Journal of the Korean Chemical Society
2020, *Vol. 64, No. 1*
Printed in the Republic of Korea
https://doi.org/10.5012/jkcs.2020.64.1.49

Note

Pt와 RuO_2 나노입자가 도입된 탄소나노튜브 촉매를 이용한 폼알데하이드의 전기화학적 산화 반응 연구

김지당 · 최현철*
전남대학교 화학과
(접수 2019. 11. 25; 게재확정 2019. 12. 27)

A Study of the Electrochemical Oxidation of Formaldehyde at Pt/RuO_2 Nanoparticles Decorated CNTs

Ji Dang Kim and Hyun Chul Choi*
Department of Chemistry, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea.
**E-mail: chc12@chonnam.ac.kr*
(Received November 25, 2019; Accepted December 27, 2019)

주제어: Pt 나노입자, RuO_2 나노입자, 탄소나노튜브, 전기화학촉매, 폼알데하이드 산화
Key words: Pt nanoparticle, RuO_2 nanoparticle, Carbon nanotube, Electrocatalyst, Formaldehyde oxidation

화석 연료 사용 증가에 따른 환경 오염과 에너지 고갈 문제들은 친환경적이며 지속 가능한 에너지원 개발을 필연적으로 요구하게 되었다. 연료전지는 이런 문제점을 해결할 수 있는 대체 에너지원 중 하나로 많은 연구가 진행되고 있다. 연료전지는 수소, 천연가스, 메탄올 등의 연료를 전기화학반응을 통해 전기에너지로 변환하는 장치로, 연료로 사용할 수 있는 물질이 풍부하며 에너지 변환 과정이 친환경적이라는 장점이 있지만, 고효율의 촉매를 필요로 하며 전극 부식, 전해액의 독성 등 해결해야 할 단점도 많이 존재한다.[1,2]

포름산(formic acid, HCOOH),[3] 메탄올(methanol, CH_3OH),[4] 에탄올(ethanol, CH_3CH_2OH),[5] 폼알데하이드 (formaldehyde, HCHO)[6]와 같은 작은 유기 분자를 애노드(anode)에 직접 공급하는 직접 액체 연료전지(direct liquid fuel cell)는 수소 연료전지에 비해 장치가 간단하며, 높은 전류 밀도, 낮은 반응 온도, 소형화 용이 등 많은 장점이 있다. 특히, HCHO는 메탄올 산화의 중간 생성물 중 하나로 직접 액체 연료전지의 메커니즘 연구에 중요한 물질로 인식되어 왔다.[7] 하지만 HCHO는 높은 과전압, 느린 전하전달 반응 속도 및 촉매 피독(poisoning) 특성으로 반복적인 전기화학적 산화가 매우 어렵다는 문제점이 있다. 이런 이유로 백금 (platinum, Pt) 촉매를 이용하여 HCHO를 전기화학적으로 산화 시키는 연구가 지금까지 진행되고 있으나, Pt 금속의 높은 가격과 제한된 부존량 및 Pt 촉매의 피독에 의한 급격한 성능 저하 등이 극복할 문제로 인식되고 있다. 최근 이러한 단점을 보완하기 위해 Pt 금속에 니켈(nickel, Ni), 주석(tin, Sn) 및 코발트(cobalt, Co)와 같은 가격이 저렴한 이종 금속을 첨가하여 촉매 특성을 향상 시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다.[8–13] 예를 들어 Pt에 RuO_2를 첨가할 경우, RuO_2 입자와 물 간의 탈수소화 반응에 의해 RuO_2 표면에 -OH 작용기가 형성되어 Pt 촉매 표면의 피독 물질과 반응하여 촉매 성능을 향상하는 것으로 보고되었지만[14,15] 이를 이용한 재사용 연구 등 후속 연구는 아직 부족한 실정이다.

본 연구에서는 Pt와 루테늄 산화물(ruthenium oxide, RuO_2) 나노입자를 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT) 표면에 각각 부착시킨 Pt 복합 촉매(Pt/RuO_2-CNT)를 제조하였다. 제조된 촉매는 HCHO의 전기화학적 산화 반응을 이용하여 촉매 활성을 측정하였고, 여러 번의 재사용 반응에서도 비교 물질보다 우수한 촉매 특성을 유지함을 관찰 하였다.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1(a)은 제조한 Pt/RuO_2-CNT 분말의 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM) 이미지와 에너지 분산형 X선 분광법(energy dispersive X-ray spectrometry, EDX)으로 측정한 시료의 원소 조성 스펙트럼이다. SEM 이미지에서 관찰되듯이, 시료는 수 많은 튜브들이 엉키고 설킨 3차원 구조로 존재하며, 시료를 구성하는 원소는 C,

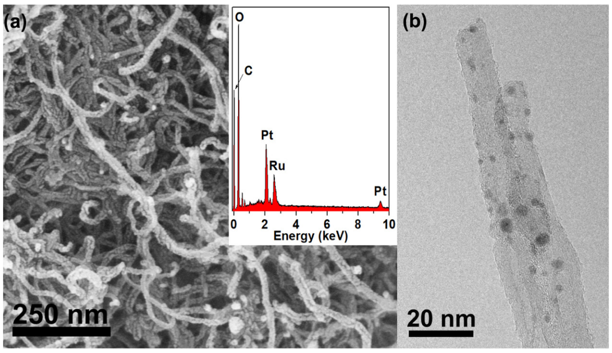

***Figure* 1.** (a) The SEM image of the Pt/RuO_2-CNT, with corresponding EDX spectrum (inset). (b) The TEM image of the Pt/RuO_2-CNT.

O, Ru 및 Pt 이며 다른 불순물은 관찰되지 않는다. *Fig.* 1(b)는 Pt/RuO_2-CNT 분말을 에탄올에 분산시킨 후 측정한 투과전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM) 이미지로 CNT 표면에 수 nm 크기의 나노 입자들이 부착되어 있음을 확인할 수 있다.

부착된 나노 입자들의 정확한 구조를 확인하기 위해 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 실험을 하였으며, 그 결과를 *Fig.* 2(a)에 나타내었다. CNT의 경우(002)면 ($2\theta = 25.8°$)의 강한 회절 패턴이 관찰되는 반면, Pt/RuO_2-CNT는 CNT와는 다른 회절 패턴들이 관찰되었다. Pt/RuO_2-CNT에서 관찰되는 39.5°, 46.0° 및 67.2°의 피크들은 금속성 Pt (JCPDS No. 70-2057)의 (111), (200), (220)면이며, 27.5°, 34.6°, 53.4°에서 관찰되는 피크들은 RuO_2 (JCPDS No. 43-1027)의 (110), (101) 및 (211)면들의 회절 패턴이다. TEM EDX mapping 분석 결과 CNT의 표면에 RuO_2와 Pt가 CNT 위에 존재하지만 각각 따로 분산된 형태로 존재함을 확인할 수 있었다. Scherrer 방정식을 이용해서 분산된 나노 입자의 평균 크기를 계산한 결과 Pt와 RuO_2는 각각 5.8 nm와 11.2 nm로 계산되었다. Pt와 RuO_2의 표면 원자 비율은 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 이용하여 관찰 하였으며, 그 결과를 *Fig.* 2(b)에 나타내었다. Pt/RuO_2-CNT의 XPS survey 스펙트럼에서는 총 6종의 원소(C, O, N, S, Ru 및 Pt)들이 관찰되는데, 이 중 N과 S 원소는 시료 제조에 사용된 화학약품에서 유래된 성분이다. Pt/RuO_2-CNT 시료내의 Ru과 Pt 원소 비율은 관찰된 해당 원소 피크의 면적을 원소 고유의 감도 계수(atomic sensitivity factor)로 나눠 확인했으며, Ru과 Pt 원소 비율은 각각 약 7.4%와 7.1%로 계산되었다. 또한 Pt 4f XPS 분석 결과 $4f_{5/2} = 74.6$ eV, $4f_{7/2} = 71.2$ eV로 금속 Pt의 결합 에너지와 일치하며, 이는 합성된 시료 내의 Pt가 산화되지 않고 금속으로 존재함을 의미한다(*Fig.* 2(b) insert 참조).

Pt/RuO_2-CNT의 전기화학적 촉매 활성은 N_2 가스 분위기

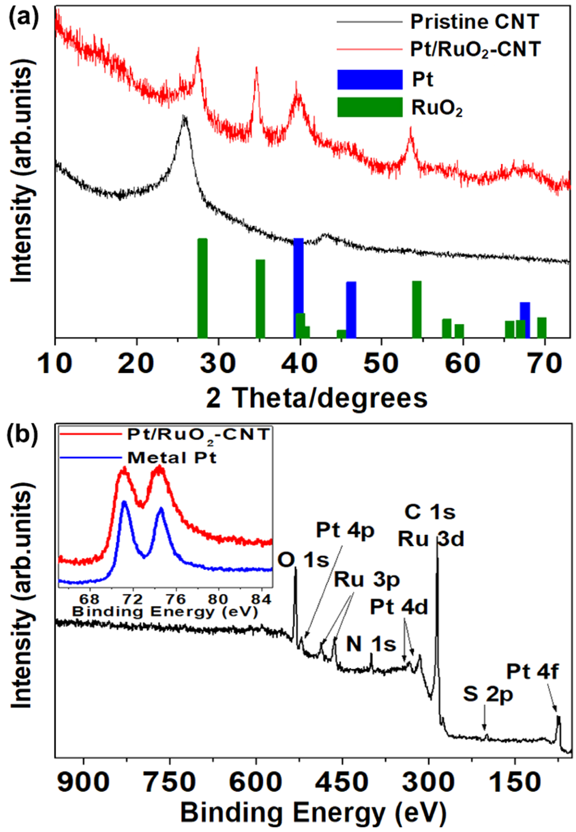

***Figure* 2.** (a) XRD patterns of the pristine CNT, Pt/RuO_2-CNT, metal Pt (JCPDS No. 70-2057), and RuO_2 (JCPDS No. 43-1027). (b) XPS survey spectrum of the Pt/RuO_2-CNT. The inset shows the Pt 4f XPS spectra for Pt/RuO_2-CNT and reference metal Pt.

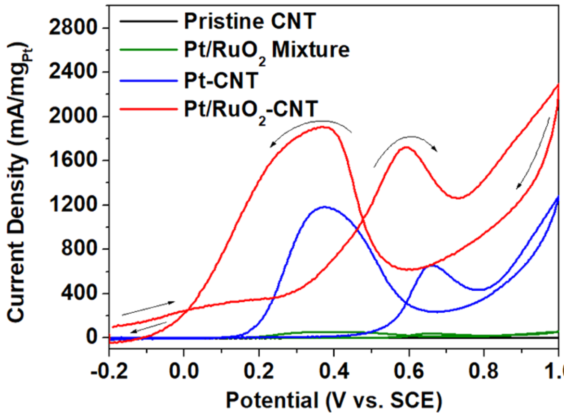

***Figure* 3.** Cyclic voltammograms for pristine CNT (black line), Pt/RuO_2 mixture (green line), Pt-CNT (blue line), and Pt/RuO_2-CNT (red line) obtained in N_2-saturated 0.5 M KOH solutions containing 1.0 M formaldehyde. The scan rate was 100 mV/s.

에서 HCHO 산화 반응을 순환 전압 전류법(cyclic voltametry)으로 관찰하였다. *Fig.* 3은 0.5 M KOH 전해질 용액에 1.0 M HCHO를 첨가한 후, 서로 다른 작업 전극에서 측정된 순환 전압 전류 곡선이다. *Fig.* 3에 나타나듯이 지지체로 사

***Table* 1.** Summary of the onset potentials, oxidation currents (I_p), and oxidation peak potential (E_p) values at 100 mV/s

Catalysts	Onset potential (V)[a]	I_p (μA)	E_p (V)
Pt/RuO_2 mixture	0.54	40	0.65
Pt-CNT	0.52	233	0.66
Pt/RuO_2-CNT	0.33	602	0.59

[a]In this study, each onset potential was determined from the intersection of the tangents for the front baseline and the front peak line.

용되는 CNT는 HCHO에 대해 전기화학적 촉매 활성이 없지만, Pt가 존재하는 Pt/RuO_2 혼합물, Pt-CNT 및 Pt/RuO_2-CNT 시료에서는 HCHO의 산화 피크(0.5~0.8 V)와 환원 피크(0.0~0.6 V)를 확인할 수 있다. 이는 Pt/RuO_2-CNT에서 지지체로 사용한 CNT와 HCHO간의 전기화학 반응은 거의 없음을 의미한다. 그리고 전기화학 촉매로 Pt를 사용한 전극들 중에서는, Pt/RuO_2 혼합물이 가장 낮은 전류 밀도를 가지며 Pt-CNT 및 Pt/RuO_2-CNT 순으로 높은 전류 밀도 값을 나타내었다. 또한 개시 전위(onset potential) 및 가장 높은 산화 피크 전류(I_P)에서의 전압(E_P) 역시 Pt/RuO_2-CNT에서 가장 감소함을 확인할 수 있었다(*Table* 1 참조). 이 결과는 Pt를 나노 입자로 만들어 지지체에 도입하면 촉매 입자의 표면적 증가로 전기화학적 촉매 활성이 크게 증가함을 의미한다. 또한, CNT에 부착된 Pt 나노입자의 경우, Pt 단독으로 사용하는 것보다는 RuO_2 나노 입자가 있을 때 Pt의 촉매 효율이 개선됨을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 0.5 M KOH 용액에 1.0 M HCHO를 첨가한 후 다양한 주사 속도(scan rate, v)별 I_P와 E_P의 상관관계 곡선이다. *Fig*. 4(a)는 주사 속도 제곱근($v^{1/2}$)과 I_P 간의 상관관계 곡선으로 다양한 주사 속도(25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600 및 700 mVs^{-1})에서 선형 관계가 형성됨을 확인할 수 있다. 이는 HCOH의 산화 반응이 확산 (diffusion)에 의해 지배됨을 의미한다. *Fig*. 4(b)는 log(v) 대 E_P 곡선으로 다양한 주사 속도에서 비례 관계가 형성됨을 확인할 수 있다. 이는 HCHO의 전기화학적 산화가 비가역적 과정임을 의미한다.[1,16–19]

Pt/RuO_2-CNT 촉매의 반응 안정성(stability)을 살펴보기 위해 비교 물질들과 같이 시간대전류법(chromoamperometry)을 측정 하였다. *Fig*. 5(a)는 0.5 M KOH 용액에 1.0 M HCHO를 첨가한 후 Pt/RuO_2-CNT, Pt-CNT 및 Pt/C를 작업전극에 0.6 V를 인가 하였을 때 시간 변화에 따른 전류 변화를 나타내고 있다. 전위를 가하는 시간이 증가할수록 모든 물질에서 전류 감소가 관찰 되지만, Pt/RuO_2-CNT의 전류 감소가 가장 느리게 진행되었다. 이는 Pt/RuO_2-CNT 촉매의 안정성이 다른 비교 물질들 보다 높아 HCHO의 산화 반응이 상대적으로 오랫동안 진행됨을 의미한다. 귀금속 촉매는 고가 소재를 사용하기 때문에 재사용 유무는 촉매 성

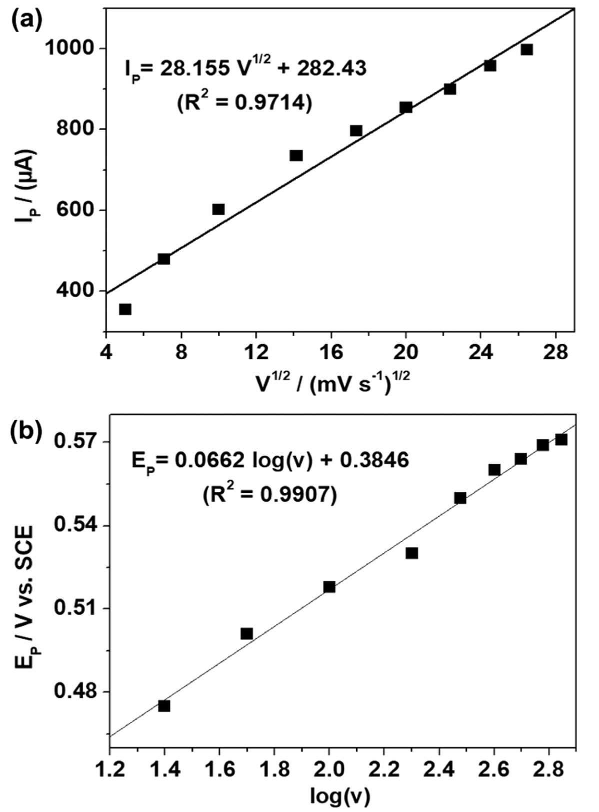

***Figure* 4.** Cyclic voltammograms for Pt/RuO_2-CNT electrode in the presence of 1M formaldehyde in N_2-saturated 0.5 M KOH solutions from 25 to 700 mV/S different scan rates. (a) Plot of the peak current (I_p) vs. the square root of the scan rate ($v^{1/2}$). (b) Plot of the oxidation peak potential (E_p) vs. the logarithm of the scan rate (log(v)).

능을 결정하는 중요한 요소 중 하나다. 제조한 Pt/RuO_2-CNT 촉매의 재사용 효율을 알아보기 위해 0.5 M KOH 용액에 1.0 M HCHO를 첨가한 후 순환 전압 전류법을 연속으로 100번 수행한 후 사용한 전극을 건조 방치한 후 다시 100번 사용하는 재사용 실험을 10회 수행 하였다(순환전류법 실험 회수로는 총 1,000번에 해당). *Fig*. 5(b)는 재사용 실험별 100번째 순환 전압 전류 곡선의 산화 전류값을 막대그래프로 표시한 것으로 첫 번째 막대 그래프는 100번째 순환전류법 결과, 두 번째 막대 그래프는 200번째 순환전류법 측정 결과를 의미한다. 또한 Pt/C를 촉매로 연속 10번 재사용 했을 때, 순환 전압 전류 실험의 100번째 산화 전류값도 비교를 위해 *Fig*. 5(b)에 같이 나타내었다. Pt/RuO_2-CNT의 경우 동일한 반응 조건에서 다섯번 연속으로 재사용할 경우 HCHO의 산화 전류값이 일정하게 관찰됨을 확인할 수 있었다. 여섯 번째 재사용 실험은 사용한 Pt/RuO_2-CNT 전극을 한 달간 공기중에 방치한 후 측정한 결과다. Pt/RuO_2-CNT 작업 전극은 다섯 번째 재사용 보다

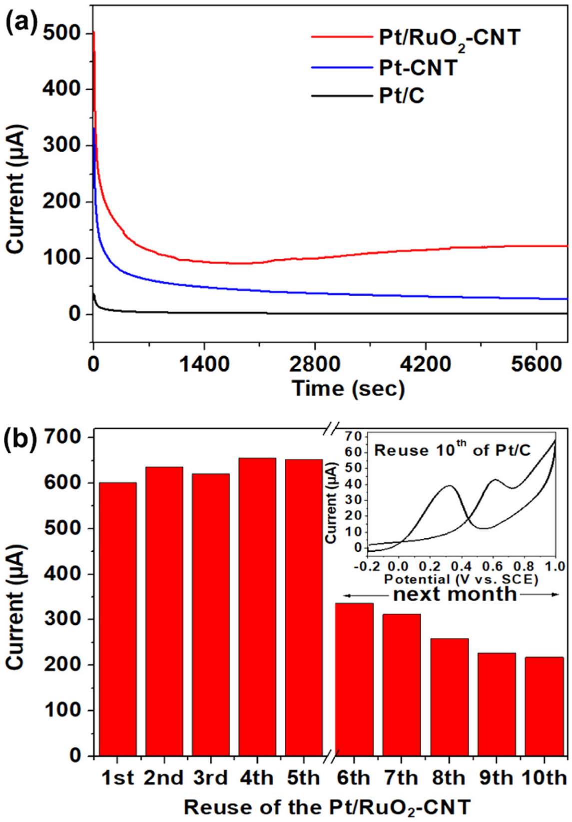

***Figure* 5.** (a) Chronoamperometric curves for the commercial Pt/C, Pt-CNT, and Pt/RuO_2-CNT electrodes in N_2-saturated 0.5 M KOH solutions with 1.0 M HCHO at 0.6 V. (b) The variations with reuse number in the oxidation current of Pt/RuO_2-CNT at 100 mV/s. Inset is the voltammogram of reused 10^{th} commercial Pt/C taken from the 100^{th} cycle.

48.31% 감소한 산화 전류를 나타내고 이후 재사용 횟수가 증가할수록 감소하지만, Pt/C를 촉매로 사용한 전극의 100번째 산화 전류 보다는 높은 전류 값을 가지고 있음을 확인하였다.

HCHO 산화 반응에 대한 Pt/RuO_2-CNT의 높은 전기화학적 촉매 활성은 CNT 지지체의 독특한 3차원 구조와 넓은 반응 표면적 및 Pt와 RuO_2 나노입자간의 상호 작용에 의한 Pt 촉매의 피독 억제로 설명할 수 있다. SEM 이미지에 나타나듯이 제조된 촉매는 튜브 형태의 CNT가 서로 엉키고 설키면서 일종의 3차원 다공성 구조를 형성하고 있다. 이러한 구조는 반응물이 나노 촉매 표면으로 쉽게 접근할 수 있어 원활한 물질 이동(mass transport)으로 HCHO 산화 반응 효율을 향상 시키는 것으로 이해할 수 있다.[20,21] 또한 첨가제로 사용된 RuO_2는 나노 입자 표면에 -OH 작용기를 쉽게 형성하여, 피독 현상으로 생성되는 Pt 촉매 표면의 Pt-CO와 다음 반응과 같이 표면 반응하여 CO_2를 생성하여 Pt 촉매를 재생하는 것으로 설명할 수 있다.[22,23]

$$RuO_2\text{-}OH_{ads} + Pt\text{-}CO_{ads} \rightarrow Pt + RuO_2 + CO_2 + H^+ + e^-$$

이런 작용들이 복합적으로 작용하여 Pt/RuO_2-CNT에서 높은 촉매 활성이 나타나는 것으로 이해되나, 장기 보관에 따른 촉매 활성 저하는 향후 해결해야 할 과제이다.

EXPERIMENTAL

본 연구에 사용한 시약은 다음과 같다. Sodium hydrosulfide (NaSH), 4-(dimethylamino)pyridine ($C_7H_{10}N_2$), chloroplatinic acid hexahydrate ($H_2Cl_6Pt{\cdot}6H_2O$), ruthenium chloride ($RuCl_6$), formaldehyde solution (HCHO), sodium borohydride ($NaBH_4$)는 Sigma-Aldrich사의 제품을 구입하여 사용하였다. 다중벽 탄소나노튜브(multiwall carbon nanotube, MWNT)는 카본나노 테크놀러지사 에서 구입하였으며, 상업용 Pt/C (platinum on activated charcoal, Pt 20%)는 Premetek사의 제품을 구매하여 사용하였다. 실험에 사용한 용액은 Millipore사의 Direct Q3 system 증류수를 사용하여 제조하였다.

Pt와 RuO_2가 부착된 CNT 촉매는 다음 순서로 제조하였다. 먼저 MWNT 표면의 불순물 제거 및 작용기 도입을 위해 MWNT를 혼합 산(HNO_3: H_2SO_4 = 1:3 부피 비율) 용액에서 100 ℃에서 3시간 동안 교반하였다. 산 처리된 MWNT (5.0 mg/mL) 분말을 증류수에 재분산 시킨 후 NaSH(0.2 mg/mL)용액을 첨가하여 MWNT 표면에 -SH 작용기를 생성하였다.

Pt와 RuO_2 나노입자는 금속 전구체를 이용하여 제조하였다. $H_2Cl_6Pt{\cdot}6H_2O$ (4.0 mg/mL)와 $RuCl_6$ (2.0 mg/mL)를 증류수에 분산시키고 $NaBH_4$를 사용하여 금속 이온을 환원시킨 후 80 ℃에서 2 h 동안 교반 한 후 증류수에 분산된 CNT-SH와 혼합 하였다. 24시간 교반시켜 생성된 Pt와 RuO_2가 부착된 CNT는 여과 후 증류수와 에탄올로 세척한 후 건조시켜 최종 생성물 (Pt/ RuO_2-CNT)을 제조 하였다.

Pt/RuO_2-CNT의 크기와 구조는 SEM (Jeol JSM-7500F)과 TEM (JEM-2200FS microscope, 200 kV)으로 분석 하였다. XRD 패턴은 X-Ray diffractometer (PANalytical, Netherlands)를 이용하였고, Cu Kα X-선 광원(λ = 1.5406Å)을 이용하여 측정하였다. 표면 기능화기 도입에 따른 CNT 표면 구조와 금속 함량은 XPS (Thermo VG multilab 2000) 분석으로 확인하였으며, Mg Kα X-선(1253.6 eV)을 광원으로 사용하였다. 전기화학 실험은 EG&G 273A potentiostat (Princeton)를 이용하여 3 전극 시스템에서 측정 하였다. 기준 전극은 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE), 상대 전극은 백금 와이어 그리고 작업 전극은 유리 카본 전극(glassy carbon electrode, GCE, 직경 = 3 mm)에 시료를 수직하여 사용하였다.

Acknowledgments. 이 논문은 2018년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2018R1D1A1B07047022). 또한 분석에 도움을 주신 한국기초과학지원연구원 광주센터와 전남대학교 공동실험실습관과에 감사의 말을 전합니다.

REFERENCES

1. Sadhukhan, M.; Kundu, M. K.; Bhowmik, T.; Barman, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 9371.
2. Kordesch, K. V.; Simader, G. R. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 191.
3. Li, P.-W.; Li, Y.-H.; Ma, Y.-M.; Li, Q.-X. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2019**, *19*, 7777.
4. Mansor, M.; Timmiati, S. N.; Lim, K. L.; Wong, W. Y.; Kamarudin, S. K.; Kamarudin, N. H. N. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 14744.
5. Parreira, L. S.; Antoniassi, R. M.; Freitas, I. C.; Oliveira, D. C. de; Spinac, E. V.; Camargo, P. H. C.; Santos, M. C. dos *Renewable Energy* **2019**, *143*, 1397.
6. Chen, Y.; Liu, X.; Zhang, W.; Zhang, Y.; Li, L.; Cao, Z.; Wang, H.; Jia, G.; Gao, Y.; Liu, J. *Anal. Methods* **2013**, *5*, 3915.
7. Hsu, Y.-H.; Nguyen, A. T.; Chiu, Y.-H.; Li, J.-M.; Hsu, Y.-J. *Appl. Catal. B: Environ.* **2016**, *185*, 133.
8. Bavand, R.; Wei, Q.; Zhang, G.; Sun, S.; Yelon, A.; Sacher, E. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 23120.
9. Shi, Y.-C.; Yuan, T.; Feng, J.-J.; Yuan, J.; Wang, A.-J. *J. Colloid Interf. Sci.* **2017**, *505*, 14.
10. Carbajal, F. G.; García, M. A.; Gamboa, S. A. *J. New Mat. Electrochem. Systems* **2018**, *21*, 43.
11. Liu, H.; Ye, F.; Yao, Q.; Cao, H.; Xie, J.; Lee, J. Y.; Yang, J. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 3969.
12. Xu, Y.; Yuan, Y.; Ma, A.; Wu, X.; Liu, Y.; Zhang, B. *Chem. Phys. Chem.* **2012**, *13*, 2601.
13. Ensafi, A. A.; Jafari-Asl, M.; Rezaei, B.; Abarghoui, M. M.; Farrokhpour, H. *J. Power Sources* **2015**, *282*, 452.
14. Salgadoa, J. R. C.; Fernandes, J. C. S.; Botelho do Rego, A. M.; Ferraria, A. M.; Duarte, R. G.; Ferreira, M. G. S. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 18509.
15. Aricó, A. S.; Antonucci, P. L.; Modica, E.; Baglio, V.; Kim, H.; Antonucci, V. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3723.
16. Ojani, R.; Safshekan, S.; Raoof, J. B. *Chinese J. Catal.* **2014**, *35*, 1565.
17. Ojani, R.; Raoof, J.-B.; Zamani, S. *J. Chil. Chem. Soc.* **2013**, *60*, 488.
18. Hassaninejad-Darzi, S. K. *Fuel cells* **2018**, *18*, 82.
19. Hassan, H. K.; Atta, N. F.; Galal, A. *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17*, 1717.
20. Asim, S.; Javed, M. S.; Hussain, S.; Rana, M.; Iram, F.; Lv, D.; Hashim, M.; Saleem, M.; Khalid, M.; Jawaria, R.; Ullah, Z.; Gull, N. *Electrochim. Acta* **2019**, *326*, 135009.
21. Wang, P.; Kulp, K.; Bron, M. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2019**, *10*, 1475.
22. Lima, R. B.; Massafera, M. P.; Batista, E. A.; Iwasita, T. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *603*, 142.
23. Selvaraj, V.; Alagar, M.; Kumar, K. S. *Appl. Catal. B: Environ.* **2007**, *75*, 129.