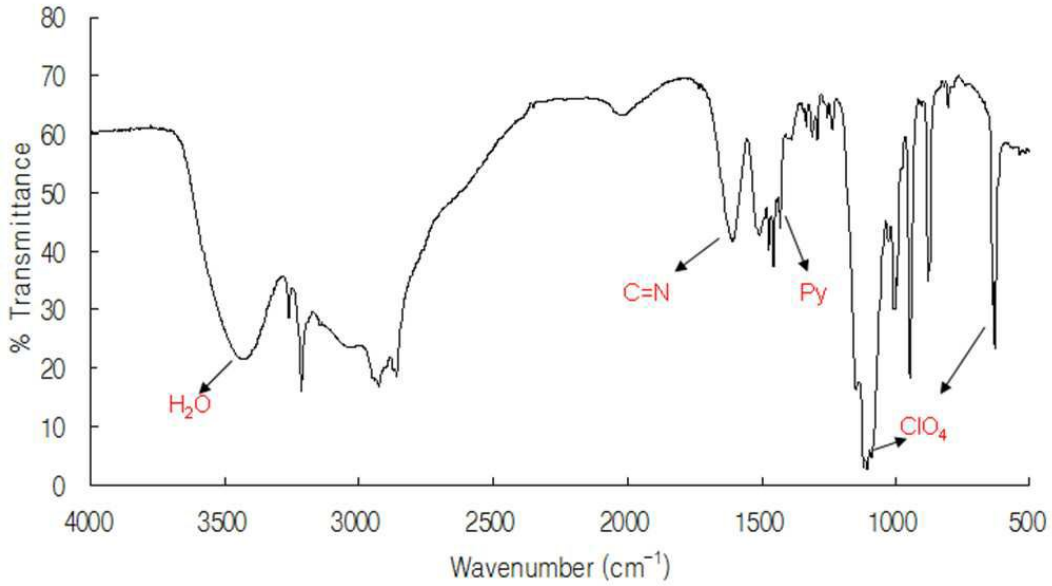
도면1



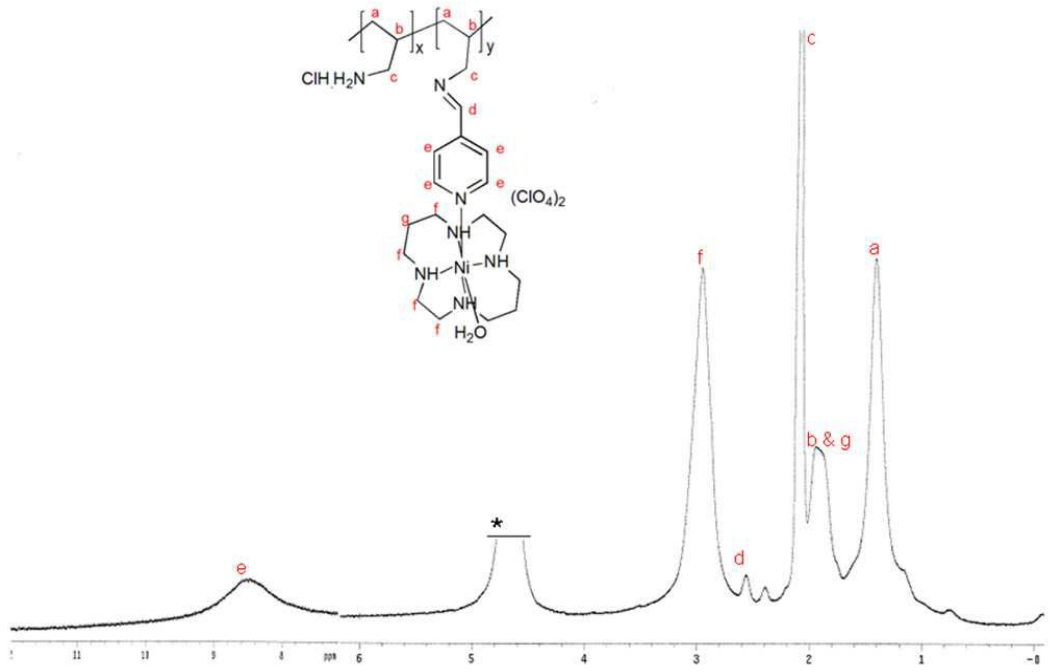
도면2



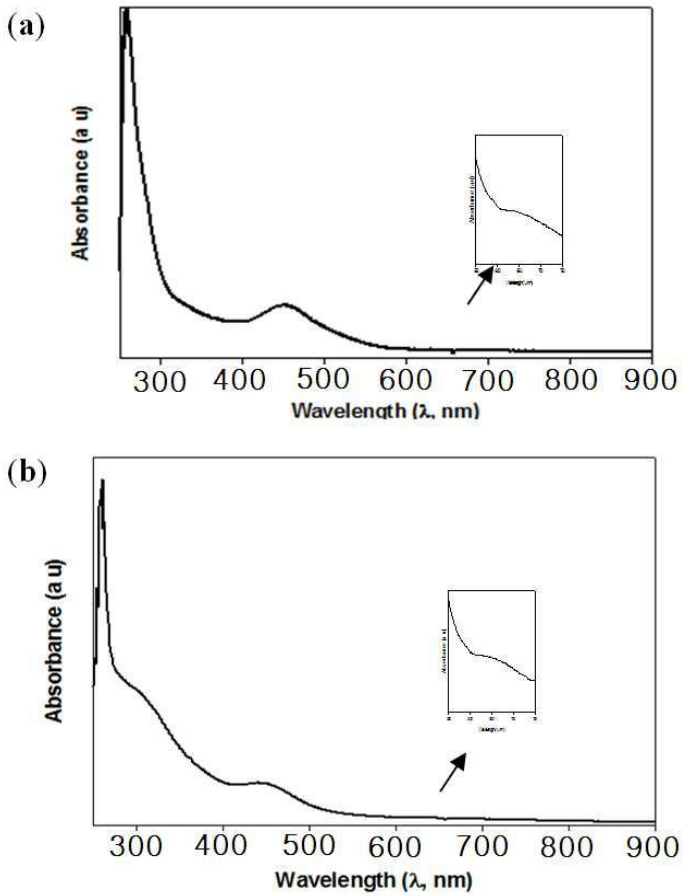
도면3


% Transmittance
Wavenumber (cm^{-1})
H_2O
C=N
Py
ClO_4

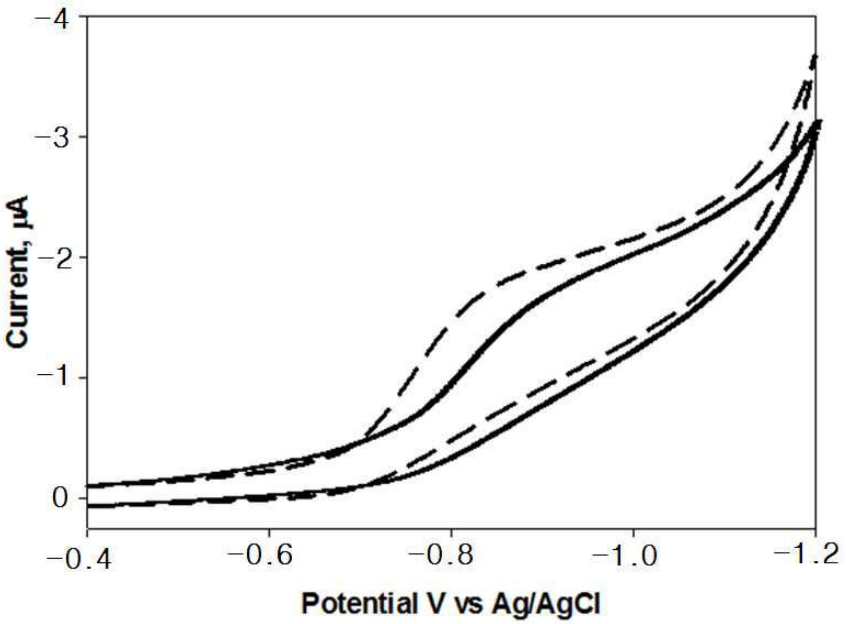
도면4


ClH$_2$N
$(ClO_4)_2$
NH
Ni
H_2O
a
b & g
c
d
e
f
*

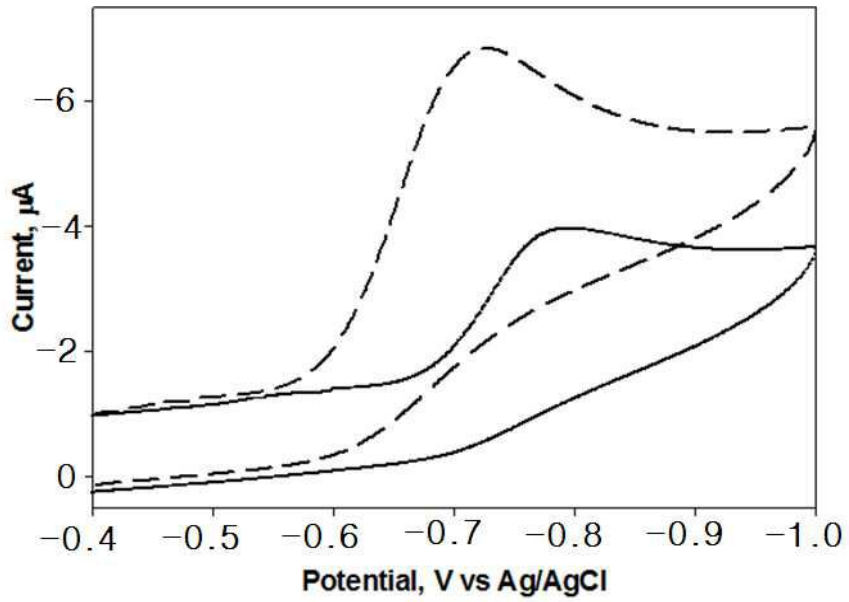
도면5


(a)
Absorbance (a u)
300 400 500 600 700 800 900
Wavelength (λ, nm)
(b)
Absorbance (a u)
300 400 500 600 700 800 900
Wavelength (λ, nm)

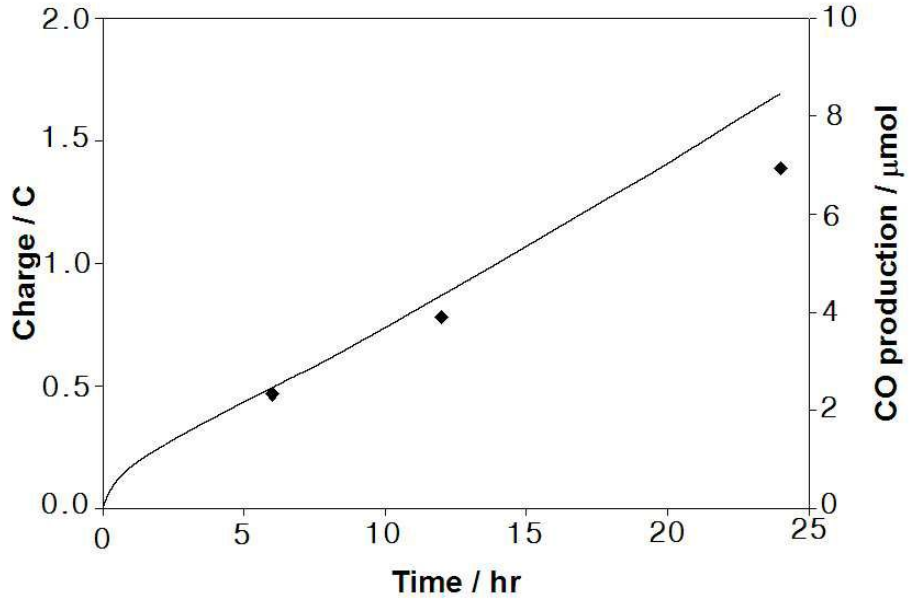
도면6


Current, μA
−4
−3
−2
−1
0
−0.4 −0.6 −0.8 −1.0 −1.2
Potential V vs Ag/AgCl

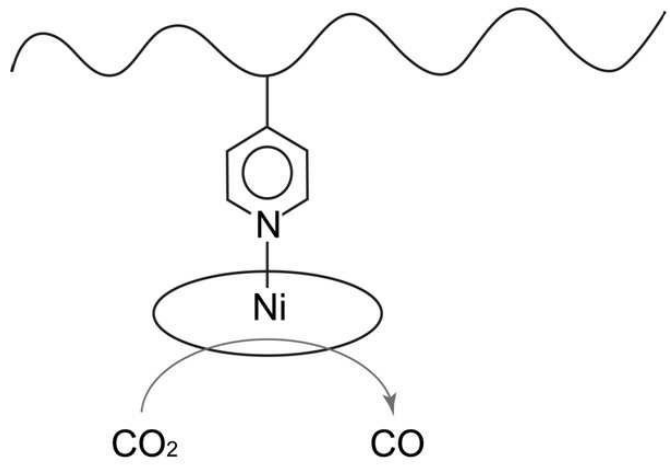
도면7


Current, μA
−6
−4
−2
0
−0.4
−0.5
−0.6
−0.7
−0.8
−0.9
−1.0
Potential, V vs Ag/AgCl

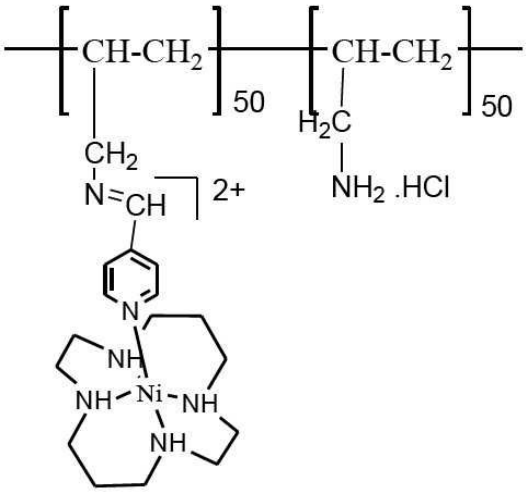
도면8


Charge / C
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
CO production / μmol
10
8
6
4
2
0
0
5
10
15
20
25
Time / hr

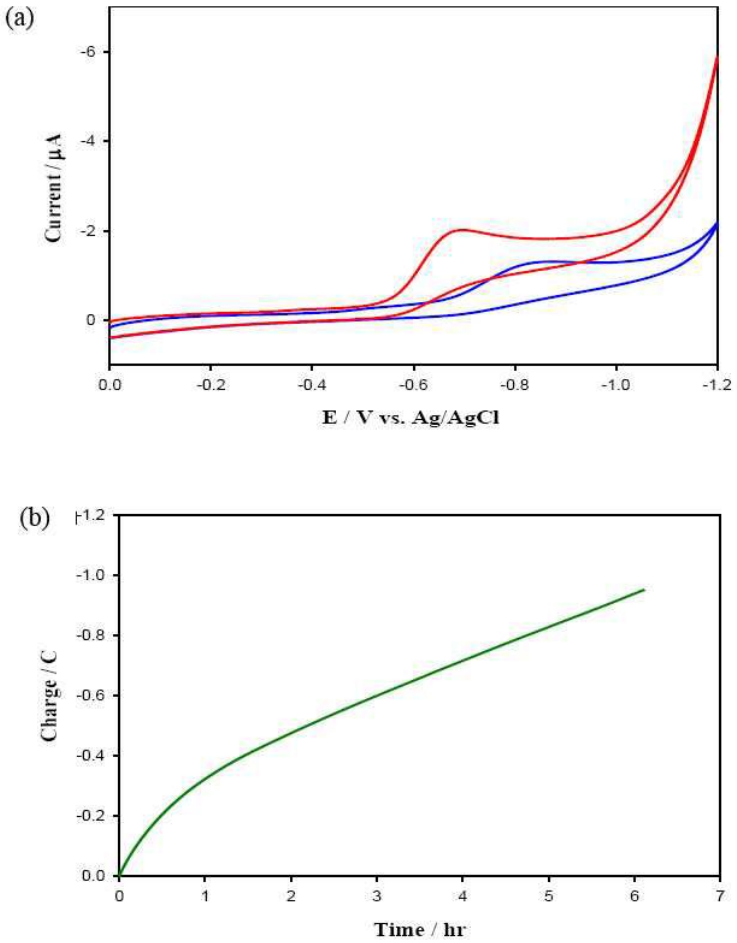
도면9



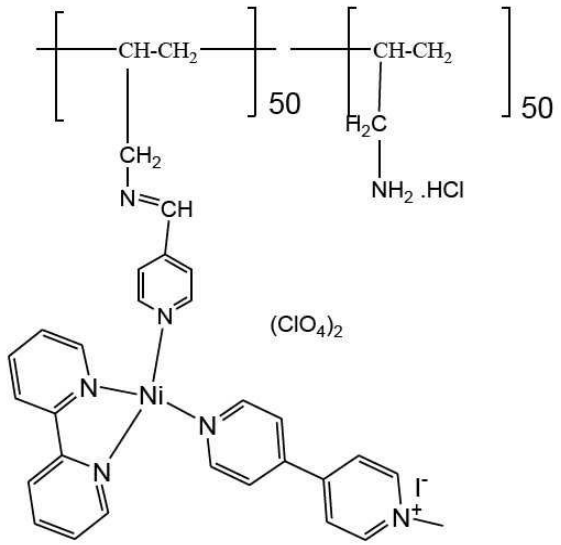
도면10



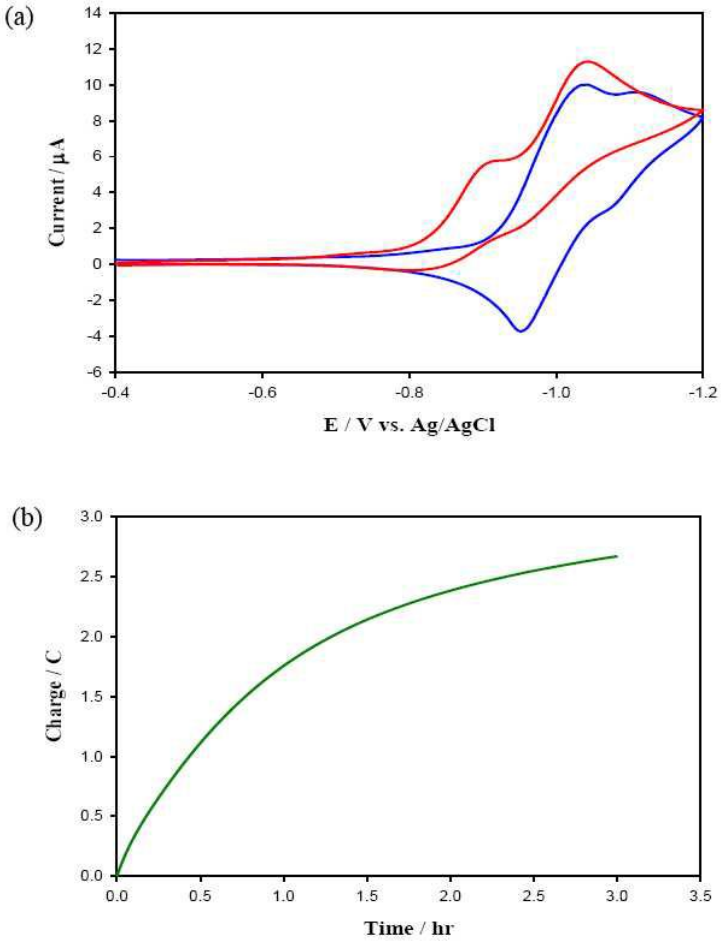
도면11


(a)
Current / μA
-6
-4
-2
0
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1.0
-1.2
E / V vs. Ag/AgCl
(b)
Charge / C
-1.2
-1.0
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
0
1
2
3
4
5
6
7
Time / hr

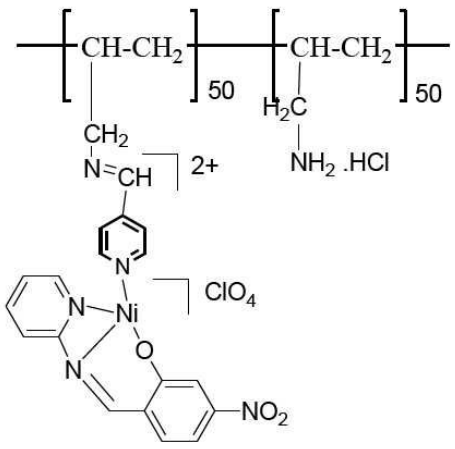
도면12


CH-CH2
50
CH-CH2
50
H2C
NH2 .HCl
CH2
N=CH
N
(ClO4)2
N
Ni
N
N
N
I-
N+

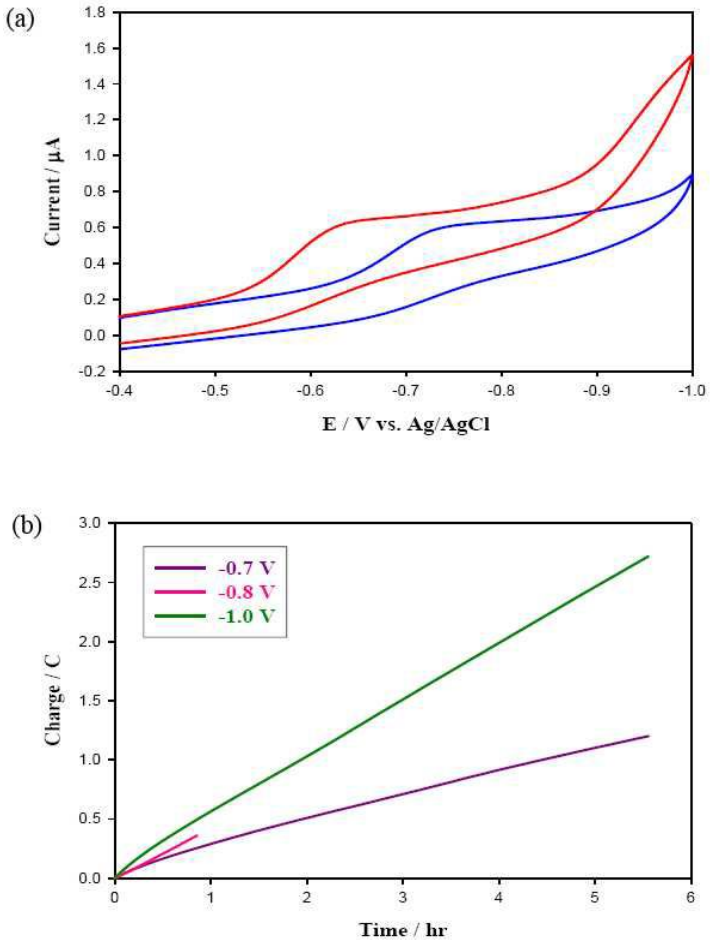
도면13


(a)
Current / μA
E / V vs. Ag/AgCl
(b)
Charge / C
Time / hr

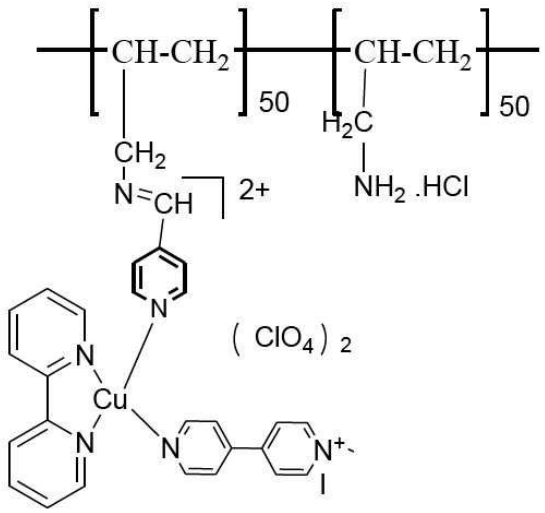
도면14


CH-CH2
50
CH-CH2
50
H2C
CH2
N=CH
2+
NH2 .HCl
N
ClO4
N
Ni
O
N
NO2

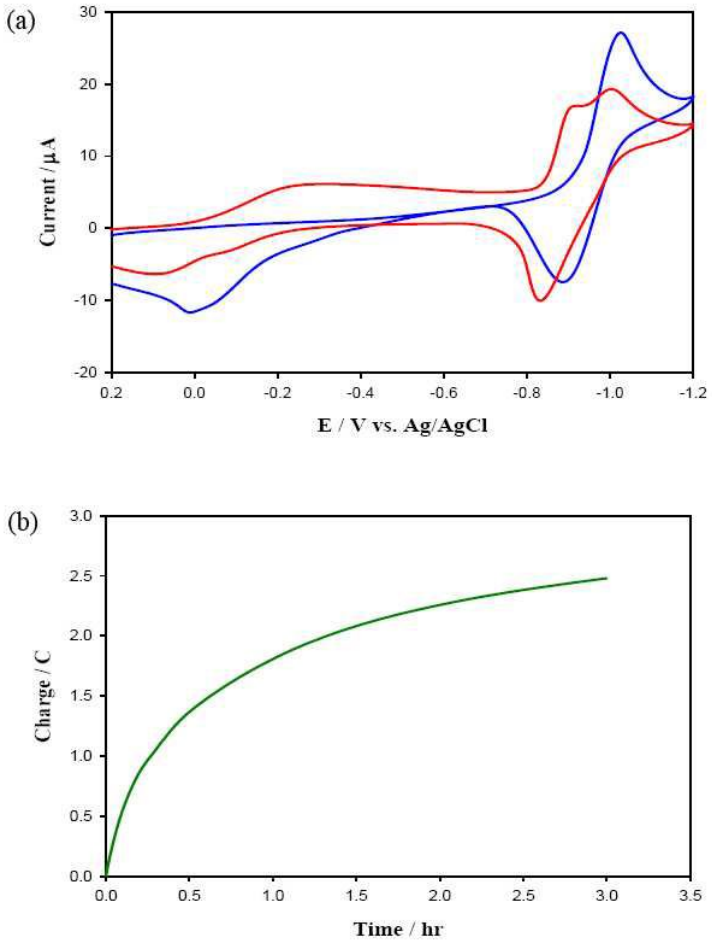
도면15


(a)
Current / μA
E / V vs. Ag/AgCl
(b)
-0.7 V
-0.8 V
-1.0 V
Charge / C
Time / hr

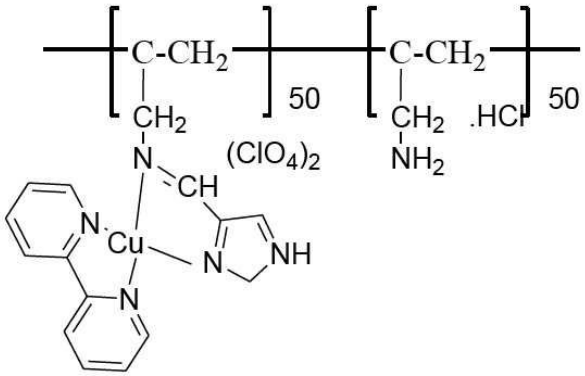
도면16


CH-CH2
50
CH-CH2
50
H2C
CH2
N=CH
2+
NH2 .HCl
N
(ClO4)2
N
Cu
N
N
N+
I

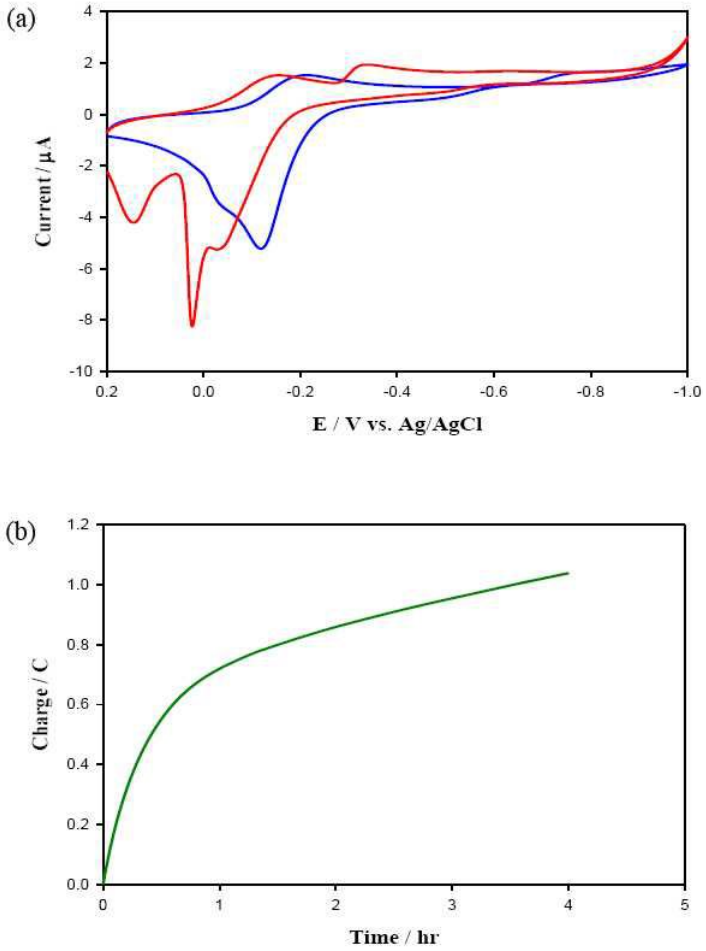
도면17


(a)
Current / μA
E / V vs. Ag/AgCl
(b)
Charge / C
Time / hr

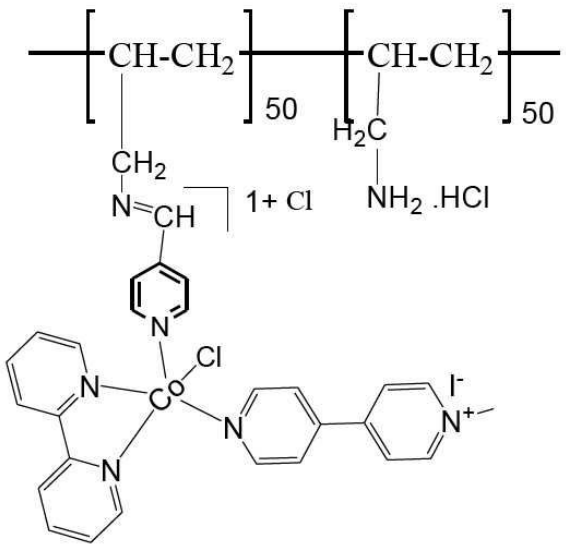
도면18


C-CH2
CH2
50
(ClO4)2
N
CH
N
Cu
N
N
NH
C-CH2
CH2
.HCl
NH2
50

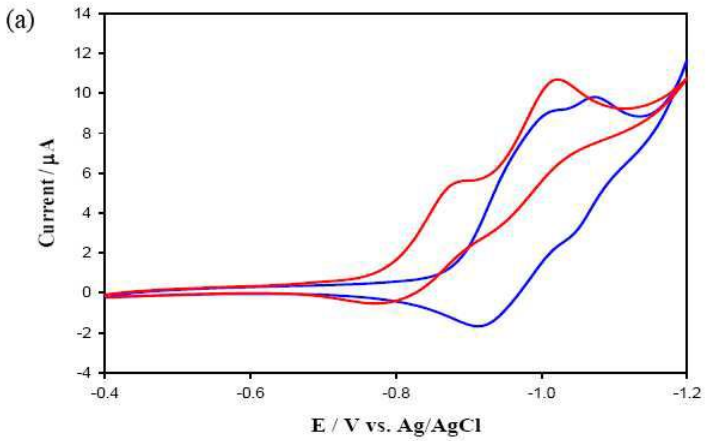
도면19

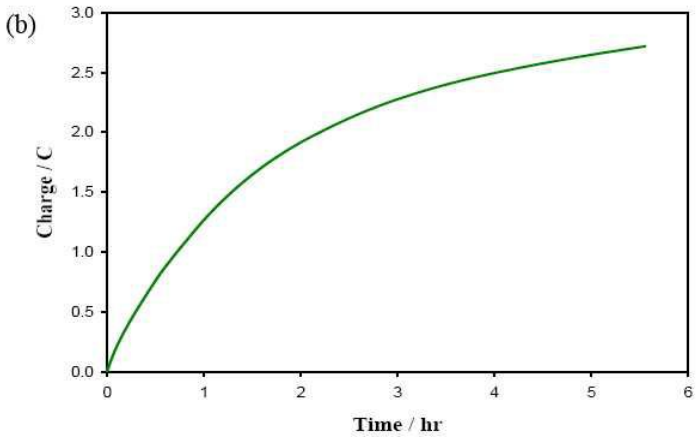

(a)
Current / μA
E / V vs. Ag/AgCl
(b)
Charge / C
Time / hr

도면20

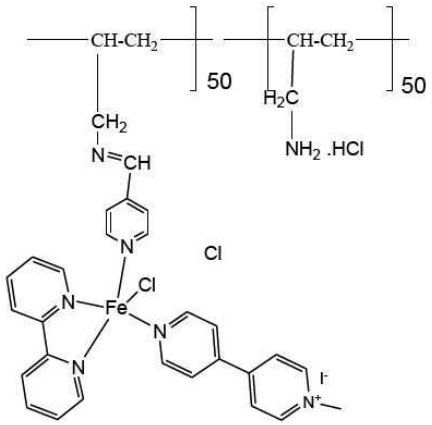

CH-CH2
50
CH-CH2
50
H2C
CH2
N=CH
1+ Cl
NH2 .HCl
N
Cl
Co
N
N
N
I-
N+

도면21


(a)
Current / μA
E / V vs. Ag/AgCl


(b)
Charge / C
Time / hr

도면22


CH-CH2
50
CH-CH2
50
H2C
NH2 .HCl
CH2
N=CH
Cl
Cl
Fe
N
N
N
N
I-
N+

도면23

