

## 단원자 촉매 합성에서의 탄소지지체 구조 특성변화에 따른 산소환원반응 성능 연구

김정운 · 장혜진\*

충청남도 아산시 선문로 254번길 12 ㈜라피스타

(2024년 4월 30일 접수 : 2024년 8월 20일 수정 : 2024년 8월 20일 채택)

## Study on the Performance of Oxygen Reduction Reaction Based on Structural Changes of Carbon Supports in Single-Atom Catalyst Synthesis

Jungwoon Kim and Hyejin Jang\*

Lapistar Co., Ltd., 12 Sunmun-ro 254 beon-gil, Asan-si, Chungcheongnam-do, South Korea

(Received April 30, 2024 : Revised August 20, 2024 : Accepted August 20, 2024)

### 초 록

본 연구에서는, 동일상을 갖는 다공성 탄소지지체에서 상이한 구조 특성이 단원자 촉매의 형성과 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 다공성 탄소지지체의 구조 특성에 따른 철 단원자 촉매 합성의 차이를 확인하기 위해 동일한 합성법을 적용하면서 비표면적, 결정화도 및 기공부피가 다른 탄소지지체를 사용하였다. X-선 회절 분석 및 투과전자현미경 분석을 통해 각각의 탄소지지체 표면 상 단원자 촉매 형성을 확인하였다. 각 탄소지지체에 합성된 단원자 촉매의 평가를 위해 대표적 활성 반응인 산소환원반응을 모델 반응으로 지정하였으며, 성능 평가는 회전전극시험법을 통해 이루어졌다. 결과적으로 다양한 구조 특성 중 비표면적이 높은 탄소지지체에서 뛰어난 성능을 나타냈다. 특히, 가장 우수한 성능을 보인 탄소지지체는 산 전해질 환경에서 반파전압이 0.88 V로 나타났다. 이러한 결과는 탄소지지체의 구조 특성이 단원자 촉매의 성능에 큰 영향을 미치는 것을 보여주며, 향후 수소 연료전지의 성능 향상을 위한 중요한 연구 기반을 제공할 것으로 기대한다.

**Abstract :** In this study, the influence of different structural characteristics of porous carbon supports with the same phase on the formation and performance of single-atom catalysts was investigated. To confirm the differences in the synthesis of iron single-atom catalysts according to the structural characteristics of porous carbon supports, carbon supports with varying specific surface areas, crystallinity, and pore volumes were used while applying the same synthesis method. The formation of single-atom catalysts on the surface of each carbon support was confirmed through X-ray diffraction (XRD) analysis and transmission electron microscopy (TEM). The oxygen reduction reaction (ORR), a representative catalytic reaction, was selected as the model reaction to evaluate the performance of the single-atom catalysts synthesized on each carbon support, and the performance was evaluated using the rotating disk electrode (RDE) method. As a result, the carbon support with the highest specific surface area exhibited the best performance. Specifically, the most superior carbon support showed a half-wave potential of 0.88 V in an acidic electrolyte environment. These results demonstrate that the structural characteristics of carbon supports significantly affect the performance of single-atom catalysts

\*E-mail: break@lapistar.by-works.com

and are expected to provide an important research foundation for improving the performance of hydrogen fuel cells in the future.

**Keywords :** Hydrogen fuel cell, Oxygen reduction reaction, Single-atom catalysts, Non-precious metal catalyst, Electrocatalyst

## 1. 서 론

전세계적으로 이상기후와 더불어 이해할 수 없는 재해들이 발생하면서 기후위기에 대한 공감대가 형성되었으며, 기후위기를 극복하기 위해 2050년 탄소중립이라는 공동의 목표를 세움으로써 전세계가 많은 노력을 기울이고 있다. 많은 국가는 탄소 중립 달성을 위해 탄소 배출량 저감 정책을 도입하고 있으며, 재생 에너지의 사용 증가와 더불어 효율적인 에너지 소비를 위한 노력을 하고 있다. 수소 연료전지는 대표적인 친환경 에너지 변환 기술로서, 전지 구동을 통해 전력을 생산하는 과정에서 물이 생성되므로 탄소 배출량을 획기적으로 감소시킬 수 있다. 수소 연료전지의 성능은 막-전극접합체로 이루어진 양성자교환막 연료전지의 소자 구성요소에 의해 결정되며, 대표적으로 이온이 전달되는 양성자 교환막, 수소의 산화가 발생하는 산화극, 산소의 환원이 발생하는 환원극을 포함한 2개의 전극으로 이루어져 있다.<sup>1,2)</sup> 우수한 연료전지 성능 구현을 위해서는 산화극 및 환원극에서 각각 발생하는 전기화학 반쪽반응이 원활하게 발생하여야 하며, 이의 반응 촉진을 위해 전기촉매를 사용하여 반응 활성도를 극대화할 수 있다. 대표적인 전기촉매로는 백금 입자가 있으며, 여러 촉매 소재군 대비 산성 환경에서 가장 우수한 수소 산화반응 및 산소 환원반응 성능을 구현할 수 있는 것으로 알려져 있다. 현재의 상용 수소 연료전지는 백금과 같은 비용이 높은 귀금속계 촉매를 사용하여 생산되어 경제적인 측면에서 비효율적이다. 백금 수준의 성능을 보유한 비백금계 촉매의 개발은 상용 수소 연료전지의 보급을 촉진할 수 있는 중요한 과제 중 하나이다.<sup>3,4)</sup> 백금 촉매의 대체를 위해서 가장 크게 고려해야 할 요소는 촉매의 성능과 내구성이다. 촉매의 구조나 조성 등과 같은 소재 특성은 전기화학 계면에서 발생하는 주요 전기화학 반응과 더불어 다양한 부반응이 일어나는 거동에 영향을 주게 되어 전지의 성능과 수명에 직접적인 영향을 미친다. 따라서, 이러한 촉매 구조-성능 상관관계를 파악하기 위해서, 과거부터 국내외 여러 연구에서 수소 연료전지 비백금계 촉매의 신규 개발과 성능 향상을 통해 촉매의 활성,<sup>5)</sup> 선택성,<sup>6)</sup> 내구성<sup>7)</sup> 등에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있었다.

양성자 교환막 연료전지의 구동환경에서 촉매 반응

이 일어나는 계면 환경은 산성에 가까우므로, 가혹한 산성 환경에 화학적으로 안정하면서도 높은 전기화학 반응을 갖는 촉매를 선택하는 것이 필수적이다. 하지만, 대부분의 비백금계 금속종은 산성 환경하에서 이온화되는 단점으로 인해 대체할 수 있는 촉매를 탐색하는 것이 제한적이었다. 최근 연료전지 분야에서 이러한 문제를 해결하기 위해 새로운 개념의 단원자 촉매가 제시되었으며 비백금계 대체 촉매 후보 소재로 높은 관심을 받고 있다.<sup>8,9)</sup> 단원자 촉매는 단일 원자가 지지체에 분산되어 고정되어있는 형태의 촉매로 전통적인 촉매에 비해 높은 활성과 선택성을 보인다.<sup>10,11)</sup> 특히 적은 양의 금속으로도 뛰어난 활성을 나타내기 때문에 귀금속 촉매의 사용량을 줄이거나 대체하기 위한 대안으로 각광받고 있다. 또한, 원자 단위의 정밀 제어가 가능하여 활성 사이트의 위치 및 활성도를 조절할 수 있으므로 전지의 효율성과 안정성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.<sup>12,13)</sup> 그러나 단원자 촉매의 합성과 정제는 기존의 촉매에 비해 더욱 복잡하고 비용이 많이 들며, 일부 단원자 촉매는 산화나 환원과 같은 화학적 반응에 민감하여 안정성이 떨어질 수 있다는 점에서 단원자 촉매의 개발과 상용화의 문제점을 가지고 있다.<sup>14)</sup> 현재 단원자 촉매 연구는 초기 단계이며, 상용화를 위한 많은 과제가 남아 있다. 주요 문제점은 합성 과정의 복잡성, 촉매의 장기 구동 안정성, 그리고 대량 생산에 필요한 경제적 측면이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 촉매 합성 기술의 발전과 안정성 평가, 그리고 산업적 확장을 위한 적합한 생산 기술의 개발이 필요하다.<sup>15)</sup>

수소 연료전지용 단원자 촉매 합성에서 중요한 요소 중 하나는 촉매 지지체이다. 특히, 탄소재는 촉매 소재의 화학적인 안정성 및 우수한 전기전도성을 부여할 수 있는 장점을 가지므로 촉매 지지체로 널리 사용되고 있다.<sup>16)</sup> 탄소재의 종류나 상에 따라 다양한 나노 구조를 갖는 탄소지지체가 사용되어 왔으며, 구조에 따른 비표면적, 기공 구조 등의 소재 물성이 달라질 수 있으므로 적절한 탄소지지체 선택이 필수적이다. 따라서, 단원자 촉매를 구성하는 탄소지지체의 구조 변수에 따라 전기화학 반응 활성이 크게 달라질 수 있고, 해당 성능은 촉매의 활성 표면 면적, 전기전도성, 화학적 상호작용 등에 의해 영향을 받을 수 있다. 본 연구에서는, 단원자 촉매 합성과정에서 있어 동

일 상을 갖는 탄소지지체에서 구조 특성을 변화시킴에 따라 형성되는 단위자 촉매의 합성 거동 및 소재 물성 차이를 확인하고, 연료전지 환원극의 핵심반응이 되는 산소환원반응에서 탄소지지체 종류에 따른 단위자 촉매 간 성능 차이를 회전전극시험법(rotating disk electrode; RDE)을 기반으로 확인하였다. 최종적으로 탄소지지체에 대한 소재 특성-전기화학 성능 상관관계를 파악하고 성능이 극대화된 단위자 촉매를 구현할 수 있었다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

염화철 수화물(iron chloride tetrahydrate,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 타닌산(tannic acid, TA), 멜라민(melamine)은 시그마알드리치에서 구입하였으며 탄소지지체는 (주)더카본스튜디오 제품을 구입하였다. 모든 시약은 별도의 정제 과정을 거치지 않았다.

### 2.2 단위자 촉매 합성

40 mL 증류수에 탄소지지체, 타닌산, 염화철 수화물을 넣고 20분 동안 초음파 분산 후 하루 동안 마그네틱 교반을 수행한다. 원심분리기를 사용하여 입자를 세척한 후 동결건조 한다. 건조된 시료와 멜라민을 섞은 후 질소 환경에서 2 °C/분 속도로 승온하여 700 °C 2 시간 동안 열처리를 진행한다.

### 2.3 특성 분석

유도플라즈마 분광분석법(inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy; ICP-OES) : 원소 분석은 SVDV 제작사의 Agilent 5110 장비를 사용하여 수행되었다. 샘플 준비 과정에서 먼저 탄소지지체에 합성된 단위자 촉매를 전처리하여 용해하였다. 전처리는 마이크로파 고압분해 시스템인 Multiwave 7000을 사용하여 수행되었다. 65% 질산( $\text{HNO}_3$ )와 35% 염산(HCl) 혼합 용액 4.13 mL와 95% 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 2 mL를 사용하여 시료를 분해하였다. 초기 압력은 40 bar, 최대 압력은 140 bar로 설정하였고, 온도는 250 °C에서 30분 동안 유지하였다. 이후 15분 동

안 250 °C에서 추가로 처리한 후, 냉각 온도를 80 °C로 유지하였다. 전처리된 시료는 여과 후, 여과액을 적절한 부피로 희석하여 ICP-OES 분석을 위한 시료로 준비하였다.

X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석 : XRD 분석은 Bruker DE/D8 Advance 장비에서 수행되었으며 2-theta값은 15에서 75범위에서 스캔 속도 4°/분으로 측정하였다.

주사투과전자현미경(transmission electron microscopy; TEM) 이미지 분석 : 이미지 분석은 구면수차 보정을 위해 Cs probe corrector를 장착한 JEOL NEO ARM 장비에서 수행되었다.

전기화학 측정 : 촉매의 성능평가는 3전극법을 활용하여 biologic사의 SP-200 전기화학계측기로 측정하였다. 3전극법은 Glassy carbon (GC) 작업전극과 백금 상대전극, 수소 기준전극, 그리고 Pine Research Instrument의 Modulated speed rotator로 구성하여 수행하였다. 촉매 분산액은 촉매 20 mg, 에탄올 1 mL, 나피온(10 wt%) 10uL 섞은 후 초음파 분산을 5분 진행하였다. 촉매 분산액을 연마된 GC 전극(지름 5 mm)에 총 로딩량이 600  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이 되도록 도포하였다. 산소가 포화된 0.1 M  $\text{HClO}_4$  전해질 환경에서 전극을 1600 rpm으로 회전하면서 0.1 V–1.1 V 전압 범위에서 10 mV/s 스캔 속도로 LSV (linear sweep voltammograms)를 측정하였다. 측정값은 질소가스가 포화된 0.1 M  $\text{HClO}_4$  전해질 환경에서 측정된 값으로 보정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 탄소지지체의 구조 특성을 바꿈에 따라 합성되는 단위자 촉매의 활성 간의 상관관계를 확인하기 위해 동일한 합성법에서 탄소지지체만 변경하여 철 단위자 촉매를 제작하였다. 본 연구에서 사용된 탄소지지체는 백금 담지체로 사용되고 있는 제품이며 제품 카탈로그를 참고하여 선택되었다(Table 1). 특히 탄소 결정크기, BET 표면적 및 기공 부피의 특성을 고려하였다. 탄소 결정 크기는 전기전도성과 밀접한

**Table 1. Structural characteristics and electrochemical properties of carbon supports (The structural characteristics of the carbon supports were referenced from the manufacturer's catalog)**

|   | Carbon crystallite size (nm) | BET surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | ORR half wave potential (mV) |
|---|------------------------------|--|--|------------------------------|
| A | 2.2                          | 505  | 2.2                                    | 720                          |
| B | 2.4                          | 850  | 2.6                                    | 880                          |
| C | 3.5                          | 506  | 2.6                                    | 750                          |
| D | 2.5                          | 790  | 2.7                                    | 850                          |
| E | 2.6                          | 770  | 3.5                                    | 840                          |

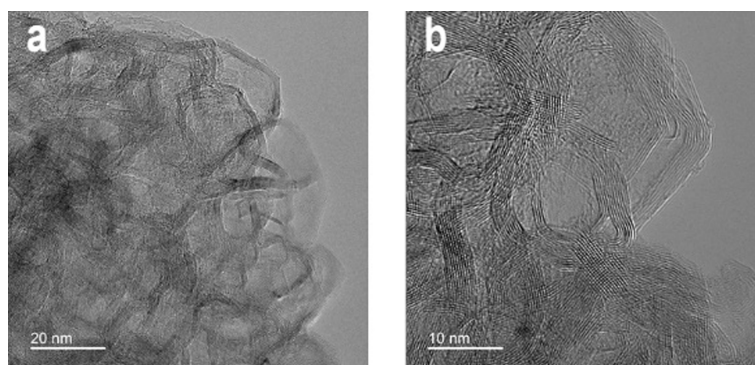


Fig. 1. Transmission electron microscopy (TEM) images of single-atom catalysts synthesized on carbon support B with (a) low and (b) high magnification.

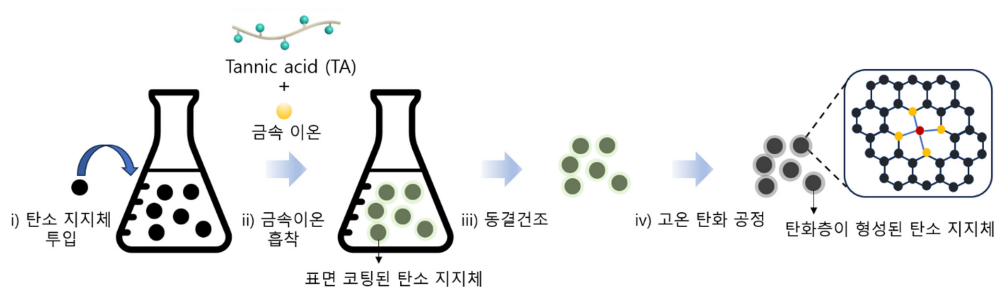


Fig. 2. Schematic procedure of single-atom catalyst synthesis.

관련이 있으며, 큰 결정 크기는 더 높은 전기전도성을 제공하여 전기 화학적 성능을 향상시킬 수 있다. 비표면적은 촉매의 활성 부위를 제공하여 산소 환원 반응 (ORR)의 성능에 큰 영향을 미친다. 그리고 기공 부피는 반응물의 확산을 용이하게 하여 전기화학적 반응 속도를 높인다. 적절한 기공 구조는 촉매의 효율성을 극대화하는 데 중요하다. 탄소지지체의 이러한 특성을 형상 분석을 통해 추가로 확인하였다. TEM 분석 결과, 활용된 탄소지지체는 고결정성 탄소재이며 메조 기공이 발달되어 있는 것으로 확인되었다(Fig. 1). 다만 형상 분석을 통해서서는 각 시료간 차이점을 명확히 확인하기는 어려웠다.

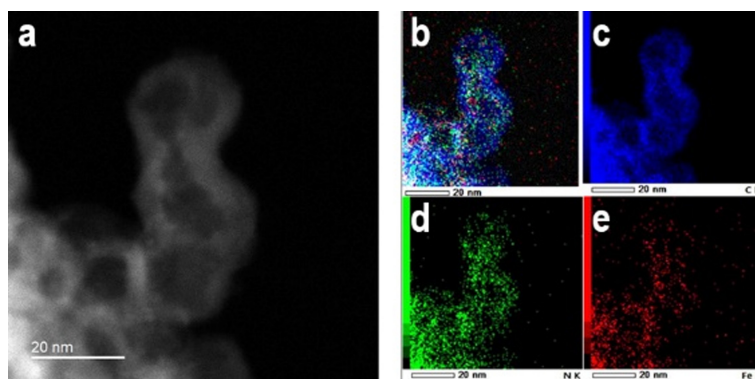
합성 과정에서는 최종 금속 함량이 3 wt%가 되도록 조절하였으며 단원자 촉매의 합성 과정은 Fig. 2과 같이 진행되었다. 먼저, 탄소지지체와 금속이온 간 양방향 흡착이 가능한 타닌산(tannic acid, TA)을 이용하여 탄소지지체에 금속이온을 흡착시킨 후 동결 건조하였다. 그 후 비활성기체 환경에서 단원자의 배위를 위한 질소원자 도입을 위해, 질소 공급원인 멜라민과 함께 700 °C에서 2 시간 동안 열처리를 진행하여 단원자 촉매를 합성하였다. 본 연구에서는, 단원자 촉매

합성 과정 중에 타닌산과 금속이온이 탄소지지체 표면에 균일하게 코팅층을 형성하여 탄소지지체를 분산시켜 주었음을 확인할 수 있었다. TEM 분석을 통해 탄소지지체 표면을 따라서 질소와 철이 분포하고 있음을 확인할 수 있었으며 이를 통해 흡착유도제가 잘 코팅되어 있음을 알 수 있다(Fig. 3). 또한, 탄소지지체를 물에 분산시켰을 때는 금방 가라앉았으나, 탄소지지체 표면에 타닌산과 금속이온을 흡착시켰을 때는 2주 동안 가라앉지 않았다. 이는 단원자 촉매의 합성 및 응용에 관한 최근 연구 결과와 일치하며, 전기화학적 응용에서 높은 효율성을 보인다.<sup>17-19)</sup>

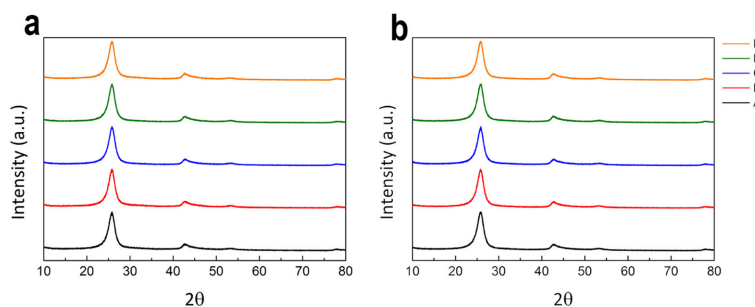
해당 단원자 합성 공정을 다른 상을 갖는 다양한 종류의 탄소 지지체에도 적용하고자 하였다. 하지만 길이가 긴 탄소나노튜브(길이 10–30  $\mu\text{m}$ )의 경우 분산이 잘되지 않아 뭉친 채로 가라앉았으며 최종적으로 금속 함량 3 wt%의 단원자 촉매를 합성하였을 때 입자가 발생하여 성능 비교군에서 제외시켰다. 그리고 타닌산 양의 최적화가 중요했다. 본 연구에서는 탄소지지체의 비표면적이 높을수록 타닌산의 양을 늘려 촉매를 합성하였으며, 적절한 양의 타닌산을 사용하여 균일한 촉매를 합성할 수 있었다. 타닌산의 양이 적은

경우 탄소지지체가 분산되지 않고 뭉쳐 있어 균일한 촉매 합성이 어려웠으며 성능 저하의 원인이 되었다. 타닌산의 양이 많은 경우에는 열처리 과정 중에 타닌산이 탄화되면서 촉매 활성점을 덮어 성능 저하를 유발시켰다.

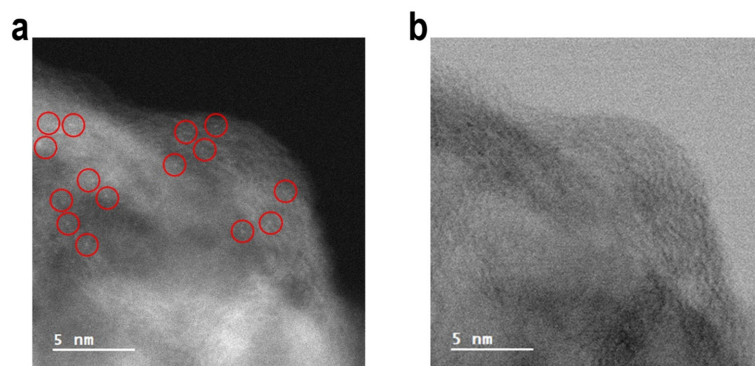
Fig. 4와 5에서 볼 수 있듯이, 촉매 합성 후 XRD와 TEM을 활용하여 단원자 촉매가 합성되었음을 확인하였다. XRD 분석 결과, 탄소지지체 표면에 단원자 촉매를 형성하기 전과 후의 XRD 결과를 비교했을 때 동일한 그래프를 얻을 수 있었다. 탄소 지지체 peak



**Fig. 3.** (a) Transmission electron microscopy (TEM) image and corresponding energy dispersive spectroscopy (EDS) elemental mapping results of single-atom catalysts synthesized on carbon support B, including (b) merged, (c) carbon, (d) nitrogen and (e) Fe signals.



**Fig. 4.** X-ray diffraction (XRD) spectra of carbon support powders before and after single-atom synthesis. (a) Spectra of carbon supports A–E before single-atom synthesis, and (b) spectra of carbon supports A–E after single-atom synthesis.



**Fig. 5.** Transmission electron microscopy (TEM) images of single-atom catalysts synthesized on carbon support B. (a) Dark field image and (b) high-resolution (HR) image. The red areas indicate the formed single-atom sites.

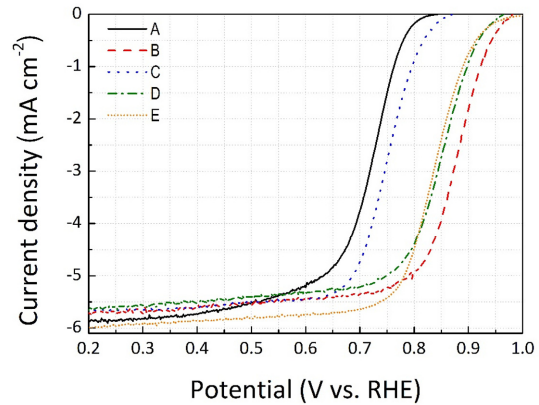
**Table 2.** Analysis results of metal content after the synthesis of single-atom catalysts on different carbon supports

|   | Fe (ppm) |
|---|----------|
| A | 31,067   |
| B | 29,685   |
| C | 31,254   |
| D | 30,310   |
| E | 29,742   |

이외에 측정되는 상이 없음을 확인하여 제작된 금속 상이 회절을 발생시킬 수 있는 사이즈의 클러스터를 형성하지 않음을 알 수 있었고, 이에 단원자 수준의 크기로 탄소 지지체 표면에 형성된 것을 확인할 수 있었다. 그리고 직관적인 TEM 이미지를 통해 금속 부분의 밝은 부분이 클러스터 형태로 뭉쳐져 있지 않고, 각각의 독립된 단원자로 형성되어 탄소 지지체 표면에 분포됨을 확인하였다. 최종 금속 함량은 유도플라즈마 분광분석법(inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy; ICP-OES)로 확인하였으며 모든 합성물이 약 3 wt%로 비슷함을 확인하였다(Table 2). 결론적으로 본 연구에서 적용한 동일 상을 갖는 탄소지지체에 대해서는 성공적으로 단원자 촉매가 형성됨을 확인할 수 있었으며, 탄소 구조에 따른 형성된 단원자의 특성을 확인하기는 어려웠다.

최종적으로, 각각의 탄소지지체 표면에 형성된 촉매의 성능은 회전전극시험법을 기반으로 산소환원반응 성능을 확인하였다(Fig. 6). 본 연구를 계획함에 있어서 탄소나노튜브 지지체 또한 비표면적과 결정성이 높고 전기전도성이 우수하므로 해당 연구의 탄소지지체 후보군으로 고려되었다. 하지만 탄소나노튜브의 낮은 분산성으로 인해 촉매 성능 평가의 신뢰성과 정확성에 큰 영향을 주었고, 실제 회전전극시험법을 수행하기 위해 촉매 잉크를 제작하는데 있어 실제적인 한계가 존재하였다. 일반적으로 촉매 잉크는 활성에 영향을 주지 않기 위해서 용매, 촉매, 이오노머 세 가지 물질로만 구성된다. 잉크의 분산성을 높이기 위해 분산제, 계면활성제와 같은 다른 물질을 넣지 않기 때문에 탄소나노튜브를 지지체로 합성된 단원자 촉매는 분산이 쉽지 않았고, 촉매 전극을 제작하였을 때 코팅 품질이 좋지 않았다. 낮은 분산성으로 인해 낮은 산소환원반응 성능을 얻게 되어, 단원자 합성 및 산소환원반응 평가 전체 과정에서 우선적으로 배제하고 분산성이 좋은 입자형 탄소지지체를 우선적으로 고려하였다.

탄소나노튜브와 비교하여, 본 연구에서 주로 사용된 입자형 탄소지지체에 합성된 단원자 촉매는 촉매 잉크의 분산성이 좋아 전극 코팅 품질이 우수했고, 성능

**Fig. 6.** Oxygen reduction reaction (ORR) performance of single-atom catalysts synthesized on various carbon supports. The measurements were conducted in an O<sub>2</sub>-saturated 0.1 M HClO<sub>4</sub> electrolyte using the LSV (linear sweep voltammetry) technique at a scan rate of 10 mV/s. (A: black solid, B: red dash, C: blue dot, D: green dash dot, E: orange short dot)

평가를 위한 전극층 제조에 있어 전극의 코팅 품질이 높아 특별한 문제가 존재하지 않았다. 성능을 비교한 탄소지지체는 총 5가지이며 Table 1에 탄소지지체의 구조 특성을 정리하였다. Fig. 6에서 5가지 종류의 탄소지지체로 합성된 단원자 촉매의 성능을 비교하였으며, 탄소지지체의 물성과 성능의 상관관계를 파악하였다. 가장 성능이 우수한 탄소지지체는 B였으며 반파전압 0.88 V로 가장 높았다. 결정성의 영향을 비교할 수 있는 A와 C, 기공 크기의 영향을 비교할 수 있는 D와 E의 반파전압의 차이보다 비표면적의 영향을 비교할 수 있는 A와 B의 반파전압 차이가 가장 컸다. 비표면적이 가장 높은 탄소지지체에서 성능이 가장 우수하였으며 결정성의 길이와 기공부피가 성능에 끼치는 영향은 비표면적에 비해 적은 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 동일 상을 갖는 탄소지지체에서 상이한 구조 특성이 단원자 촉매의 형성과 성능에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. 이를 위해 다양한 탄소지지체에 동일한 합성법을 사용하여 철 단원자 촉매를 합성하였다. 합성된 단원자 촉매는 XRD와 TEM 분석을 통해 확인되었으며, 최종 금속 함량은 일관적으로 약 3 wt%로 나타났다. 성능 평가를 위해 회전전극시험법을 수행하였고, 결과적으로 탄소지지체의 구조 특성과 성능 간의 상관관계를 파악하였다. 비표면적이 높은 탄소지지체에서 성능이 우수하였으며, 특

히 가장 성능이 우수한 B 탄소지지체는 반과전압이 0.88 V로 가장 높았다. 이는 탄소지지체의 비표면적이 성능에 큰 영향을 미치는 것을 시사한다. 또한, 결정성의 길이와 기공부피가 성능에 미치는 영향은 비표면적에 비해 적은 것으로 판단되었다. 따라서 본 연구는 탄소지지체의 구조 특성이 단위자 촉매의 합성 및 성능에 미치는 영향을 명확히 하였으며, 향후 수소 연료전지의 성능 향상을 위한 지속적인 연구에 기여할 것으로 기대된다.

### Acknowledgments

이 논문은 2023년도 정부(중소벤처기업부)의 재원으로 창업성장기술개발(소부장회계)사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No.00256921)

### References

1. C. Zhang, H. Wang, H. Yu, K. Yi, W. Zhang, X. Yuan, and G. Zeng, Single-atom catalysts for hydrogen generation: rational design, recent advances, and perspectives, *Adv. Eng. Mater.*, **12**(27), 2200875 (2022).
2. Q. Liu, Y. Li, L. Zheng, J. Shang, X. Liu, R. Yu, and J. Shui, Sequential synthesis and active-site coordination principle of precious metal single-atom catalysts for oxygen reduction reaction and PEM fuel cells, *Adv. Eng. Mater.*, **10**(20), 2000689 (2020).
3. Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, and J. Zhang, A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, **4**(9), 3167–3192 (2011).
4. H. Zhang, H. Osgood, X. Xie, Y. Shao, and G. Wu, Engineering nanostructures of PGM-free oxygen-reduction catalysts using metal-organic frameworks, *Nano Energy*, **31**, 331–350 (2017).
5. C. Xia, Y. Qiu, Y. Xia, P. Zhu, G. King, X. Zhang, Z. Wu, J. Y. Kim, D. A. Cullen, D. Zheng, P. Li, M. Shakouri, E. Heredia, P. Cui, H. N. Alshareef, Y. Hu, and H. Wang, General synthesis of single-atom catalysts with high metal loading using graphene quantum dots, *Nat. Chem.*, **13**, 887–894 (2021).
6. S. Yang, J. Kim, Y. J. Tak, A. Soon, and H. Lee, Single-atom catalyst of platinum supported on titanium nitride for selective electrochemical reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**(6), 2058–2062 (2016).
7. R. Lang, W. Xi, J.-C. Liu, Y.-T. Cui, T. Li, A. F. Lee, F. Chen, Y. Chen, L. Li, L. Li, J. Lin, S. Miao, X. Liu, A.-Q. Wang, X. Wang, J. Luo, B. Qiao, J. Li, and T. Zhang, Non defect-stabilized thermally stable single-atom catalyst, *Nat. Commun.*, **10**, 234 (2019).
8. X.-F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, and T. Zhang, Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis, *Acc. Chem. Res.*, **46**(8), 1740–1748 (2013).
9. J. Su, R. Ge, Y. Dong, F. Hao, and L. Chen, Recent progress in single-atom electrocatalysts: concept, synthesis, and applications in clean energy conversion, *J. Mater. Chem.*, **6**(29), 14025–14042 (2018).
10. Y. Mu, T. Wang, J. Zhang, C. Meng, Y. Zhang, and Z. Kou, Single-atom catalysts: advances and challenges in metal-support interactions for enhanced electrocatalysis, *Electrochem. Energy Rev.*, **5**, 145–186 (2022).
11. Y. Shang, X. Xu, B. Gao, S. Wang, and X. Duan, Single-atom catalysis in advanced oxidation processes for environmental remediation, *Chem. Soc. Rev.*, **50**(8), 5281–5322 (2021).
12. Y. Zhang, J. Yang, R. Ge, J. Zhang, J. M. Cairney, Y. Li, M. Zhu, S. Li, and W. Li, The effect of coordination environment on the activity and selectivity of single-atom catalysts, *Coord. Chem. Rev.*, **461**, 214493 (2022).
13. J. Feng, C. Ma, Y. Zhang, C. Du, Y. Chen, H. Dong, and L. Dong, Enhancing oxygen reduction and evolution reactions on multi-metal N-doped graphene catalysts through catalytic activity and selectivity tuning, *Appl. Surf. Sci.*, **651**, 159219 (2024).
14. E. F. Holby, G. Wang, and P. Zelenay, Acid stability and demetalation of PGM-free ORR electrocatalyst structures from density functional theory: a model for “single-atom catalyst” dissolution, *ACS Catal.*, **10**(24), 14527–14539 (2020).
15. C. Chen, M. Sun, F. Zhang, H. Li, M. Sun, P. Fang, T. Song, W. Chen, J. Dong, B. Rosen, P. Chen, B. Huang, and Y. Li, Adjacent Fe Site boosts electrocatalytic oxygen evolution at Co site in single-atom-catalyst through a dual-metal-site design, *Energy Environ. Sci.*, **16**(4), 1685–1696 (2023).
16. Y. Peng, B. Lu, and S. Chen, Carbon-supported single atom catalysts for electrochemical energy conversion and storage, *Adv. Mater.*, **30**(48), 1801995 (2018).
17. J. Wang, F. Xu, H. Jin, Y. Chen, and Y. Wang, Non-noble metal-based carbon composites in hydrogen evolution reaction: fundamentals to applications, *Adv. Mater.*, **29**(14), 1605838 (2017).
18. X. Zou and Y. Zhang, Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, **44**(15), 5148–5180 (2015).
19. S. Zhao, Y. Wang, J. Dong, C.-T. He, H. Yin, P. An, K. Zhao, X. Zhang, C. Gao, L. Zhang, J. Lv, J. Wang, J. Zhang, A. Khattak, N. Khan, A. Wei, J. Zhang, S. Liu, H. Zhao, Z. Tang, Ultrathin metal-organic framework nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution, *Nature Energy*, **1**(12), 16184 (2016).