



## CO 가스 산화를 위한 백금/다공성 골드 전극의 개발

신소향 · 김휘로 · 오천석 · 고재욱 · <sup>†</sup>김영훈

광운대학교 화학공학과

(2011년 4월 20일 접수, 2011년 7월 28일 수정, 2011년 8월 10일 채택)

## Preparation of Pt/porous Gold Electrode for CO Oxidation

So Hyang Shin · Hero Kim · Cheon Seok Oh · Jae Wook Ko · <sup>†</sup>Younghun Kim

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received April 20, 2011; Revised July 28, 2011; Accepted August 10, 2011)

### 요약

가스 설비의 증가와 함께 가스 사용시 안전관리가 중요해 지고 있다. 그 일환으로 국가적인 차원에서 U-safety 시스템 도입이 추진되고 있으며, 이를 위해서는 실시간으로 현장에서 가스 누출에 대한 검지가 가능해야 한다. 탄화수소류로 주로 구성된 가스의 누출 감지는 열저항을 이용하는 방식이지만, 도관에 함께 매설될 시에는 폭발 가능성으로 인해 적용이 불가하다. 이에 상온에서 메탄이나 일산화탄소와 같은 탄화수소류를 전기화학적 촉매 반응으로 검지할 수 있는 방법이 필요하다. 본 연구에서는 다공성 골드 분말을 펠렛 형태로 제조하여 백금 나노입자를 전해 도금법으로 도핑하여, CO의 CO<sub>2</sub> 산화 반응을 유도할 수 있는 촉매 전극을 제조하였다. Pt/PAu 전극의 경우, 약 21%의 CO 전환률을 보여서 탄화수소류의 상온 촉매전환과 함께 전기화학적 센싱이 가능함을 보였다. 이는 추후 메탄 가스 검지에 적용할 수 있는 여지를 마련했다고 판단된다.

**Abstract** - Management of gas safety is becoming important with increasing use of gas facilities. U-safety system is being promoted as part of national management of gas, and thus real-time and in-situ gas sensor should be developed. Detection method for When the gas sensor is installed in gas conduit, explosion may be likely, because hydrocarbon gases is usually used the difference of thermal resistance between reference and working electrode. Therefore, it is required to detect the hydrocarbons, such as CH<sub>4</sub> and CO, at room temperature via electrochemically catalytic reaction. In this study, Pt nanoparticle was doped on the porous gold powder by electrolytic plating method, and then it was used as catalytic electrode for CO oxidation. For Pt/PAu electrode, approximately 21% of CO conversion was obtained. It is noted that Pt/PAu electrode could be used to react the oxidation of hydrocarbon gases at room temperature via applying of external voltage.

**Key words** : porous gold, gas sensor, CO oxidation, Pt nanoparticle, electrochemical analysis

### 1. 서 론

도시가스의 사용인구 증가와 함께 가정내 가스 감지 시설 점검과 가스 충전소의 안전관리가 중요해 지고 있다. 또한 대구 지하철 공사장 가스폭발사고와 최근에 발생한 CNG 버스의 폭발사고는 가스시설의 안전관리에 있어 실시간 안전관리가 필수적인

을 강조하는 것이라 할 수 있다.

이에 가스안전공사에서는 가스 사용에 따른 안전 기술에 관한 각종 연구와 가스기기의 안전성 확보를 위한 시험 및 가스안전관리종합체계의 도입을 추진하고 있다. 그 일환으로 U-safety 시스템을 도입하여 원격제어 및 안전관리를 할 수 있는 체계를 구축하려고 노력하고 있다. 이러한 시스템 구축에 있어서 무엇보다도 중요한 것이 실시간 가스 검출과 신호의 신속한 전달이라 할 수 있다. 특히 현장에서의 가스 검출은 이미 범용화 된 장비가 많이 있지만, 가스관

<sup>†</sup>교신저자:korea1@kw.ac.kr

주변에 설치하여 미세하게 노출되는 가스를 검출하기 위한 저비용, 고감도 센서 개발이 필수적이다.

일반적인 가스센서는 빠른 반응속도, 최저농도 반응성, 재사용 가능성을 요구하고 있다. 현재 개발된 CO<sub>2</sub> 가스센서[1], 폭발성가스 검지용어레이[2], 액상 중금속 센서[3] 등이 우수한 성능을 보이고 있으나, 상온에서 검출하기 위한 가스센서로 사용하기에는 적합하지 않다. 즉 기존 가스센서는 센서표면에 부착된 가스를 태워서 발생하는 열저항의 차이로 대상물질을 감지한다. 이러한 기존 가스센서를 가스도관내 또는 도관과 함께 매설하여 실시간 감지한다면, 고온 발생이나 스파크로 인한 폭발 가능성을 배제할 수 없게 한다. 따라서 본 연구에서는 상온에서 대상 가스를 산화시켜 검지할 수 있는 방법론을 제시하고자 한다.

본 연구의 궁극적인 목표는 도시가스관에서 누출되는 메탄가스를 검출하는 것이며, 그에 앞선 검증 실험으로 상온에서 CO의 CO<sub>2</sub>로의 산화반응을 검지할 수 있는 기상센서를 개발하고자 한다. 즉, 금속 촉매를 도핑한 다공성 금속 전극을 이용하여 상온에서 CO의 산화반응을 유도할 수 있는 전기화학 촉매 전극을 개발하고자 한다. 기상 센서의 장점은 반복 사용이 가능하며, 낮은 전압을 인가하여도 신호 감지가 가능하다는 장점이 있다.

다공성 금속 전극은 일정한 크기의 기공과 넓은 비표면적으로 기존 전해 도금법으로 제조한 전극 보다 수십배의 성능 향상을 보이고 있다. 특히 다공성 골드 전극은 생체 친화성이 우수하여 액상내 중금속 검출용 센서로도 활용 가능하고[3], 바이오센서 분야로도 사용가능 함이[4] 보고되었다.

일반적인 CO 산화반응은 나노 금속이 도핑된 촉매를 이용한 고온 반응을 수행하게 된다[5-7]. 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)나 세리아(CeO<sub>2</sub>)를 지지체로 사용한 백금 또는 팔라듐 촉매의 경우, 100°C 이상이 되어야 열전자의 발생으로 인한 CO가 CO<sub>2</sub> 전환 반응이 발생한다. Pd/Cu를 이용한 비균질 촉매의 경우는 수증기가 존재시 60°C에서도 CO 산화반응이 가능하다. 그러나 앞서 설명한 바와 같이 도관내 설치를 위한 상온 반응용 가스센서 기질로는 고온 촉매 반응이 적합하지 않다.

따라서 본 연구에서는 다공성 골드(PAu, porous gold)내 촉매점인 백금입자(PtNP)를 도포시켜 외부에서 CO의 산화에 필요한 전압을 인가하여 자발적인 CO<sub>2</sub> 전환반응이 발생되도록 하였다. 이를 위하여 다공성 골드를 촉매 지지체겸 전극으로 제조하였고, Pt 나노입자를 전해 도금법으로 도핑하였다. 실제로 CO가 CO<sub>2</sub>로 전환이 가능한지를 확인하고자 가스크로마토그래피를 이용하여 정량 분석을 실시하였다.

이를 통하여 상온에서 전기화학적으로도 CO의 CO<sub>2</sub> 전환이 가능함을 평가하고자 하였고, 이를 추후에 메탄 산화를 통한 가스센서로의 활용 가능성을 제시하고자 하였다. 단, 메탄가스 검출을 위해서는 Pt 나노입자가 아닌 SnO/ZnO 등을 담지시킨 다공성 골드를 사용해야 한다.

## II. 실험방법

### 2.1. 다공성 골드 전극의 제조

다공성 골드는 기존에 보고한 바와 같이 알루미늄 전구체(aluminum *sec*-butoxide)와 계면활성제(magnesium stearate)를 parent 용매인 *sec*-butanol에 용해하여 졸-겔을 형성하는 주형법(templating method)을 사용하였다[3,8,9]. 소성과정을 통해 계면활성제를 제거하고 알루미늄의 선택적 제거를 통해 100% 순수한 다공성 골드만을 분말형태로 제조하였다. 즉, 알루미늄이 차지했던 부분이 제거되면서 알루미늄 골격의 역상형태의 다공성 골드가 형성된다.

다공성 골드 분말은 압착기법을 이용하여 직경 1 cm의 펠렛을 만들어 Pt선이 연결된 전극을 기본 골격을 형성하였다. 해당 전극은 백금 전구체인 0.6 mM K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>가 함유된 전해액(10 mM HClO<sub>4</sub> + 100 ml H<sub>2</sub>O)에 담귀 전해 도금을 실시하였다. 백금 촉매점이 어느 정도 간격을 두고 도핑되도록 만들기 위하여, SDS(sodium dodecylsulfate)를 전해액에 함께 투입하였다. 작동전극(WE)은 다공성 골드로 하고, 상대전극(CE)과 표준전극(RE)은 각각 Pt 전극과 Ag/AgCl+KCl 전극계를 사용하였다. 이를 통해 백금 촉매점이 증착된 다공성 골드 전극을 제조하였다. Fig. 1은 전반적인 다공성 골드 전극의 제조과정을 나타낸다.

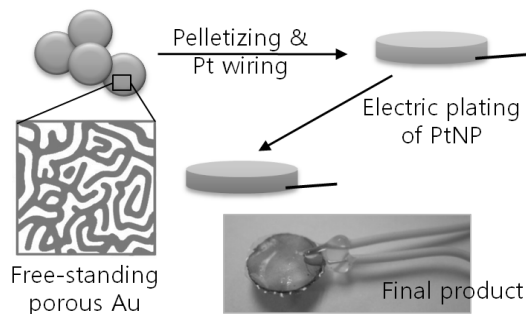


Fig. 1. Schematic diagram of free-standing porous Au electrode by templating and pelletizing method.

## 2.2. 센서 활용 검증 실험

제조한 다공성 골드는 Pt 나노입자를 도핑한 상태를 갖추고 있다. CO 산화반응이 일반적으로 고온에서 진행되지만 저온에서 전기화학적 방법으로 가능하게 되면, 메탄가스 센서로의 적용 가능성도 제시하는 것으로 판단된다.

센서 전극에 연결된 전선을 배치(batch) 형태의 기상 반응기에 설치한 다음, 고순도 CO와 O<sub>2</sub>의 비율 1:1로 공급하고 밀봉을 하였다. 전류장치를 이용하여 30분간 200 mV를 인가한 다음, 가스를 채취하여 GC로 성분 분석하였다. 대상 기체는 O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 순서로 분석된다.

## 2.3. 특성분석

제조된 시료의 표면분석과 성분분석은 주사전자 현미경(SEM-EDS, JSM-6700F)을 이용하였고, 전기화학적 실험(전해 도금, CV 측정, 일정 전압 공급)을 위해서는 WonATech의 전류장치(Potentiostat, IM-6)를 사용하였다. 가스성분 검출을 위하여 가스크로마토그래피(GC, HP4890D)를 사용하였다.

# III. 결과 및 의견

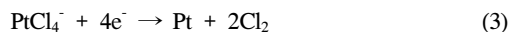
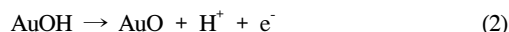
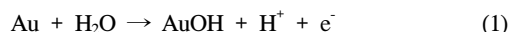
## 3.1. 다공성 골드 전극의 제조 및 분석

본 연구팀에서 액상 수은 센서로 사용했던 다공성 골드 전극을 제조하는 방법을 이용하여 다공성 골드 분말을 제조하였다. Fig. 2(a)와 같이 SEM 결과상에 200~400 nm의 산호초형 기공(coral-like pore) 구조를 보이고 있다. 비표면적을 보다 넓히기 위해서는 나노기공성 구조로 제조하면 가능하며, 이는 추후 센싱 감도 개선을 위하여 시도중이다.

다공성 골드 분말을 펠렛 형태로 압착하여 백금 선을 고정한 다음, SDS와 백금 전구체가 함유된 전해액에 담겨 전해 도금을 실시하였다. 이때 계면활성제 역할을 하는 SDS가 없을 경우는 백금이 금 전극 표면을 모두 도포하여 백금 나노입자화를 이루지 못하게 된다. 촉매로서의 활성을 지니기 위해서는 10 nm 미만의 입자크기를 보여야 하며, 해당 입자의 응집체나 독립체 형태로 도포되어야 하므로 SDS를 사용하였다. 전해 도금후 표면에 남은 SDS와 전해액들은 수차례 산 및 알칼 세척을 통하여 제거하였다. 최종적으로 제조된 PtNP/PAu는 표면에 수많은 돌기가 올라와 있음을 알 수 있다(Fig. 2c). 이는 백금 나노입자로 판단되며 SEM-EDS 분석을 통하여 확인하였다.

Fig. 2의 (a-EDS)는 다공성 골드 분말로서 100% 순수한 금입자임을 확인할 수 있으며, (b-EDS)는 금

의 특성 피크와 함께 백금의 특성 피크가 추가로 나타나는 것을 통해 PtNP가 PAu에 도포되었음을 확인할 수 있다. 전기도금 과정에서 골드 전극은 물과 만나서 산화가 되고(1, 2식), 발생된 전자는 백금염을 환원(식 3)시켜서 다공성 골드 전극 표면에 돌기 형태의 나노입자로 고정된다.



두 가지 물질(PAu, PtNP/PAu)의 실질적인 표면적 확대는 전기화학적 분석을 통한 거칠기 인자(RF, roughness factor) 해석으로 판단하였다. 1 M 황산 용액에 PAu와 PtNP/PAu를 전극으로 하여 CV(cyclic voltammetry)를 찍으면, Fig. 3과 같은 결과를 얻게 된다. 기준이 되는 PAu의 RF는 1.4로서 Fig. 2(a)와 같이 표면이 매끄러운 반면, Fig. 3에서 해석한 PtNP/PAu의 RF는 488로 계산되었다. 즉, 실제 표면적과 기하학적 표면적의 비인 RF 결과상 PtNP의 도포로 인한 것으로 확인되었다. 전기화학 관련 문헌에 보고된 다공성 금속의 경우 86정도의 RF 값을 보

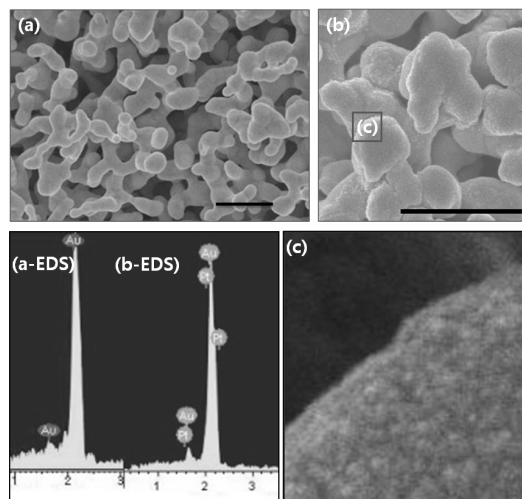


Fig. 2. SEM images of (a) free-standing porous gold (PAu), and (b & c) PtNP deposited porous gold (PtNP/PAu) (scale bar = 2  $\mu$ m). EDS peaks for (a) gold and (b) Pt/gold surface.

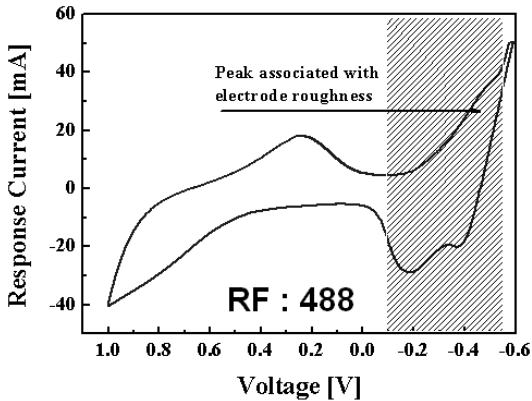


Fig. 3. Analysis of roughness factor for PtNP/PAu electrode using cyclic voltammetry.

Table 1. Analysis condition of GC for two electrodes

Electrode	PAu	PtNP/PAu
Starting temp.	50°C	50°C
Waiting time	10 min	5 min
Rising temp.	10°C/min	25°C/min
Final temp.	150°C	200°C
Waiting time	30 min	30 min

이고 있어서[10], 본 연구에서 제안한 후처리 전해 도금법이 RF 확장에 도움이 된다고 판단된다.

### 3.2. CO 산화 반응 결과

PtNP가 없는 PAu 전극만을 대상으로 CO 산화 가능성을 평가하였다. 일반적인 CO 산화반응 또는 선택적 산화반응인 PROX에서는 Pt 이외에 Au, Pd 나노입자를 촉매로 사용하게 된다. 이에 지지체 전극의 촉매 활성 여부를 확인하였다. 배치 기상 반응장치에 다공성 골드 전극만을 넣고 전압을 인가한 다음 GC 분석 결과, O<sub>2</sub>는 GC 상에서 가장 먼저 검출되었으며, CO는 10분을 전후로 나타났다. 반면 CO<sub>2</sub>의 대한 추가 피크는 나타나지 않았으며, Fig. 4와 같이 전체적인 피크 감소나 위치 변화가 크게 나타나지 않았다. 이로써 다공성 골드 펠렛은 촉매로서는 활성이 없으며 센서 전극으로만 사용 가능함을 확인하였다.

제조한 PtNP/PAu를 이용한 CO 산화 반응을 동일한 배치를 이용하여 30분간 200 mV의 전압을 인가

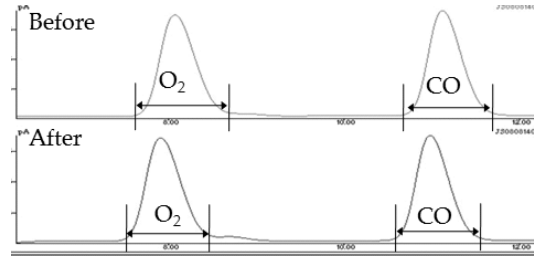


Fig. 4. Gas analysis obtained from batch gas reactor using PAu electrode under condition of CO:O<sub>2</sub>=1:1 and 200 mV of applied voltage.

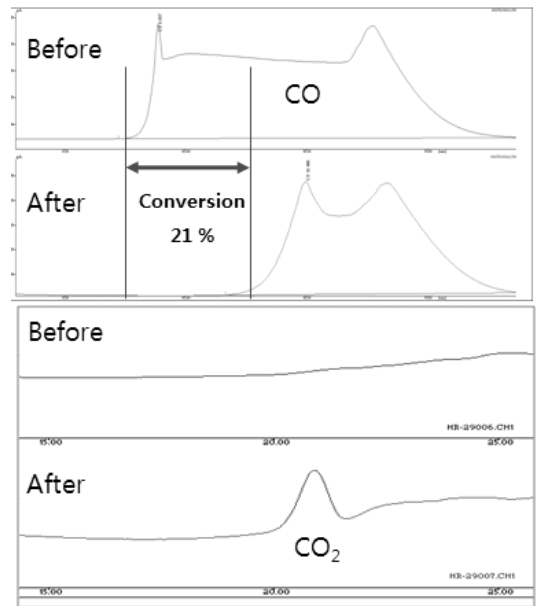


Fig. 5. Gas analysis obtained from batch gas reactor using PtNP/PAu electrode under condition of CO:O<sub>2</sub>=1:1 and 200 mV of applied voltage. (Top figure: 9~12 min of time range; bottom figure: 15~25 min of time range)

한 다음 반응 가스를 GC 분석을 실시하였다. Fig. 5와 같이 GC 분석 결과, 외부 전압을 인가하기 전의 CO 특성피크의 면적과 전압 인가후의 CO의 면적이 확연한 차이가 나는 것을 확인할 수 있다.

전압을 인가한 경우에만 20분을 경계로 CO<sub>2</sub> 특성 피크가 나타났다. 즉 10분 근처에서 줄어든 CO 피크의 면적에 해당하는 것으로, 약 21%의 CO<sub>2</sub> 전환율을 보인 것으로 계산되었다. CO 산화반응 자체가 고온

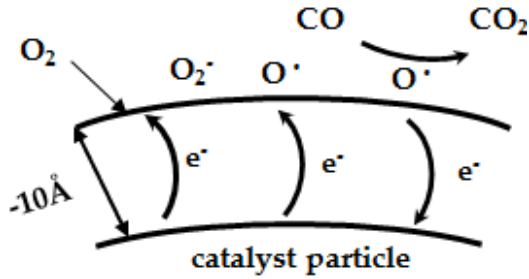


Fig. 6. Mechanism of CO oxidation on catalytic metal-nanoparticles[11].

반응이므로 상온에서 전기화학적인 방법으로 100% 전환은 이룰 수 없지만, CO의 CO<sub>2</sub> 전환에 따른 탄화가스의 센싱 가능성을 파악할 수 있었다.

CO의 촉매 전환 반응이 가능한 것은 Gurlo 연구팀[11]에서 제시한 기작과 같이, 금속 촉매점은 전자의 입출입을 유도할 수 있고 이를 통해 주변의 산소에 잉여전자의 공급 및 CO의 CO<sub>2</sub> 전환시 전자 흡수 기능을 담당하게 된다. 전자의 입출입은 보통 열전자에 의한 것으로 외부에서 인가된 고온의 열이 금속 나노입자로부터 열전자 입출입을 용이하게 한다. 그러나 본 연구에서 CO의 전환은 열전자가 아닌 외부에서 인가한 전압에 의한 전자 공급으로 상온에서도 낮은 비율(21%)이지만 CO의 CO<sub>2</sub>로의 전환이 가능함을 평가하였다. 이는 탄화가스의 상온 분석 가능성을 시사한다. 또한 실험을 한단계 발전시켜 CO 산화과정에 따른 미세한 전류값의 변화를 정량적으로 측정해낸다면 농도에 따른 전류값의 변화로부터 CO가스의 농도를 파악할 수 있을 것으로 사료된다.

#### IV. 결론

다공성 골드 분말을 압착하여 펠렛 형태로 제조한 가스 검출용 센서 전극에 백금 나노입자를 도핑하여, CO 산화 반응용 전극을 제조하였다. 이는 추후 연계될 메탄가스 검출시 사용하게 될 기상 촉매 반응의 가능성을 평가하기 위한 사전 검증실험으로서, CO의 CO<sub>2</sub>로의 전환반응을 전기화학적 촉매 반응으로 평가하고자 하였다. 그 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) CO와 O<sub>2</sub>를 혼합한 배치 기상 반응 : 외부 전압 인가에 따라 PtNP/PAu 전극의 경우 CO<sub>2</sub>가 검출되는 것을 GC로 확인

2) 실온 조건 기상 실험 : 열전자가 아닌 실온에서 외부 전자 공급에 따른 O<sub>2</sub>의 자유전자화(O·)와 CO의 산화가 발생하는 것을 확인

해당 결과를 통하여 CO의 농도에 따른 전류값 변화 실험을 추후 실시하여, 농도 의존성도 확인하면, 다공성 골드 전극이 탄화가스에 대한 기상 센서 기질로 활용 가능하다고 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 연구비 지원(NRF-2010-0007050)으로 수행되었으며, 지원에 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

- [1] 포항산업과학연구원, “고체전해질을 이용한 후막형 이산화탄소 가스 센서 및 그 제조방법”, (특허 10-1998-0046220), (1999)
- [2] 이덕동, “폭발성가스 검지용 후막형 반도체 가스 센서어레이 및 그 제조방법”, (특허 10-1999-0058578), (1999)
- [3] Kim, H., Kim, Y., Joo, J. B., Ko, J. W. and Yi, J., “Preparation of coral-like porous gold for metal ion detection”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **122**(1-3), 283-287, (2009)
- [4] Jia, F., Yu, C., Ai, Z and Zhang, I., “Fabrication of nanoporous gold film electrodes with ultrahigh surface area and electrochemical activity”, *Chem. Mater.*, **19**(15), 3648-3653, (2007)
- [5] Du, X., Du, Y. and George, S. M., “CO gas sensing by Ultrashin Tin Oxide Films Grown by Atomic Layer Deposition Using Transmission FTIR Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. A*, **112**(39), 9211-9219, (2008)
- [6] Saint-Lager, M. C., Bailly, A., Mantilla, M., Garau-dee, S., Lazzari, R., Dolle, P., Robach, O., Jupille, J., Laoufi, I. and Taunier, P., “Looking by grazing incidence smaa angle x-ray scattering at gold nanoparticles supported on ruile TiO<sub>2</sub>(110) during CO oxidation”, *Gold Bulletin*, **41**(2), 159-166, (2008)
- [7] Christian, B., Nelly, M. R., Grant, E. J., Roland, M., Michele, L. K., Castleman, A. W. and Vlasta, B., “Influence of Charge State on the Mechanism of CO oxidation on Gold Clusters”, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(5), 1694-1698, (2008)
- [8] Kim, H. and Kim, Y., “Preparation of nanoporous gold using PS bead, Ludox and nanoporous alumina as physical templates”, *Current Appl. Phys.*, **9**(1), S88-S90, (2009)
- [9] 김휘로, 김영훈, 고재욱, “센서 응용을 위한 다공성

골드의 제조“, 한국가스학회지, **12**(2), 32-37, (2008)

- [10] Li, Y., Song, Y. Y., Yang, C. and Xia, X. H., "Hydrogen bubble dynamic template synthesis of porous gold for nanoenzymatic electrochemical detection of glucose., *Electrochem. Commun.*, **9**(5), 981-988, (2007)
- [11] Gurlo, A., "Interplay between O<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>: oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen", *Chem. Phys. Chem.*, **7**(10), 2041-2052, (2006)