

테레프탈알데하이드의 전자전달 강화효과에 따른 헴 단백질 모방 촉매의 성능 향상 및 이를 이용한 비분리막형 과산화수소 연료전지

전시은* · 안희연* · 정용진***,†

*한국교통대학교 교통-에너지융합전공
27469 충청북도 충주시 대학로 50
**한국교통대학교 화공생물공학전공
27469 충청북도 충주시 대학로 50

(2022년 6월 24일 접수, 2022년 7월 5일 수정본 접수, 2022년 7월 5일 채택)

Effect of Terephthalaldehyde to Facilitate Electron Transfer in Heme-mimic Catalyst and Its Use in Membraneless Hydrogen Peroxide Fuel Cell

Sieun Jeon*, Heeyeon An* and Yongjin Chung***,†

*Department of IT-Energy Convergence (BK21 FOUR), Korea National University of Transportation,
50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk, 27469, Korea

**Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation,
50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk, 27469, Korea

(Received 24 June 2022; Received in revised form 5 July 2022; Accepted 5 July 2022)

요 약

본 논문에서는 hemin, 폴리에틸렌아민(PEI) 및 탄소나노튜브(CNT)를 이용하여 제조 CNT/PEI/hemin/PEI 복합재에 가교제인 테레프탈알데하이드(TPA)를 첨가하여 전자전달이 개선된 과산화수소 환원 반응(HPRR) 촉매를 합성하였다. 합성된 촉매(CNT/PEI/hemin/PEI/TPA)를 과산화수소 10 mM 농도에서 HPRR 반응성을 확인한 결과, 0.2 V (vs. Ag/AgCl)에서 0.2813 mA cm⁻²의 전류 밀도로 나타났으며, 이는 가교하지 않은 촉매(CNT/PEI/hemin/PEI)와 범용 가교제인 글루타르알데하이드(GA)에 의해 가교된 촉매(CNT/PEI/hemin/PEI/GA)에 비해 각각 2.43 및 1.87배 증가하였다. CNT/PEI/hemin/PEI/TPA의 HPRR 개시전위는 0.544 V로서 CNT/PEI/hemin/PEI와 CNT/PEI/hemin/PEI/GA의 0.511 및 0.471 V에 비하여 원활한 전자전달에 의해 개선되었음을 확인할 수 있었다. 이는 전기화학 임피던스 분광법(EIS)을 이용한 분석 결과에서도 확인되었는데, CNT/PEI/hemin/PEI/GA의 경우, 전자전달을 방해하는 가교제의 도입에 따라 CNT/PEI/hemin/PEI에 비하여 높은 전자전달저항을 나타낸 반면, CNT/PEI/hemin/PEI/TPA는 6.2% 감소하여, 가장 낮은 전자전달저항을 나타냈다. 막이 없는 흐름형 과산화수소 연료전지를 이용한 평가에서도, CNT/PEI/hemin/PEI/TPA를 환원극으로 활용한 전지의 최대 출력 밀도가 36.34±1.41 μWcm⁻²로, CNT/PEI/hemin/PEI (27.87±0.95 μWcm⁻²)와 CNT/PEI/hemin/PEI/GA(25.57±1.32 μWcm⁻²) 보다 높게 측정되어, TPA는 전자전달을 개선 성능을 확인할 수 있었다.

Abstract – Terephthalaldehyde (TPA) is introduced as a cross linker to enhance electron transfer of hemin-based cathodic catalyst consisting of polyethyleneimine (PEI), carbon nanotube (CNT) for hydrogen peroxide reduction reaction (HPRR). In the cyclic voltammetry (CV) test with 10 mM H₂O₂ in phosphate buffer solution (pH 7.4), the current density for HPRR of the suggested catalyst (CNT/PEI/hemin/PEI/TPA) shows 0.2813 mA cm⁻² (at 0.2 V vs. Ag/AgCl), which is 2.43 and 1.87 times of non-cross-linked (CNT/PEI/hemin/PEI) and conventional cross linker (glutaraldehyde, GA) used catalyst (CNT/PEI/hemin/PEI/GA), respectively. In the case of onset potential for HPRR, that of CNT/PEI/hemin/PEI/TPA is observed at 0.544 V, while those of CNT/PEI/hemin/PEI and CNT/PEI/hemin/PEI/GA are 0.511 and 0.471 V, respectively. These results indicate that TPA plays a role in facilitating electron transfer between the electrodes and substrates due to the π-conjugated cross-linking bonds, whereas conventional GA cross-linker

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ychung@ut.ac.kr

‡이 논문은 광운대학교 고재욱 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

increases the overpotential by interrupting electron and mass transfer. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results also display the same tendency. The charge transfer resistance (R_{ct}) of CNT/PEI/hemin/PEI/TPA decreases about 6.2% from that of CNT/PEI/hemin/PEI, while CNT/PEI/hemin/PEI/GA shows the highest R_{ct} . The polarization curve using each catalyst also supports the superiority of TPA cross linker. The maximum power density of CNT/PEI/hemin/PEI/TPA ($36.34 \pm 1.41 \mu\text{Wcm}^{-2}$) is significantly higher than those of CNT/PEI/hemin/PEI ($27.87 \pm 0.95 \mu\text{Wcm}^{-2}$) and CNT/PEI/hemin/PEI/GA ($25.57 \pm 1.32 \mu\text{Wcm}^{-2}$), demonstrating again that the cathode using TPA has the best performance in HPRR.

Key words: Hemin, Hydrogen peroxide reduction reaction, Terephthalaldehyde, Cross linker, Electron transfer

1. 서 론

온실가스의 배출 감축을 위한 그간의 전 세계적 노력에도 불구하고, 기후위기는 지속적으로 심화되고 있으며, 이를 해결하기 위하여 각 국은 기존 화석연료기반 경제를 신재생에너지 기반의 녹색 경제로 바꾸려는 노력을 지속 중이다[1]. 다양한 대체 에너지원 중 수소는 에너지 전환의 고효율성 및 산화 후 온실가스를 배출하지 않는다는 장점 등을 기반으로 실현 가능성이 높은 대안 중 하나로 주목받고 있지만, 수소의 근원적 성질에 기인한 저장 및 운송의 비용이성, 이에 따른 낮은 경제성과 폭발 사고 우려에 따른 낮은 수용성 등의 사유로 화석연료 대체로서의 활용이 아직까지 크게 확대되고 있지 않다[2,3]. 또한, 현재 생산되는 대부분의 수소가 이산화탄소 배출 산업에서의 부산물로서 생산되고 있기 때문에, 기후위기 대응의 대안으로 수소가 이용되기 위해서는 다른 신재생 에너지원을 이용한 수전해 등의 친환경적 생산방법의 도입 및 확산 또한 선행되어야 한다.

한편, 과산화수소는 초소형 기기 등 특정 응용 분야에서 상기의 수소 사용의 문제점을 해결할 수 있는 대체 연료로서 주목받고 있다[4-6]. 과산화수소는 수소와 마찬가지로 산소 환원 반응 및 물 분해 등 친환경적 공정을 통하여 생산이 가능하며, 특히 광화학적 수소 생산공정의 부산물로 생산될 수 있어, 광화학적 수소 생산의 효율을 높이는 대안으로 최근 다양한 연구들이 보고 되고 있으며[6,7], 과산화수소를 독립적으로 사용하기 위한 전기화학적 단독 생산 연구도 최근 다양하게 보고되고 있다[6,8]. 또한, 수소와 달리 과산화수소는 상온에서 액체로 존재하므로 이송 및 저장이 용이하며, 사용되는 촉매의 종류에 따라 산화 반응과 환원 반응이 모두 가능한 특성을 기반으로, 막이 없는(membraneless) 단일구획형(one-compartment type)의 연료전지의 연료로 연구되고 있으며, 사용자와 근거리에서 작동하는 소형 기기 및 생체전자소자(bioelectronics) 전원으로의 이용을 위한 연구도 최근 주목받고 있다[5,9,10].

니켈 금속과 프러시안 블루(prussian blue) 기반의 전극은 각각 비분리막형 과산화수소연료전지(hydrogen peroxide fuel cell, 이하 “HPFC”)의 산화극과 환원극으로 가장 널리 사용되고 있는 재료로서, 각각 과산화수소 산화 반응(hydrogen peroxide oxidation reaction, 이하 “HPOR”)과 과산화수소 환원 반응(hydrogen peroxide reduction reaction, 이하 “HPRR”)에 그 성능이 우수한 것으로 알려져 있으나, 두 전극 모두 산성 분위기에서 특이적으로 촉매 활성이 높다. 따라서 상기 언급된 응용분야들에 특화된 생리학적(physiological) 조건에서 구동되면서도, 생체적합성이 높은 HPFC 전극 또는 촉매와 관련한 연구들은 최근에서야 보고되고 있다[9-12]. 대표적으로 산화극으로는 금, 비타민 B₁₂, 코발트 프탈로시아닌 등이 연구되고 있으며[9,10], 환원극은 헤민(hemin)을 이용해 헴(heme) 단백질의 생체모방 구조

를 모방하는 촉매들이 대표적이다[9,10]. 이중 hemin은 그간 효소 바이오 연료전지 및 바이오센서 등에서 이의 높은 HPRR 활성을 이용하여 전극 촉매로 널리 이용되어왔다[11,12]. 최근 연구 들에서는 hemin의 중심부에 있는 Fe 이온을 이미다졸(imidazole) 관능기가 있는 물질과 배위결합을 유도하여 미오글로빈 또는 헤모글로빈 등 헴 단백질의 구조를 모사하는 경우에 그 성능이 크게 향상됨이 보고되었다[11,13,14]. 그러나 이미다졸 계열 물질은 높은 가격과 복잡한 합성 절차 및 그 자체의 생체독성 등의 단점을 갖고 있는데, 이를 개선하기 위하여 폴리에틸렌아민(polyethyleneimine, PEI) 등 생체적합 고분자에 존재하는 아민기를 이용하여 저렴하지만 간단하게 배위결합을 유도하는 생체모사 물질 합성 연구들이 보고되고 있다[10,12]. 특히, 이전 연구에서 PEI는 물리적인 흡착을 통해 탄소나노튜브(carbon nanotube, 이하 “CNT”) 등 탄소 나노재료의 표면을 개질시켜 촉매의 생체안정성을 개선하면서도, 상온에서도 hemin과 아민 관능기의 배위결합이 유도되어 손쉽게 HPRR 성능을 높인 촉매를 합성할 수 있다는 것이 확인된 바 있다[11].

한편, 그간 생체전자소자 관련 연구분야에서는 물리적으로 부착되어 있는 PEI를 이용해 제작된 촉매의 고정화를 유도하기 위해 글루타르알데하이드(gutaraldehyde, 이하 “GA”), 테레프탈알데하이드(terephthalaldehyde, 이하 “TPA”)등의 가교제(cross linker)를 도입하여, 안정성 및 성능을 증가시키는 연구가 다수 보고되었다[15,16]. GA와 TPA는 말단이 알데하이드기로 이루어져 있어 아민기와 화학적 결합이 쉽고 빠르게 일어나며, 효소 및 단백질 등 바이오 물질을 전극에 고정하는 용도로 널리 사용되고 있다[15-17]. 이중 GA는 바이오 분야 연구에서 가장 많이 이용되는 가교제 중 하나이지만, 전기화학적 응용분야에서는 기질의 전극 내부로의 물질전달 및 전기전달을 방해하여 촉매의 활성을 막는다는 단점이 보고되고 있다[15,16]. 이와는 달리 TPA는 아민과 결합 후, C=N기와 페닐기의 존재로 파이컨쥬게이션(π -conjugation)을 형성할 수 있어 전자전달을 증가시키는 특성에 따라 가교제를 적용하기 전보다 전기저항의 감소 및 이에 따른 촉매 성능을 증가시키는 효과를 보여주는 결과가 보고되고 있다[15,17].

본 연구에서는 CNT를 생체적합성 고분자인 PEI로 표면 개질한 CNT/PEI 복합체에 hemin을 담지한 과산화수소 환원극 촉매(CNT/PEI/hemin/PEI)에 hemin의 고정화 및 전자전달 경로를 유도하기 위하여 TPA를 적용하여 HPRR 성능을 향상시킨 신규 촉매구조(CNT/PEI/hemin/PEI/TPA)를 개발하였다. TPA의 적용에 따른 개선 효과를 확인하기 위해, 가교제를 사용하지 않은 촉매(CNT/PEI/hemin/PEI)와 GA 가교제를 도입한 촉매(CNT/PEI/hemin/PEI/GA)와의 전기화학적 성능 및 저항을 비교하고, 생리학적 조건에서 막이 없는 단일구획형 흐름형 과산화수소 연료전지를 구동하여 TPA 가교의 타당성을 평가하였다.

2. 실험방법

2-1. 시약

본 연구에서 촉매 제작을 위해 다중벽 탄소나노튜브(multi-wall carbon nanotubes, CNT, Carbon Nano-material Technology), hemin (96.0%, Sigma-Aldrich), polyethyleneimine (PEI, 50 wt% (w/v) in H₂O, Sigma-Aldrich), cobalt(II) phthalocyanine (CoPc, 97%, Sigma-Aldrich), glutaraldehyde (GA, 25 wt% solution in water, Sigma-Aldrich), terephthalaldehyde (TPA, 99%, Sigma-Aldrich), ethyl alcohol (99%, Samchun Chemical), *N,N*-dimethylformamide(DMF, 99.0%, Samchun Chemical)를 구매하였고, 측정을 위해서 인산완충용액(phosphate buffer solution, PBS, 1M, pH 7.4, Sigma-Aldrich), Nafion®117 solution (5 wt% solution in lower aliphatic alcohols/H₂O mix, Sigma-Aldrich), 과산화수소(hydrogen peroxide, H₂O₂, 34.5%, Samchun Chemical), isopropyl alcohol(IPA, 99.5%, Samchun Chemical), potassium ferricyanide (K₃Fe(CN)₆, 98%, Acros Organics)를 구매하였다. 모든 시약은 특별한 처리 없이 이용되었으며, 반전지 측정을 위해 PBS는 탈이온수(deionized water, DIW)에 희석해서 사용되었다.

2-2. 합성방법

실험재료의 물리적 결합 및 배위결합을 통해 CNT/PEI/hemin/PEI 구조의 촉매를 합성하였다. CNT에 PEI를 물리적으로 흡착시키기 위해서 2 mg의 CNT에 PEI 수용액(2.5 mg mL⁻¹)을 1 mL 넣어 1분 동안 초음파처리를 진행하였다. 그 후, 2시간 동안 25 °C에서 교반을 진행하였으며, 이후 탈이온수를 이용하여 잔류 PEI를 세척하여 CNT/PEI를 제조하였다. 이후, hemin 용액(5 mg mL⁻¹ in DMF)을 1 mL를 채취하여 CNT/PEI에 넣고 25 °C에서 2시간 교반하여 배위결합을 유도하였다. 원심분리를 이용하여 상층액을 버리고 PEI 수용액(2.5 mg mL⁻¹)을 넣은 후 20분 동안 교반을 진행하였다. 동일한 방법으로 상층액을 분리하여 hemin의 침출을 방지하는 PEI 막을 형성하였다. 제조된 CNT/PEI/hemin/PEI 촉매에 가교제인 GA(0.5 mg mL⁻¹ in DIW) 및 TPA(0.5 mg mL⁻¹ in ethyl alcohol) 용액을 각각 넣어 10분 동안 반응 후, 원심분리를 진행하여 CNT/PEI/hemin/PEI/GA 및 CNT/PEI/hemin/PEI/TPA 촉매를 합성하였으며, 400 µL의 DMF 보존액을 넣어 냉장 보관하였다.

2-3. 전기화학측정

전기화학 측정을 위해 정전위기(SP-240 potentiostat, Bio-Logic, USA)를 사용하였다. 작업전극으로는 glassy carbon electrode (GCE, 면적 0.196 cm²), 상대전극은 백금 와이어(Pt wire), 기준전극은 Ag/AgCl 전극(NaCl 3.0 M)을 사용하였다. 작업전극 제조를 위하여 상기의 촉매 잉크를 작업전극에 각각 10 µL 올리고 1시간 건조하였다. 그 후, 건조된 촉매 위에 4 µL의 Nafion®117 용액을 올려서 10분간 건조하였다.

순환전압전류법(cyclic voltammogram, CV) 및 완전지 측정을 위하여 전해질은 0.1 M 인산완충용액을 이용하였으며, 과산화수소를 첨가하여 측정하였다. 측정은 질소를 주입한 상태에서 진행하였다. 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 측정의 경우 potassium ferricyanide를 첨가하여 저항을 확인하였다[9,10].

3. 결과 및 토론

3-1. 촉매의 제조 및 화학구조

CNT 담지체 위에 더 많은 hemin을 담지시키며, 촉매 배위 결합을 유도하기 위해, 중성의 pH에서 음극성인 CNT 표면에 양극성을 띠는 PEI를 물리적으로 흡착시켰다[10,11,15]. 정전기적 인력에 의해 제조된 CNT/PEI 표면에 있는 PEI의 아민기(amine group)는 hemin 구조 중심부에 있는 Fe에 배위결합을 유도할 수 있다는 것을 이전 연구에서 확인하였다[9]. 이러한 배위결합을 통해 제조된 CNT/PEI/hemin의 과산화수소 환원반응이 CNT/hemin보다 우세한 것으로 알려져 있으며[11,12], 기 보고된 CNT/PEI/hemin 촉매 구조에 PEI를 물리적으로 흡착시켜 hemin의 탈착을 방지하였다 (CNT/PEI/hemin/PEI). 이렇게 제조된 촉매에 가교제(GA 또는 TPA)와 반응시켜 가교를 유도하였다. GA와 TPA의 말단에 있는 알데하이드기(aldehyde group, -COH)는 PEI의 아민기(-NH₂) 또는 hemin의 카복실기(carboxylic acid group, -COOH) 축합반응을 통해 화학결합을 형성하는 것으로 알려져 있으며, 이는 물리적 흡착이나 배위결합 등을 통해 제작된 촉매의 장기 안정성을 부여할 수 있는 것으로 확인되었으나, GA를 이용한 가교는 물질전달을 막는 부정적인 효과를 준다고 알려져 있다[11,12].

Fig. 1a에 나타난 바와 같이 GA와 TPA의 구조는 공통적으로 말단에 알데하이드기가 있으나, TPA는 GA와 다르게 PEI의 아민과 축합 시 PEI-C=N-C₆H₄-N=C-PEI 구조를 형성하고 π -conjugation되면서 전자전달저항이 감소하여, 전극에서 hemin으로 전자전달이 원활히 이루어질 것으로 기대하였다. Fig. 1b는 CNT/PEI/hemin/PEI/TPA 촉매를 GCE에 올렸을 때 HPRR 반응의 메커니즘을 나타내며, 이전 연구에서도 GOx/PEI/CNT에 TPA를 적용하여 더 많은 양의 GOx를 고정화하며 생성된 전자의 이동을 촉진한 촉매가 보고되고 있다[11-13].

3-2. 전기화학적 특성 평가

TPA 가교제의 최적 농도를 알아보기 위해, CV를 이용하여 PBS 0.1 M 전해질에서 과산화수소 10 mM에 대한 반응을 측정하였다 (Fig. 2a-f). 각 CNT/PEI/hemin/PEI/TPA 촉매는 0, 0.0005, 0.005, 0.05, 0.5, 1 mg mL⁻¹의 TPA 농도하에서 합성되었으며, 각 촉매의

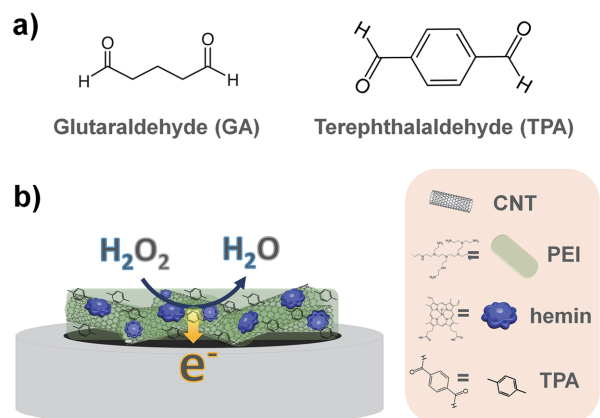


Fig. 1. a) Chemical structures of GA and TPA, b) catalytic structure of CNT/PEI/hemin/PEI/TPA.

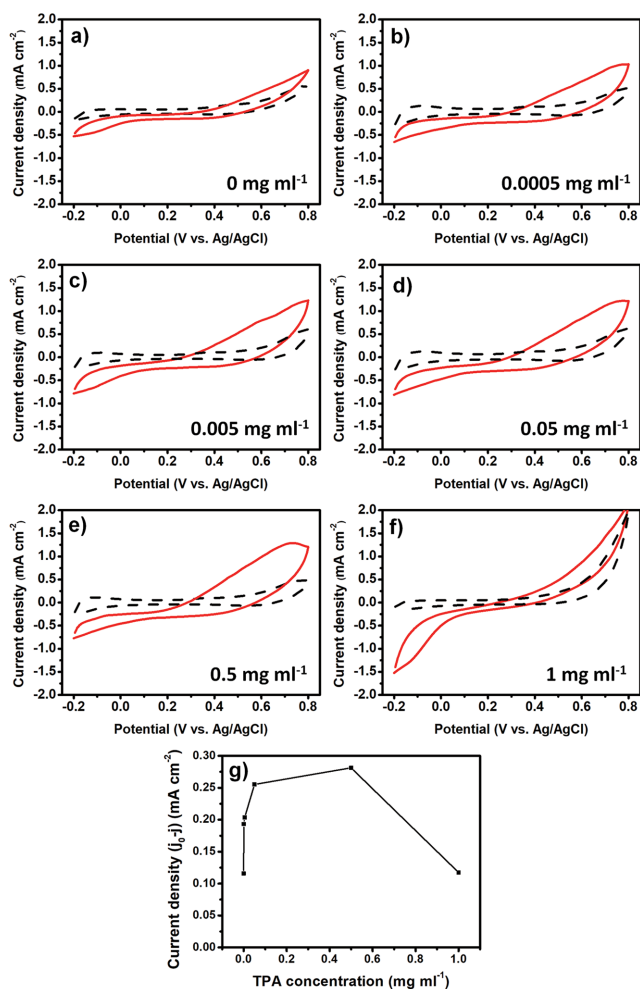


Fig. 2. CVs of CNT/PEI/hemin/PEI/TPA prepared with different TPA concentration a) 0, b) 0.0005, c) 0.005, d) 0.05, e) 0.5, and f) 1 mg mL⁻¹ with or without 10 mM H₂O₂ injection. g) The plot of current densities (at 0.2 V) of HPRR vs. TPA concentration. For CV tests, N₂ purged 0.1 M PBS (pH 7.4) was used as an electrolyte and potential scan rate was 20 mV s⁻¹.

0.2 V에서의 환원 전류 밀도 대 TPA 농도 그래프를 Fig. 2g에 나타냈다. 그 결과, 0.0005~0.5 mg mL⁻¹의 TPA를 이용하여 가교한 경우, 예상대로 HPRR의 전류밀도가 TPA로 가교하지 않은 촉매(Fig. 2a)에 비하여 증가하였으나, TPA가 과량(1 mg mL⁻¹)일 경우는 과도한 가교에 의해, 물질전달저항이 우세해져 전류 밀도가 작아지는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 2f). 실험한 촉매 중 0.5 mg mL⁻¹의 TPA를 이용하는 것이 가장 높은 에너지 밀도(0.2813 mA cm⁻²)를 나타냈으며, TPA가 없는 촉매(CNT/PEI/hemin/PEI)에 비해 2.43배 전류밀도가 증가하였다. 이를 통해 TPA 가교에 의한 전자전달 향상 및 촉매능 향상 효과를 확인하였으며, 이후의 실험은 0.5 mg mL⁻¹의 TPA를 이용하여 가교한 촉매를 사용하였다.

GA와의 비교를 통해 TPA 가교 효과를 입증하기 위해, 최적 농도(0.5 mg mL⁻¹)의 GA를 반응시켜 CNT/PEI/hemin/PEI/GA를 제조하였다. HPRR 반응성을 확인하기 위해 CV를 측정하였으며, CNT/PEI/hemin/PEI 및 CNT/PEI/hemin/PEI/TPA의 CV와 비교하였다(Fig. 3a~c). CNT/PEI/hemin/PEI, CNT/PEI/hemin/PEI/GA 및 CNT/PEI/hemin/PEI/TPA의 HPRR 반응이 시작되는 전위는 각각 0.511 V

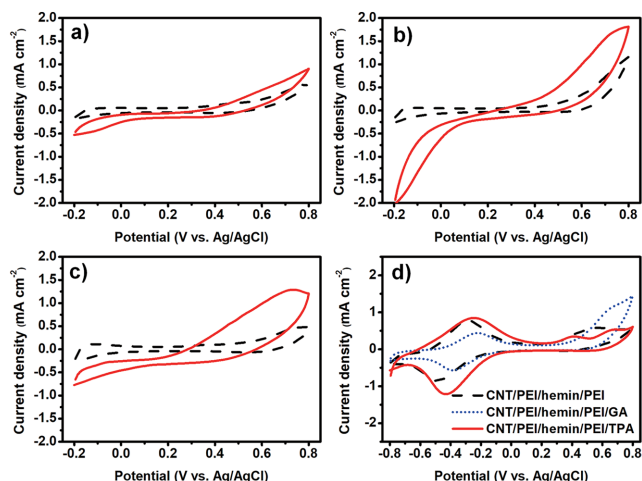


Fig. 3. CVs of a) CNT/PEI/hemin/PEI, b) CNT/PEI/hemin/PEI/GA and c) CNT/PEI/hemin/PEI/TPA with or without 10 mM H₂O₂. d) Comparison of the redox reaction of hemin in the catalysts. The N₂-purged 0.1 M PBS solution (pH 7.4) was employed as the electrolyte, and the scan rate was 20 mV s⁻¹.

및 0.471 V, 0.544 V (vs Ag/AgCl)이었으며, 이는 TPA의 적용으로 앞서 추측했던 전자전달저항의 감소 효과로 HPRR의 개시 전위가 양의 값으로 이동함을 확인하였다. 이와는 반대로 GA를 적용함으로써 물질전달 및 전자전달이 방해되어, 개시전위가 음의 방향으로 이동하였으며, 이를 통하여 TPA 가교의 우수성을 확인할 수 있었다. 구

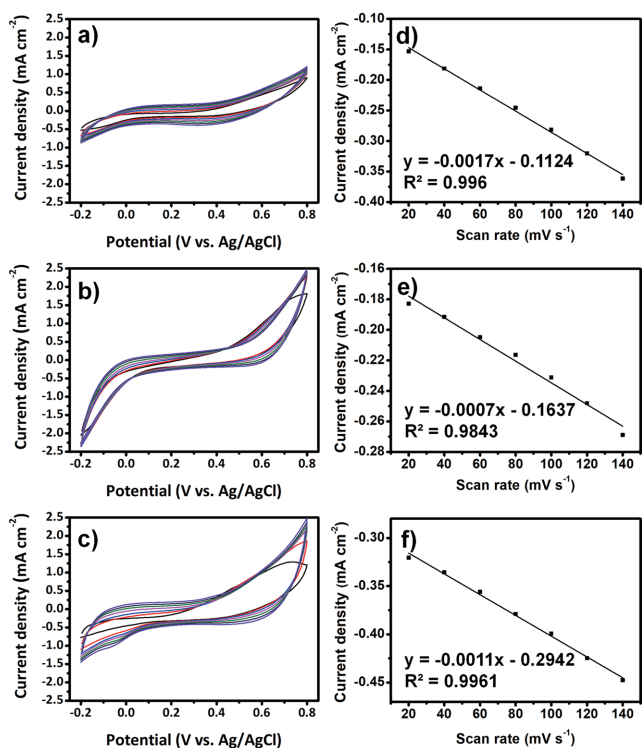


Fig. 4. CVs of a) CNT/PEI/hemin/PEI, b) CNT/PEI/hemin/PEI/GA, and c) CNT/PEI/hemin/PEI/TPA, and the plot of the scan rate vs. peak current densities of d) CNT/PEI/hemin/PEI, e) CNT/PEI/hemin/PEI/GA, and f) CNT/PEI/hemin/PEI/TPA. The N₂-purged 10 mM H₂O₂ in 0.1 M PBS solution (pH 7.4) was employed as the electrolyte, and the scan rates were varied as 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, and 160 mV s⁻¹.

체적으로 가교제를 사용하지 않은 CNT/PEI/hemin/PEI ($0.1157 \text{ mA cm}^{-2}$)에 비해 CNT/PEI/hemin/PEI/TPA는 전류 밀도가 2.43배 증가하였으며, GA 가교제를 이용하는 촉매($0.1501 \text{ mA cm}^{-2}$)에 비해서는 1.87배 증가하는 것을 확인하였다.

Fig. 3d는 세 가지 촉매의 hemin 산화 환원 피크의 CV로서, hemin과 전극 간 전자전달 용이성을 확인하였다. CNT/PEI/hemin/PEI/TPA의 피크 전류 밀도는 나머지 두 촉매보다 훨씬 높아서 더 많은 hemin 분자가 전기적으로 연결되고 전자가 더 쉽게 전달됨을 확인하였으며, CNT/PEI/hemin/PEI/GA는 피크(최대 전류 밀도에서의 전위)가 벌어지고 피크 전류 밀도가 감소하여, TPA의 우수한 HPRR 성능이 전자전달의 높은 용이성에 기인한 것임을 재확인하였다.

3가지 촉매에 의한 과산화수소 환원 반응의 속도 결정 단계(rate-determining step, RDS)는 $20\sim 140 \text{ mV s}^{-1}$ 의 스캔 속도로 측정된 CV 결과에서 얻은 0.2 V 에서의 환원 전류 밀도에 의해 확인되었다(Fig. 4a-c). 세 촉매의 환원 전류 밀도는 스캔 속도가 증가함에 따라 비례적으로 증가하는 결과를 보여주었으며(Fig. 4d-f), 세 촉매에 의한 HPRR 반응이 표면 제어(surface-controlled)됨을 보여주었고, 이러한 결과는 이전 논문의 결과와 일치한다[9].

전기화학 임피던스 분광법을 사용하여 전해질저항(electrolyte resistance, R_s) 및 각 촉매의 전자전달저항(charge transfer resistance,

R_{ct})를 측정하였으며, 전해질은 0.1 M PBS로 10 mM potassium ferricyanide 용액을 만들어 측정되었다. 결과는 Fig. 5와 같다. R_s 는 22.0Ω 으로 모든 촉매에서 동일한 반면, R_{ct} 의 경우 CV 결과에서 예상된 바와 같이 각각 52.0Ω (CNT/PEI/hemin/PEI), 53.9Ω (CNT/PEI/hemin/PEI/GA), 48.7Ω (CNT/PEI/hemin/PEI/TPA)로 전자전달 경로가 생성된 CNT/PEI/hemin/PEI/TPA의 R_{ct} 가 가장 낮게 측정되었고, hemin과 담지체의 직접전자전달을 촉진시키는 것을 확인할 수 있었다. 반면, CNT/PEI/hemin/PEI/GA의 R_{ct} 가 가장 높은 값을 나타내 GA가 촉매에 저장되어 있는 것을 다시 한 번 더 확인할 수 있었다.

3-3. 원전지 평가

환원극 촉매의 성능을 비교하기 위해 3D 프린트를 이용하여 제작된 막이 없는 흐름형 과산화수소 연료전지를 이용하여 과산화수소 10 mM 농도에서 분극 곡선을 측정하였다. 측정에 이용한 셀의 사진을 Fig. 6a에 나타냈으며, 산화극으로는 과산화수소 산화 반응에 가장 적합한 촉매인 CNT/PEI/CoPc를 이용하였다[11,12]. 이전 논문에 의해 산화극 촉매 (CNT/PEI/CoPc)의 개시 전위가 약 0.1 V 이며, CV 측정에서 확인했던 환원극 촉매 개시 전위가 더 양의 방향으로 갈수록 개방 회로 전압(open circuit voltage, OCV)이 높은 결과를 나타냈고 TPA를 적용한 촉매의 OCV가 가장 높을 것이라 예상되었다[8-10]. Fig. 6b 및 Table 1에서 나타난 바와 같이 CNT/PEI/hemin/PEI/TPA의 OCV와 최대 출력 밀도(maximum power density, MPD)는 각각 $0.312 \pm 0.016 \text{ V}$ 와 $36.34 \pm 1.41 \mu\text{Wcm}^{-2}$ 로 가장 높았으며, CNT/PEI/hemin/PEI와 CNT/PEI/hemin/PEI/GA의 MPD와 비교했을 때, 각각 1.30, 1.42배 높은 것으로 나타났다.

즉, 본 실험의 물리적 흡착에 사용된 PEI도 hemin의 고정화 및 성능 개선 효과와 함께, 알데하이드기가 있는 가교제를 이용하여 간단한 방법으로 화학결합을 진행하여 hemin의 안정적인 고정화에 의한

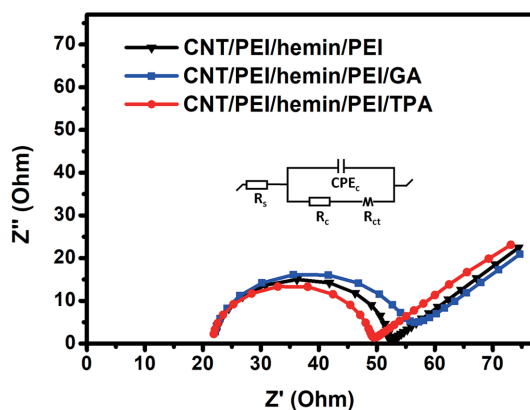


Fig. 5. Nyquist plots of CNT/PEI/hemin/PEI, CNT/PEI/hemin/PEI/GA, and CNT/PEI/hemin/PEI/TPA with 10 mM potassium ferricyanide in 0.1 M PBS.

Table 1. MPD and OCV of CNT/PEI/hemin/PEI, CNT/PEI/hemin/PEI/GA, and CNT/PEI/hemin/PEI/TPA

Cathodic catalyst	OCV (V)	MPD (μWcm^{-2})
CNT/PEI/hemin/PEI	0.287 ± 0.002	27.87 ± 0.95
CNT/PEI/hemin/PEI/GA	0.280 ± 0.005	25.57 ± 1.32
CNT/PEI/hemin/PEI/TPA	0.312 ± 0.016	36.34 ± 1.41

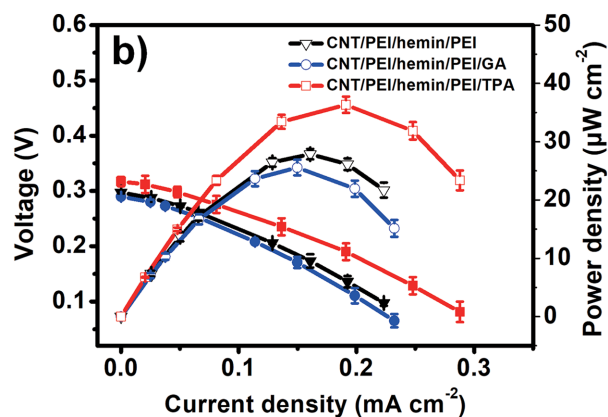
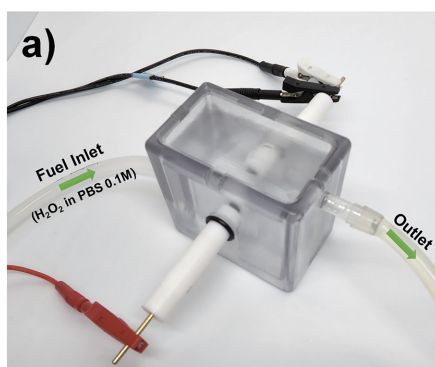


Fig. 6. a) Photograph of 3D printed flow-type membraneless fuel cell, and b) the polarization curves of HPFC using CNT/PEI/hemin/PEI, CNT/PEI/hemin/PEI/GA, and CNT/PEI/hemin/PEI/TPA as cathodes ($10 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ injected). For the test, 20 mL min^{-1} ($10 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ in 0.1 M PBS) of fuel was supplied to the cell.

성능 향상을 유도하였다. 그러나, 다수의 연구에서 가교제로 사용되는 GA는 물질전달을 방해에 의해 그 성능 향상이 제한된 반면, TPA는 가교제의 역할과 더불어 전자전달을 향상시켜 성능까지 높여, 우수한 HPRR 성능을 촉매에 부여하였으며, 실제 비분리막형 HPFC 구동 실험에서도 우수한 결과를 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 논문에서는 제조된 과산화수소 환원극 촉매인 CNT/PEI/hemin/PEI에 새로운 가교제인 TPA를 첨가하여 높은 전류 밀도와 높은 개시 전압, 낮은 저항을 갖는 촉매(CNT/PEI/hemin/PEI/TPA)를 합성하고, 가장 일반적으로 사용되고 있는 가교제인 GA를 첨가한 촉매 및 가교제를 사용하지 않은 촉매와 비교하였다. 또한, 최적의 촉매를 합성하기 위하여, 가교 TPA 농도를 최적화하였다. 그 결과, GA를 적용한 촉매(CNT/PEI/hemin/PEI/GA)의 경우, 물질전달저항에 의하여 낮은 개시전압 및 높은 전자전달저항을 갖는 것을 확인하였으며, TPA를 사용한 최적 촉매의 경우 구조적으로 전자전달경로가 생성되고 기존 가교제(GA)의 단점을 효과적으로 개선되어, hemin 기반 촉매의 HPRR 성능을 향상시키고, 비분리막형 HPFC에서도 최상의 결과를 나타냄을 확인하였다.

감 사

본 논문은 고재욱 교수님의 정년을 기념하여 투고되었으며, 대한민국 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. 2020R1C1C1010386).

References

1. Fawzy, S., Osman, A.I., Doran, J. and Rooney, D.W., "Strategies for Mitigation of Climate Change: A Review," *Environ. Chem. Lett.*, **18**(6), 2069-2094(2020).
2. Chen, M. T., Duan, J. J., Feng, J. J., Mei, L. P., Jiao, Y., Zhang, L. and Wang, A. J., "Iron, Rhodium-codoped Ni₂P Nanosheets Arrays Supported on Nickel Foam as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting," *J. Colloid Interface Sci.*, **605**, 888-896(2022).
3. Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E. and Popoola, O. M., "Hydrogen Energy, Economy and Storage: Review and Recommendation," *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**(29), 15072-15086(2019).
4. Fukuzumi, S., Yamada, Y. and Karlin, K. D., "Hydrogen Peroxide as a Sustainable Energy Carrier: Electrocatalytic Production of Hydrogen Peroxide and the Fuel Cell," *Electrochim. Acta.*, **82**, 493-511(2012).
5. Miglbauer, E., Wójcik, P. J. and Głowacki, E. D., "Single-compartment hydrogen peroxide fuel cells with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) cathodes," *Chem. Commun.*, **54**(84), 11873-11876 (2018).
6. Xue, Y., Wang, Y., Pan, Z. and Sayama, K., "Electrochemical and Photoelectrochemical Water Oxidation for Hydrogen Peroxide Production," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**(19), 10469-10480(2021).
7. Liu, J., Zou, Y., Jin, B., Zhang, K. and Park, J. H., "Hydrogen Peroxide Production from Solar Water Oxidation," *ACS Energy Lett.*, **4**(12), 3018-3027(2019).
8. Wu, J., Mehmood, A., Zhang, G., Wu, S., Ali, G. and Kucernak, A., "Highly selective O₂ Reduction to H₂O₂ Catalyzed by Cobalt Nanoparticles Supported on Nitrogen-doped Carbon in Alkaline Solution," *ACS Catal.*, **11**(9), 5035-5046(2021).
9. Ji, J., Chung, Y. and Kwon, Y., "The effect of a vitamin B₁₂ based catalyst on hydrogen peroxide oxidation reactions and the performance evaluation of a membraneless hydrogen peroxide fuel cell under physiological pH conditions," *J. Mater. Chem. C.*, **8**(8), 2749-2755(2020).
10. An, H., Jeon, H., Ji, J., Kwon, Y. and Chung, Y., "Amine Axial Ligand-coordinated Cobalt Phthalocyanine-based Catalyst for Flow-type Membraneless Hydrogen Peroxide Fuel Cell or Enzymatic Biofuel Cell," *J. Energy Chem.*, **58**, 463-471(2021).
11. Jeon, S., An, H., Ji, J., Kwon, Y. and Chung, Y., "High Temperature-induced Myoglobin-mimic Catalytic Structure Having High Axial Ligand Content for One-compartment Hydrogen Peroxide Fuel Cells," *Int. J. Energy Res.*, **46**(4), 4142-4155(2022).
12. Jeon, S., An, H. and Chung, Y., "High Performance of the Flow-type One-compartment Hydrogen Peroxide Fuel Cell using Bucky-paper and Narrow Fuel Pathway under Physiological Conditions," *Sustain. Energy Fuels*, **6**(3), 841-850(2022).
13. Reuillard, B., Gentil, S., Carrière, M., Le Goff, A. and Cosnier, S., "Biomimetic Versus Enzymatic High-potential Electrocatalytic Reduction of Hydrogen Peroxide on a Functionalized Carbon Nanotube Electrode," *Chem. Sci.*, **6**(9), 5139-5143(2015).
14. Wang, G. X., Zhou, Y., Wang, M., Bao, W. J., Wang, K. and Xia, X. H., "Structure Orientation of Hemin Self-assembly Layer Determining the Direct Electron Transfer Reaction," *ChemComm.*, **51**(4), 689-692(2015).
15. Chung, Y., Hyun, K. H. and Kwon, Y., "Fabrication of a Biofuel Cell Improved by the π -Conjugated Electron Pathway Effect Induced from a New Enzyme Catalyst Employing Terephthalaldehyde," *Nanoscale*, **8**(2), 1161-1168(2016).
16. Hyun, K. H., Han, S. W., Koh, W. G. and Kwon, Y., "Fabrication of Biofuel Cell Containing Enzyme Catalyst Immobilized by Layer-by-layer Method," *J. Power Sources*, **286**, 197-203(2015).
17. Chung, Y., Christwardana, M., Tannia, D. C., Kim, K. J. and Kwon, Y., "Biocatalyst Including Porous Enzyme Cluster Composite Immobilized by Two-step Crosslinking and Its Utilization as Enzymatic Biofuel Cell," *J. Power Sources*, **360**, 172-179(2017).

Authors

Sieun Jeon: Doctor's course, Department of IT-Energy Convergence (BK21 FOUR), Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk, 27469, Korea; junhd58@naver.com
Heeyeon An: Master's course, Department of IT-Energy Convergence (BK21 FOUR), Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk, 27469, Korea; dksgmldus2@naver.com
Yongjin Chung: Associate Professor, Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk, 27469, Korea; ychung@ut.ac.kr