

메탄올 산화 반응 메커니즘과 전기화학 산화 촉매 최신 동향

봉성율[†]

공주대학교 화학교육과
(2024년 2월 26일 접수, 2024년 3월 20일 수정, 2024년 3월 21일 채택)

The Trends in Methanol Oxidation Reaction Mechanisms and Electrochemical Oxidation Catalysts

Sungyool Bong[†]

Department of Chemistry Education, Kongju National University, Gongju 32588, Republic of Korea
(Received February 26, 2024; Revised March 20, 2024; Accepted March 26, 2024)

초 록

메탄올은 풍부하고 재생 가능한 탄화수소이지만, 온실가스로서 지구 온난화를 발생시킨다. 따라서 메탄올을 유용한 화학 물질이나 에너지원으로의 변환이 필요하다. 메탄올은 메탄의 부분 산화 반응을 통해 합성할 수 있는 간단하고 풍부한 화학 물질이다. 메탄올은 화학 공급 원료나 수송 연료로 사용될 뿐만 아니라, 저온 연료 전지의 연료로도 적합하다. 그러나 메탄올의 전기화학 산화는 복잡하고 다단계의 반응이므로, 이 반응을 이해하고 최적화하기 위해서는 새로운 전기화학 촉매와 반응 메커니즘의 연구가 필요하다. 본 총설에서는 메탄올 산화 반응 메커니즘 및 최근 연구 동향과 향후 연구 방향을 고찰하였다.

Abstract

Methane is an abundant and renewable hydrocarbon, but it causes global warming as a greenhouse gas. Therefore, methods to convert methane into useful chemicals or energy sources are needed. Methanol is a simple and abundant chemical that can be synthesized by the partial oxidation of methane. Methanol can be used as a chemical feedstock or a transportation fuel, as well as a fuel for low-temperature fuel cells. However, the electrochemical oxidation of methanol is a complex and multi-step reaction. To understand and optimize this reaction, new electrocatalysts and reaction mechanisms are required. This review discusses the methanol oxidation reaction mechanism, recent research trends, and future research directions.

Keywords: Methanol oxidation, Bifunctional mechanism, Electrocatalyst, Carbon monoxide, Carbon dioxide

1. 서 론

메탄올은 일상에 존재하는 매우 풍부한 탄화수소로서 천연 가스 및 셰일 가스뿐 만 아니라 가스 혼합물로서 바이오 가스의 대부분을 이루고 있는 주요 구성 요소이다. 메탄 및 이산화탄소는 천연가스의 탈탄소화를 위해 다양한 대체 접근법을 찾기 위한 주요 일환으로 생분해 재료에서 생산된다[1]. 또한, 메탄올은 해양 대륙의 결정성 수화물에서 발견되거나, 영구 동토층과 같은 위치에서 발견되며, 다음과 같은 화합물— 메탄올, 합성 가스, 시안화수소, 에틸렌, 포름알데히드, 염화메틸, 메틸브로마이드 등의 화학 변환을 통해 많은 산업군의 기본 화학물로서 촉매를 통해 전환이 가능하다[2,3]. 그러므로, 메탄올은 매설된 많은 양을 기반으로 많은 분야에 걸쳐 사용할 수 있는 화학 공급원

및 재생 가능성이 높은 에너지원으로 역할이 가능하다. 그러나, 메탄올은 이산화탄소와 함께 온실가스를 발생시키는 화학원이기도 하다. 따라서, 메탄올을 유용한 에너지 또는 화학 공급원으로 보다 효율적으로 변환하고 메탄 배출을 줄여 지구 온난화 영향을 완화하기 위해서는 새로운 방법론과 변환소재가 시급히 필요하다[4]. 현재 메탄올 전환 공정의 대부분은 CH₄ 분자의 본질적인 불활성으로 인해 어려움을 겪고 있고, 상대적으로 높은 온도와 압력이 필요로 한다[5,6]. 이러한 관점에서 메탄올은 메탄올로 변환하여, 많은 활용을 하고 있다. 현재 메탄올 및 관련 화합물은 대부분 천연가스(65%)와 석탄(35%)을 통해 생산된다. 메탄올의 전 세계 수요는 지난 10년 동안 약 2배 상승하였고, 2021년에는 약 1억 6백만 톤에 도달하였으며, 지속적으로 그 수요가 증가할 것으로 예상된다[7]. 현재 가장 많은 사용처로 올레핀(32%), 포름알데히드(23%) 및 아세트산(8%)을 제조하기 위한 화학 공급원료(> 60%)로서 메탄올을 주로 사용하고 있다. 뿐만 아니라 수송 연료는 메틸 tert-부틸 에테르 및 바이오디젤과 같은 메탄올을 사용한다[4]. 메탄올은 또한 직접 메탄올 연료 전지(direct methanol fuel cell, DMFC) 및 알칼리성 직접 메탄올 연료 전지(alkaline direct methanol

[†] Corresponding Author: Kongju National University
Department of Chemistry Education, Gongju 32588, Republic of Korea
Tel: +82-41-850-8281 e-mail: bongsy@kongju.ac.kr

fuel cell, ADMFC)와 같은 저온 연료 전지에서 연료로 사용할 수 있는 간단하고 풍부한 물질이다. 이러한 연료 전지는 기존 수소에 비해 몇 가지 장점을 제공한다. 메탄올의 쉬운 저장 및 운송, 높은 에너지 밀도, 낮은 작동 온도 및 시스템 복잡성 감소와 같은 연료 전지에 적용하는데 있다. 그러나, 효율적이고 내구성이 뛰어난 메탄올 연료 전지 개발의 주요 과제 중 하나는 메탄올의 전기화학촉매를 통한 산화이다. 메탄올 산화는 C-H 및 C-O 결합이 끊어지고 CO, 포름산, 포름알데히드 및 메틸 포름산염과 같은 다양한 중간체의 형성 및 최종 산화를 포함하는 복잡한 다단계 반응이다. 메탄올 산화의 운동역학(kinetics) 및 메커니즘(mechanism)은 촉매의 유형, 구조 및 구성, 전해질의 특성 및 농도, 시스템의 온도 및 압력, 촉매의 전위 및 물질 전달과 같은 많은 요인의 영향을 받는다. 메탄올 산화 반응(methanol oxidation reaction, MOR)을 이해하는 것은 앞서 언급했던 화학 공급 원료로서의 이용, 메탄올 연료 전지를 설계하고 최적화하는 것뿐만 아니라 새롭고 효과적인 전기촉매를 개발하는 데 필수적이다. 지난 수십 년 동안 다양한 실험적, 이론적 방법을 사용하여 MOR을 조사하는데 많은 연구가 이루어져 왔다. 전기촉매, 반응 메커니즘 및 영향 요인에 초점을 맞춰 MOR 연구가 진행되어 왔다.

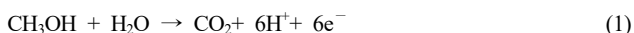
본 총설에서는 메탄올 산화 메커니즘 및 최근 논문 정리를 통해 메탄올 산화 반응의 특성 향상을 위한 시도 및 향후 연구 방향성을 살펴본다.

2. 본 론

2.1. 나노 금속 소재의 메탄올 산화 메커니즘

MOR의 열역학적 평형 전위는 0.04 V이고, 표준 메탄올/산소 연료 전지의 이론적 출력 전위가 약 1.2 V이며, CH₃OH가 CO₂로 산화되는 평형 전위는 H₂ 산화의 평형 전위와 매우 유사하지만, MOR의 속도는 다단계 반응 경로에 의해 느려진다[8]. 백금 기반(산성 및 염기성 용액 모두에서 활성) 및 팔라듐 기반(염기성 용액에서만 활성) 재료는 MOR의 주요 활성 전기촉매이고(Figure 1), Pt 및 Pd 기반 촉매는 MOR을 유발하기 위해 각각 약 450 및 550 mV의 과전압을 필요로 한다. 여러 비귀금속 촉매도 MOR에 대해 활성이 있는 것으로 보고되었지만 활성이 높지 않으므로, DMFC에서는 적용이 쉽지 않다[9-11]. 그럼에도 불구하고 이러한 비귀금속 기반 물질은 수소 생성을 위한 전해조에서 더 느린 양극 산소 발생 반응을 대체하기 위해 MOR을 향상시키는 촉매를 도입하는 것이 지속적으로 제안되어 왔으며, 포름산염과 같은 부가가치 제품을 생산이 가능하다[12,13]. 백금 또는 합금 금속 기반 MOR 전기촉매는 DMFC에서 활용가능한 유일한 선택인 것으로 보인다. 그러나 백금의 적용은 높은 비용, 느린 운동역학(sluggish kinetics) 및 일산화탄소 중독 문제(CO poisoning)로 인해 사용이 제한될 수 있다[14].

메탄올 산화는 C-H 및 C-O 결합의 끊어짐, CO, 포름산, 포름알데히드 및 메틸 포름산염과 같은 다양한 중간체의 형성 및 최종 CO₂ 생성을 포함하는 복잡성이 포함된 다단계 반응이다. 전체 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



메탄올 산화의 반응 메커니즘은 촉매 유형, 전해질 특성 및 시스템의 역할에 따라 달라진다. 서로 다른 촉매는 반응 경로와 운동역학에 영향을 미치는 서로 다른 활성 부위, 표면 구조 및 흡착 특성을 가질

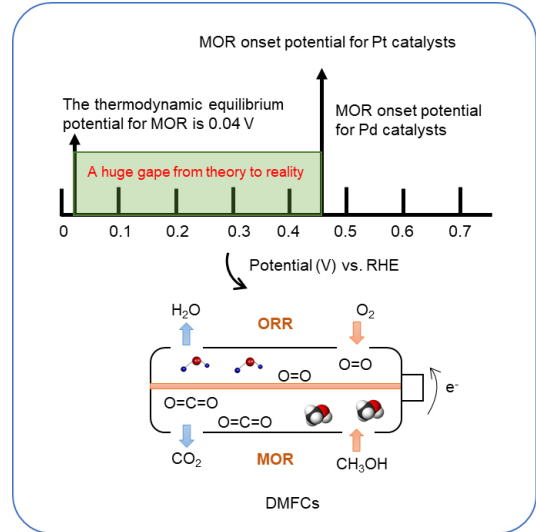
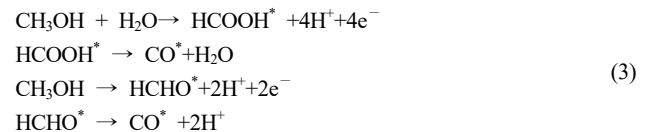


Figure 1. A schematic diagram of Pt, Pd, and non-noble metal-based MOR catalysts and their potential applications in various reactions[17] [redrawing: *Adv. Mater.*, 35, 2211099 (2023)].

수 있다. 전해질은 또한 양성자와 수산기 이온의 가용성뿐만 아니라 촉매 표면의 음이온과 양이온의 형성에도 영향을 미칠 수 있으며, 전압은 속도 결정 단계와 중간체 및 제품의 적용 범위를 결정할 수 있다[15]. 문헌에서 가장 널리 사용되고 연구되는 물질은 백금 기반 및 루테튬 기반 촉매의 메탄올 산화 메커니즘이다[16]. 백금 기반 촉매에서 메탄올 산화 반응은 두 가지 주요 단계, 즉 CO를 형성하는 메탄올의 탈수소화와 CO를 CO₂로의 전기화학 산화반응으로 나눌 수 있다. 탈수소화 단계는 두 가지 가능한 경로, 즉 직접 경로와 간접 경로를 통해 진행될 수 있다(Figure 2). 직접 경로에는 아래와 같이 메탄올에서 3개의 수소 원자를 제거하여 CHO와 3개의 양성자와 전자를 형성하는 과정이 포함된다[17,18].



간접 경로에는 아래와 같이 중간체로서 포름산이나 포름알데히드가 형성되어 CO와 물로 분해되는 과정이 포함된다.



전기화학 산화반응 단계에는 아래와 같이 CO가 물 또는 수산기 이온과 반응하여 CO₂를 형성하는 과정이 포함된다.



전기산화 단계는 일반적으로 속도 결정 단계이다. CO는 백금 표면에 강하게 흡착되어 추가 반응을 위한 활성 부위를 차단하기 때문이다. 이러한 현상을 일산화탄소 중독(CO Poisoning)이라고 하며, 백금 촉매의 활성과 안정성을 감소시킨다. 이 문제를 극복하기 위해 백금

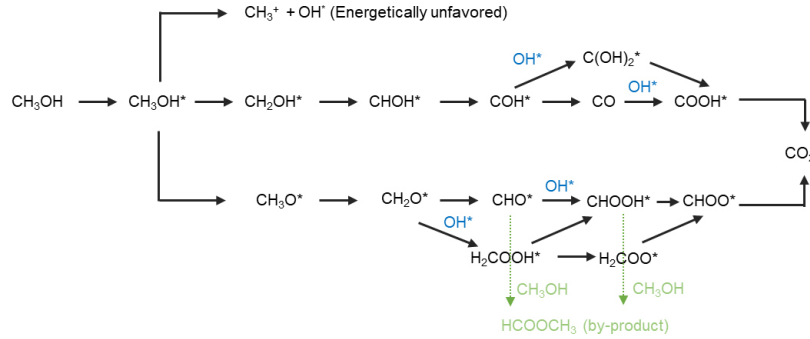
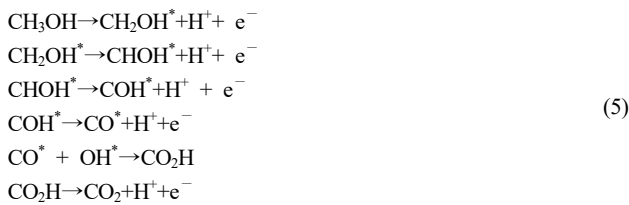


Figure 2. A dual-pathway model for the electrocatalytic MOR on different catalysts, where the asterisk denotes the active site, the red arrows show the CO pathway, and the other arrows show the CO-free pathway[17].

을 다른 금속과 합금하고, 첨가제로 촉매 표면을 수정하고, 펄스 또는 진동 전위를 적용하는 등의 연구가 시도되었다. 루테튬 기반 촉매에서 메탄올 산화 반응은 CO 형성을 포함하지 않는 다른 메커니즘을 통해 진행될 수 있다. 대신, 메탄올은 아래와 같이 일련의 탈수소화 및 탈수 단계를 통해 CO₂와 전자로 직접 산화된다.

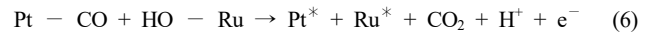


이 메커니즘은 CO 중독을 방지하고 메탄올 분자당 더 많은 전자를 생성하므로 백금 기반 메커니즘보다 더 효율적이고 선택적이다. 그러나 루테튬 기반 촉매는 안정성이 낮고 산성 용액에서 부식되는 등 단점도 가지고 있다. 따라서 루테튬을 백금이나 다른 금속과 결합하면 촉매의 성능과 내구성이 향상될 수 있다. 산성 및 알칼리성 용액의 메탄올 산화 메커니즘은 용액의 pH가 양성자와 수산기 이온의 가용성 뿐만 아니라 촉매 표면의 음이온 및 양이온 형성에 영향을 미치기 때문에 다를 수 있다. 산성 용액에서는 양성자가 풍부하여 메탄올의 탈수소화와 CO의 전기산화를 촉진할 수 있다. 그러나 황산염 및 인산염과 같은 음이온은 촉매 표면에 흡착되어 활성 부위에 대해 메탄올 및 CO와 경쟁할 수 있다. 이러한 현상을 음이온 중독(anion poisoning)이라고 하며, 이는 촉매의 활성과 선택성을 감소시킨다. 알칼리성 용액에는 수산기 이온이 풍부하고 메탄올의 탈수와 CO의 전기산화를 촉진할 수 있다. 그러나 나트륨 및 칼륨과 같은 양이온도 촉매 표면에 흡착되어 촉매의 전자 구조 및 전하 이동에 영향을 미칠 수 있다. 이러한 현상은 양이온 중독(cation poisoning)으로 알려져 있으며 촉매의 활성과 선택성을 감소시킬 수도 있다. 따라서 다양한 용액과 다양한 전위에서 메탄올 산화 메커니즘을 이해하는 것은 촉매 설계 및 작동 조건을 최적화하는 데 중요하다. 다만 가능한 모든 중간체 중에서 CO*는 가장 안정한 것으로 활성 부위를 차단하고 낮은 전위에서 반응이 진행되는 것을 지연하거나 방해할 수는 있으나, 중독 문제를 완전히 해결한 촉매는 없다. 일반적으로 CO*의 추가 전기화학 산화반응의 에너지 장벽을 낮추기 위해 다양한 중간체의 결합 에너지를 변경하거나 일산화탄소가 없는 반응에서의 지배 경로로 유도하는 것이 일산화탄소 중독 문제를 해결하기 위해 가장 일반적으로 적용되는 전략이지

만, 복잡한 흡착 에너지 관계에서 나타나는 명확한 결합에너지와 반응식 관계는 여전히 논란이 있다. 또한, 전위, 용액, 촉매 및 OH*와 메탄올 산화 경로의 구체적인 관계는 파악하기 쉽지 않다. 최근 보고된 전기화학촉매의 MOR 성능 향상 및 메커니즘 규명을 위한 시도들은 Table 1에 나열하였다.

2.2. 메탄올 산화 반응 촉매 특성에서 이중 기능 메커니즘 (Bifunctional Mechanism)

전통적으로 이러한 문제를 해결하기 위해 이중 기능 메커니즘 (bi-functional mechanism)은 CO poisoning에 대한 MOR 촉매 특성 향상을 설명하는 중요하게 사용되었다. 이 메커니즘은 새로운 종의 도입이 더 낮은 전위에서 OH*의 흡착을 촉진하여 CO 중독에서 탄소 중간체의 제거를 활성화 할 수 있다는 내용을 나타낸다. DMFC에서 대표적으로 사용했던 전통적인 PtRu 합금을 예로 들면, 이 두 금속의 시너지 효과는 다음 식으로 나타낸다.



이중 기능 메커니즘(bi-functional mechanism)은 많은 결과에 의해 증명되었으나, 여전히 분자 수준에서 증명되어야 할 부분이 남아있다 [19-21]. 최근 Tong 그룹의 연구에 따르면, ATR 표면 강화 적외선 흡수 분광법(ATR-SEIRAS), DMFC 및 동위원소 표지 연구 결과를 기반으로 다른 결론을 제안하였다[22]. MOR에서 PtRu의 성능 향상이 CO*의 제거가 쉽지 않음을 확인하였으며, 포르산염이 반응 중간체로 검출된다는 것을 발견하였다. MOR 활성이 H₂O/(H₂O + D₂O) 비율과 알칼리성 환경의 pH 값(The MOR peak current of PtRu as a function of pH values)의 함수로 표시되었을 때 Ru-OH의 형성이 여전히 중요한 역할을 한다는 것을 증명하였다. PtRu 촉매의 MOR 촉매 공정에서의 역할. 위의 관찰을 바탕으로 그들은 CO* 제거를 촉진하는 대신 PtRu 시스템에서 Ru의 존재가 선택적으로 CO 없는 경로를 향상시키는 수정된 이중 기능 메커니즘을 제안했으며 해당 반응을 아래에 나타내었다[22](Figure 3).

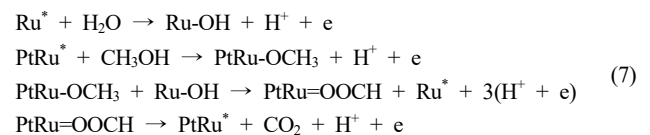


Table 1. Summary of Recently Reported Advanced Electrocatalysts for the MOR[17]

Catalyst	Onset potential	MA (A mg ⁻¹)	SA (mA cm ⁻²)	CA performance	Electrolyte	Ref.
Au@PdPt	≈ 0.5	4.830	6.9	-	1.0 M CH ₃ OH + 1.0 M KOH	[28]
PtBi Nanorings	≈ 0.53	6.42	11.93	≈ 50% after 10000 s	1.0 M CH ₃ OH + 1.0 M KOH	[29]
AL-Pt/Pt ₃ Ga	≈ 0.46	1.094	7.195	≈ 75% after 1000 s	1.0 M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄	[30]
YOx/MoOx-Pt NWs	≈ 0.5	2.10	3.35	≈ 60% after 3000 s	0.5 M CH ₃ OH + 0.1M HClO ₄	[31]
Pd-PdO nanotubes	≈ 0.6	1.1113	46.9	≈ 71.5% after 10000 s	1.0 M CH ₃ OH + 1.0 M KOH	[32]
Pt ₁₈ Ni ₂₆ Fe ₁₅ Co ₁₄ Cu ₂₇ /C	≈ 0.41	15.04	-	≈ 14% after 5000 s	1.0 M CH ₃ OH + 1.0 M KOH	[33]
PtRhBiSnSb nanoplates	≈ 0.5	19.529	-	≈ 28% after 20000 s	1.0 M CH ₃ OH + 1.0 M KOH	[34]
SANi-PtNWs	≈ 0.45	7.93	-	≈ 31% after 3600 s	1.0 M CH ₃ OH + 1.0 M KOH	[35]
Ru1Ptn-SAA	≈ 0.5	2.805	23.59	≈ 80% after 5000 s	1.0 M CH ₃ OH + 0.1 M HClO ₄	[36]
Ru-ca-PtNi	≈ 0.55	2.01	≈ 5	≈ 77% after 1000 s	0.5 M CH ₃ OH + 0.1 M HClO ₄	[25]
Pt/CeO ₂ -P	≈ 0.5	0.714	8.06	≈ 75% after 5000 s	1.0 M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄	[37]
Co-N-C/Pt	≈ 0.45	5.6	10.8	≈ 48% after 4000 s	3.0 M CH ₃ OH + 1.0 M KOH	[38]
GDY@PtCu	≈ 0.65	0.70	0.82	≈ 95% after 5400 s	1.0 M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄	[39]
Pt/NGDY	≈ 0.47	1.4493	-	≈ 87% after 50000 s	1.0 M CH ₃ OH + 1.0 M KOH	[40]
Pt/NGDY	≈ 0.69	0.296	29	> 72% after 6000 s	1.0 M CH ₃ OH + 1.0 M H ₂ SO ₄	[40]
PtNW/PDDA-Ti ₃ C ₂ Tx	≈ 0.70	-	17.2	> 90% after 2000 s	1.0 M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄	[41]
Ptc/Ti ₃ C ₂ Tx	≈ 0.4	7.32	38	≈ 56% after 3000 s	1.0 M CH ₃ OH + 1.0 M KOH	[42]
Pd/MXene	≈ 0.6	0.40	12.4	-	1.0 M CH ₃ OH + 1.0 M KOH	[43]
Pt-g-C ₃ N ₄ -CNT	≈ 0.5	-	19.45	≈ 60% after 3500 s	1.0 M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄	[44]
Pt ₂ Bi-A	≈ 0.52	4.611	-	≈ 35% after 10000 s	1.0 M CH ₃ OH + 1.0 M KOH	[45]
PdNW/cCuOx	≈ 0.66	≈ 0.55	6.14	≈ 96% after 3000 s	1.0 M CH ₃ OH + 1.0 M KOH	[46]
Pt ₁ /RuO ₂	≈ 0.55	6.766	-	-	1.0 M CH ₃ OH + 0.1 M KOH	[47]
Single-Pt-atom-on-Ru	≈ 0.4	1.58	0.75	≈ 66% after 14400 s	1.0 M CH ₃ OH + 0.1 M HClO ₄	[48]

Note: Onset potential: potential vs RHE; MA: the activity per mass of Pt+Pd+Rh; Ru-ca-PtNi: Ru single atoms on the surface concavities of PtNi NPs; Pt NW/PDDA-Ti₃C₂Tx: Pt nanoworms grown on poly(diallyldimethyl ammonium chloride)-functionalized Ti₃C₂Tx nanosheet

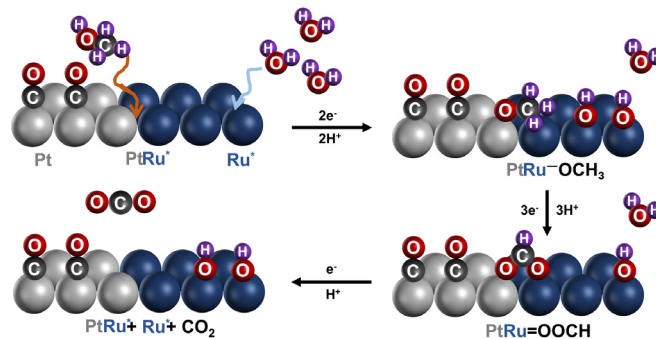


Figure 3. A revised bifunctional mechanism for the MOR on PtRu alloy, where both CO and OH adsorption sites are involved[22].

Cai 및 다른 연구 그룹에서는 또한 SnO₂로 변형된 Pt의 강화된 MOR 성능이 수정된 이중 기능 메커니즘(선택적으로 CO 없는 경로를 강화함)에서 비롯된다는 것을 증명하였다[23]. 그러나 이중 기능 메커니즘(bifunctional mechanism, CO 제거 가속화)은 여전히 PtRu 촉매나 기타 산소친화적(oxophilic) 합금 형태의 백금 전기화학촉매에 관계 없이 가장 설득력 있는 설명으로 보인다[24-27]. 좀 더 정확한 메커니즘을 규명하기 위해서 지속적인 장비의 발전과 함께 Operando 특성화 기술 적용을 통해 규명되지 못한 부분을 밝혀내야 할 것이다.

3. 결론 및 향후 전망

MOR에 대한 여러 연구에도 불구하고 여전히 숙제가 남아 있으며 DMFC에서의 실제 활용에 어려움을 겪고 있다. 이러한 어려움을 타개하기 위해 MOR 메커니즘에 대한 이해 강화가 개선되어야 할 것이다[17]. 메탄올 전기산화 공정의 경우 그림에서 제시한 두 개의 병렬 경로 메커니즘이 일반적이다. 이전 메커니즘 연구는 주로 백금 결정 전극을 기반으로 설명하였으나, 중간체 및 활성 부위 사이의 상호 작용

용 관계, 어떻게 흡착 과정이 형성되는지, 속도결정단계(RDS)에서도 다결정 및 다금속 시스템에서는 이해하기 어려운 측면이 있다. 효율적인 MOR 촉매를 개발을 위해 메커니즘에 대한 더 깊은 통찰력이 중요하다.

1) 흡착 에너지 스케일링 관계 발견: 이상적인 전기촉매는 반응물을 활성화하기에 너무 약하지도, 생성물을 탈착하기에 너무 강하지도 않은 최적의 결합에너지를 가져야 한다. 활성 부위와 다른 흡착 종 사이의 결합에너지에 관한 다른 관계성은 촉매 반응 속도를 확인하기 위해 더욱 깊은 연구 과정이 필요하다. MOR 공정에는 여러 반응 중간체의 흡착/탈착이 포함되므로 흡착-에너지 스케일링 관계를 밝히고 촉매 설계를 안내하는 패러다임을 구축하는 것이 시급하다.

2) 분자 수준에서 전기촉매 MOR 공정 공개: 실제 촉매 조건 하의 현장 및 작동 특성화를 탐구하여 촉매 공정 동안 복잡한 화학적 변형과 활성 부위의 진화를 모니터링해야 하며, 이는 제안된 메커니즘을 검증하는 데 중요하다. 예를 들어, 활성 부위의 구조 진화와 흡착된 분자의 화학 반응을 모니터링하기 위해 in-situ liquid phase TEM과 in situ micro-spectroscopic techniques을 이용해 확인할 수 있다. 온라인 전기화학 질량 분석법(online electrochemical mass spectrometry)과 현장 전자 상자성 공명(in situ electron paramagnetic resonance) 또한 흡착물과 중간체의 정확한 검출을 위해 사용 가능하며, 이를 통해 MOR의 기본 특성을 파악하는 것이 가능하다. 또한, 언급한 기술의 감도, 선택성 및 시간 분해능 향상을 통해 분자 수준에서 해석을 하기 위한 더 많은 정보를 확보하는 것이 가능할 것이다.

3) DFT 계산의 한계 극복: DFT 계산의 관점에서 복잡한 전기화학 시스템을 정확히 파악하기가 쉽지 않으므로, 촉매 모델은 촉매 공정 중 활성 부위의 실제 상태를 기반으로 정확하게 분석되어야 한다. 또한, 결과의 신뢰성 확보를 위해 전위의 영향, 재료 표면의 물 분자, 양이온 및 음이온 흡착을 심도 있게 확인해야 한다.

References

1. A. Caballero and P. J. Pérez, Methane as raw material in synthetic chemistry: the final frontier, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 8809-8820 (2013).
2. S. Bakkaloglu, J. Cooper, and A. Hawkes, Methane emissions along biomethane and biogas supply chains are underestimated, *One Earth*, **5**, 724-736 (2022).
3. G. J. MacDonald, Role of methane clathrates in past and future climates, *Clim. Change*, **16**, 247-281 (1990).
4. N. F. Dummer, D. J. Willock, Q. He, M. J. Howard, R. J. Lewis, G. Qi, S. H. Taylor, J. Xu, D. Bethell, C. J. Kiely, and G. J. Hutchings, Methane oxidation to methanol, *Chem. Rev.*, **123**, 6359-6411 (2023).
5. L. Yuliaty and H. Yoshida, Photocatalytic conversion of methane, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1592-1602 (2008).
6. H. Schwarz, Chemistry with methane: Concepts rather than recipes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 10096-10115 (2011).
7. *Innovation Outlook: Renewable Methanol* (2021), <https://www.iren.a.org/publications/2021/Jan/Innovation-Outlook-Renewable-Methanol> (accessed February 26, 2024).
8. J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, G. Singh, and K. S. Kim, Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells, *Nano Energy*, **2**, 553-578 (2013).
9. J. Li, R. Wei, X. Wang, Y. Zuo, X. Han, J. Arbiol, J. Llorca, Y. Yang, A. Cabot, and C. Cui, Selective methanol-to-formate electrocatalytic conversion on branched nickel carbide, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 20826-20830 (2020).
10. J. Li, C. Xing, Y. Zhang, T. Zhang, M. C. Spadaro, Q. Wu, Y. Yi, S. He, J. Llorca, J. Arbiol, A. Cabot, and C. Cui, Nickel iron diselenide for highly efficient and selective electrocatalytic conversion of methanol to formate, *Small*, **17**, 2006623 (2021).
11. Z. Liang, D. Jiang, X. Wang, M. Shakouri, T. Zhang, Z. Li, P. Tang, J. Llorca, L. Liu, Y. Yuan, M. Heggen, R. E. Dunin-Borkowski, J. R. Morante, A. Cabot, and J. Arbiol, Molecular engineering to tune the ligand environment of atomically dispersed nickel for efficient alcohol electrochemical oxidation, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2106349 (2021).
12. Y. Qi, Y. Zhang, L. Yang, Y. Zhao, Y. Zhu, H. Jiang, and C. Li, Insights into the activity of nickel boride/nickel heterostructures for efficient methanol electrooxidation, *Nat. Commun.*, **13**, 4602 (2022).
13. J. Hao, J. Liu, D. Wu, M. Chen, Y. Liang, Q. Wang, L. Wang, X.-Z. Fu, and J.-L. Luo, In situ facile fabrication of Ni(OH)₂ nanosheet arrays for electrocatalytic co-production of formate and hydrogen from methanol in alkaline solution, *Appl. Catal. B Environ.*, **281**, 119510 (2021).
14. B. D. McNicol, D. A. J. Rand, and K. R. Williams, Direct methanol-air fuel cells for road transportation, *J. Power Sources*, **83**, 15-31 (1999).
15. F. Tavani, A. Tofoni, and P. D'Angelo, Exploring the methane to methanol oxidation over iron and copper sites in metal-organic frameworks, *Catalysts*, **13**, 1338 (2023).
16. Y. Zuo, W. Sheng, W. Tao, and Z. Li, Direct methanol fuel cells system-A review of dual-role electrocatalysts for oxygen reduction and methanol oxidation, *J. Mater. Sci. Technol.*, **114**, 29-41 (2022).
17. J. Wang, B. Zhang, W. Guo, L. Wang, J. Chen, H. Pan, and W. Sun, Toward electrocatalytic methanol oxidation reaction: Longstanding debates and emerging catalysts, *Adv. Mater.*, **35**, 2211099 (2023).
18. O. A. Petrii, The progress in understanding the mechanisms of methanol and formic acid electrooxidation on platinum group metals (a review), *Russ. J. Electrochem.*, **55**, 1-33 (2019).
19. T. Yajima, H. Uchida, and M. Watanabe, In-situ ATR-FTIR spectroscopic study of electro-oxidation of methanol and adsorbed CO at Pt-Ru alloy, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2654-2659 (2004).
20. H.-X. Liu, N. Tian, M. P. Brandon, Z.-Y. Zhou, J.-L. Lin, C. Hardacre, W.-F. Lin, and S.-G. Sun, Tetrahedral Pt nanocrystal catalysts decorated with Ru adatoms and their enhanced activity in methanol electrooxidation, *ACS Catal.*, **2**, 708-715 (2012).
21. T. Frelink, W. Visscher, and J. A. R. van Veen, The effect of Sn on Pt/C catalysts for the methanol electro-oxidation, *Electrochim. Acta*, **39**, 1871-1875 (1994).
22. D.-J. Chen and Y. J. Tong, Irrelevance of carbon monoxide poisoning in the methanol oxidation reaction on a PtRu electrocatalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 9394-9398 (2015).
23. Y.-W. Zhou, Y.-F. Chen, K. Jiang, Z. Liu, Z.-J. Mao, W.-Y. Zhang, W.-F. Lin, and W.-B. Cai, Probing the enhanced methanol electrooxidation mechanism on platinum-metal oxide catalyst, *Appl. Catal. B Environ.*, **280**, 119393 (2021).
24. Y. Zhou, Q. Wang, X. Tian, and L. Feng, Efficient bifunctional catalysts of CoSe/N-doped carbon nanospheres supported Pt nanoparticles for methanol electrolysis of hydrogen generation, *Nano Res.*, **15**, 8936-8945 (2022).

25. F. Kong, X. Liu, Y. Song, Z. Qian, J. Li, L. Zhang, G. Yin, J. Wang, D. Su, and X. Sun, Selectively coupling Ru single atoms to PtNi concavities for high-performance methanol oxidation via d-band center regulation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202207524 (2022).
26. F. Amouzad and K. Zarei, Layer-by-layer electrochemical assembly of Pt/phosphomolybdic acid/poly(diphenylamine)/PGE for electrocatalytic oxidation of methanol, *J. Electron. Mater.*, **49**, 3583-3590 (2020).
27. W. Liao, S. Zhou, Z. Wang, F. Liu, J. Cao, and Q. Wang, Composition-controlled effects of Pb content in PtPbRu trimetallic nanoparticles on the electrocatalytic oxidation performance of methanol, *Fuel*, **308**, 122073 (2022).
28. X. Yang, Q. Wang, S. Qing, Z. Gao, X. Tong, and N. Yang, Modulating electronic structure of an Au-nanorod-core-PdPt-alloy-shell catalyst for efficient alcohol electro-oxidation, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2100812 (2021).
29. S. Han, Y. Ma, Q. Yun, A.-L. Wang, Q. Zhu, H. Zhang, C. He, J. Xia, X. Meng, L. Gao, W. Cao, and Q. Lu, The synergy of tensile strain and ligand effect in PtBi nanorings for boosting electrocatalytic alcohol oxidation, *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2208760 (2022).
30. Q. Feng, S. Zhao, D. He, S. Tian, L. Gu, X. Wen, C. Chen, Q. Peng, D. Wang, and Y. Li, Strain engineering to enhance the electrooxidation performance of atomic-layer Pt on intermetallic Pt₃Ga, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 2773-2776 (2018).
31. M. Li, Z. Zhao, W. Zhang, M. Luo, L. Tao, Y. Sun, Z. Xia, Y. Chao, K. Yin, Q. Zhang, L. Gu, W. Yang, Y. Yu, G. Lu, and S. Guo, Sub-monolayer YOx/MoOx on ultrathin Pt nanowires boosts alcohol oxidation electrocatalysis, *Adv. Mater.*, **33**, 2103762 (2021).
32. T.-J. Wang, F.-M. Li, and H. Huang, S.-W. Yin, P. Chen, P.-J. Jin, and Y. Chen, Porous Pd-PdO nanotubes for methanol electro-oxidation, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 2000534 (2020).
33. H. Li, Y. Han, H. Zhao, W. Qi, D. Zhang, Y. Yu, W. Cai, S. Li, J. Lai, B. Huang, and L. Wang, Fast site-to-site electron transfer of high-entropy alloy nanocatalyst driving redox electrocatalysis, *Nat. Commun.*, **11**, 5437 (2020).
34. W. Chen, S. Luo, M. Sun, X. Wu, Y. Zhou, Y. Liao, M. Tang, X. Fan, B. Huang, and Z. Quan, High-entropy intermetallic pthrbisnsb nanoplates for highly efficient alcohol oxidation electrocatalysis, *Adv. Mater.*, **34**, 2206276 (2022).
35. M. Li, K. Duanmu, C. Wan, T. Cheng, L. Zhang, S. Dai, W. Chen, Z. Zhao, P. Li, H. Fei, Y. Zhu, R. Yu, J. Luo, K. Zang, Z. Lin, M. Ding, J. Huang, H. Sun, J. Guo, X. Pan, W. A. Goddard, P. Sautet, Y. Huang, and X. Duan, Single-atom tailoring of platinum nanocatalysts for high-performance multifunctional electrocatalysis, *Nat. Catal.*, **2**, 495-503 (2019).
36. L. Chen, X. Liang, D. Wang, Z. Yang, C.-T. He, W. Zhao, J. Pei, and Y. Xue, Platinum-ruthenium single atom alloy as a bifunctional electrocatalyst toward methanol and hydrogen oxidation reactions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 27814-27822 (2022).
37. L. Tao, Y. Shi, Y.-C. Huang, R. Chen, Y. Zhang, J. Huo, Y. Zou, G. Yu, J. Luo, C.-L. Dong, and S. Wang, Interface engineering of Pt and CeO₂ nanorods with unique interaction for methanol oxidation, *Nano Energy*, **53**, 604-612 (2018).
38. J. Ruan, Y. Chen, G. Zhao, P. Li, B. Zhang, Y. Jiang, T. Ma, H. Pan, S. X. Dou, and W. Sun, Cobalt single atoms enabling efficient methanol oxidation reaction on platinum anchored on nitrogen-doped carbon, *Small*, **18**, 2107067 (2022).
39. H. Pan, Z. Jiang, Z. Zuo, F. He, F. Wang, L. Li, Q. Chang, B. Guan, and Y. Li, Proton selective anode nanochannel for efficient methanol utilization, *Nano Today*, **39**, 101213 (2021).
40. L. Hui, Y. Xue, C. Xing, Y. Liu, Y. Du, Y. Fang, H. Yu, B. Huang, and Y. Li, Highly loaded independent Pt⁰ atoms on graphdiyne for pH-general methanol oxidation reaction, *Adv. Sci.*, **9**, 2104991 (2022).
41. C. Yang, Q. Jiang, H. Huang, H. He, L. Yang, and W. Li, Polyelectrolyte-induced stereoassembly of grain boundary-enriched platinum nanoworms on Ti₃C₂T_x MXene nanosheets for efficient methanol oxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 23822-23830 (2020).
42. J. Zhu, L. Xia, R. Yu, R. Lu, J. Li, R. He, Y. Wu, W. Zhang, X. Hong, W. Chen, Y. Zhao, L. Zhou, L. Mai, and Z. Wang, Ultrahigh stable methanol oxidation enabled by a high hydroxyl concentration on Pt clusters/MXene interfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 15529-15538 (2022).
43. Z. Lang, Z. Zhuang, S. Li, L. Xia, Y. Zhao, Y. Zhao, C. Han, and L. Zhou, MXene surface terminations enable strong metal-support interactions for efficient methanol oxidation on palladium, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 2400-2406 (2020).
44. W. Zhang, Q. Yao, G. Jiang, C. Li, Y. Fu, X. Wang, A. Yu, and Z. Chen, Molecular trapping strategy to stabilize subnanometric Pt clusters for highly active electrocatalysis, *ACS Catal.*, **9**, 11603-11613 (2019).
45. X. Wang, M. Xie, F. Lyu, Y.-M. Yiu, Z. Wang, J. Chen, L.-Y. Chang, Y. Xia, Q. Zhong, M. Chu, H. Yang, T. Cheng, T.-K. Sham, and Q. Zhang, Bismuth oxyhydroxide-Pt inverse interface for enhanced methanol electrooxidation performance, *Nano Lett.*, **20**, 7751-7759 (2020).
46. Z. Chen, Y. Liu, C. Liu, J. Zhang, Y. Chen, W. Hu, and Y. Deng, Engineering the metal/oxide interface of Pd nanowire@CuOx electrocatalysts for efficient alcohol oxidation reaction, *Small*, **16**, 1904964 (2020).
47. Z. Zhang, J. Liu, J. Wang, Q. Wang, Y. Wang, K. Wang, Z. Wang, M. Gu, Z. Tang, J. Lim, T. Zhao, and F. Ciucci, Single-atom catalyst for high-performance methanol oxidation, *Nat. Commun.*, **12**, 5235 (2021).
48. A. R. Poerwoprajitno, L. Gloag, J. Watt, S. Cheong, X. Tan, H. Lei, H. A. Tahini, A. Henson, B. Subhash, N. M. Bedford, B. K. Miller, P. B. O'Mara, T. M. Benedetti, D. L. Huber, W. Zhang, S. C. Smith, J. J. Gooding, W. Schuhmann, and R. D. Tilley, A single-Pt-atom-on-Ru-nanoparticle electrocatalyst for CO-resilient methanol oxidation, *Nat. Catal.*, **5**, 231-237 (2022).

Authors

Sungyool Bong; Ph.D., Associate Professor, Department of Chemistry Education, Kongju National University, Gongju 32588, Republic of Korea; bongsy@kongju.ac.kr