Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 23, No. 4, 2020, 90-96
https://doi.org/10.5229/JKES.2020.23.4.90

Review Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

고분자 전해질 연료전지용 산소환원반응을 위한 비백금촉매의 활성에 대한 최신 연구 동향

윤호석† · 정원석†* · 최명호

한경대학교 식품생명화학공학부

(2020년 11월 17일 접수 : 2020년 11월 24일 수정 : 2020년 11월 24일 채택)

Recent advances in Studies of the Activity of Non-precious Metal Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Ho-Seok Yoon†, Won Suk Jung†*, Myeong-Ho Choe

Faculty of Food Biotechnology and Chemical Engineering, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea

(Received November 17, 2020 : Revised November 24, 2020 : Accepted November 24, 2020)

초 록

수소의 화학반응 에너지를 직접 전기 에너지로 변환하는 Polymer electolyte membrane fuel cells (PEMFCs)는 친환경 미래 운송수단 에너지원의 한 종류이다. PEMFCs의 내부에 산소 환원 반응이 매우 느리고 고가의 백금을 사용하기 때문에 이를 대체하려는 연구가 국내외에서 매우 활발히 연구되고 있다. 하지만 백금이외에 값싼 재료를 이용한 촉매의 경우 여전히 성능이 매우 상이하며 활성 향상에 대한 지표 등이 다양하다. 이에 본 총설은 non-precious metal catalyst (NPMC)의 활성 지표 등을 정리하고 최근 5년간의 자료를 요약하였다. 이를 통해 촉매 재료의 선별, 합성시 주안점, 조촉매 등을 설명하며, 촉매 활성에 대한 연구의 필요성을 상기 시킬 수 있다. 이를 통해 귀금속 촉매가 널리 사용되는 분야에 적용할 수 있는 NPMC의 연구 및 개발에 기여할 수 있을 것으로 보인다. 또한 향후 연구개발의 최종적인 목표를 기술한다.

Abstract : Polymer electrolyte membrane fuel cells, which convert the chemical reaction energy of hydrogen into electric power directly, are a type of eco-friendly power for future vehicles. Due to the sluggish oxygen reduction reaction and costly Pt catalyst in the cathode, the research related to the replacement of Pt-based catalysts has been vitally carried out. In this case, however, the performance is significantly different from each other and a variety of factors have existed. In this review paper, we rearrange and summarize relevant papers published within 5 years approximately. The selection of precursors, synthesis method, and co-catalyst are represented as a core factor, while the necessity of research for the further enhancement of activity may be raised. It can be anticipated to contribute to the replacement of precious metal catalysts in the various fields of study. The final objective of the future research is depicted in detail.

Keywords : Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Oxygen Reduction Reaction, Non-Precious Metal Catalysts, Activity

†The author contributed equally to this paper.
*E-mail: jungw@hknu.ac.kr

1. 서 론

연료전지는 화학반응 에너지를 직접 전기에너지로 변환하기 때문에 고효율 운전이 가능하며, 생성물로 오직 물만 배출되기 때문에 환경오염을 줄일 수 있다.[1] 이러한 이유로 분산형, 수송용 친환경 에너지로 각광을 받고 있다.[2-4] 연료전지 중 고분자 전해질막 연료전지(PEMFCs, Polymer electrolyte membrane fuel cells)는 빠른 시동과 비교적 저온(100°C 이하)에서 운전한다.[5] 이러한 이점으로 활용해 자동차, 드론 등의 분야에 응용이 가능하기 때문에 가장 주목받고 있다.[6-8] PEMFCs의 cathode에서 산소가 환원되는 속도는 anode에서 수소가 산화되는 속도에 비해 매우 느리기 때문에 산소환원반응(ORR, Oxygen reduction reaction) 촉매의 성능을 향상시키는 것이 PEMFCs의 전반적인 성능을 향상시키는 것과 동일한 효과를 기대할 수 있다.[9,10] 현재 단일 원소로는 백금 촉매가 ORR에서 가장 빠른 반응속도를 보이는 것으로 알려져 있다. 하지만 백금 촉매는 한정된 매장량, 고가, sintering 현상, 입자 크기 증가, 낮은 안정성 등의 지속가능성 문제로 인해 상용화에 큰 걸림돌을 안고 있다.[11] 백금의 희소성으로 인해 백금의 가격이 비싸다. 이는 대량 생산 시 촉매의 가격이 연료전지 시스템의 약 40%를 차지하기 때문에 상용화에 큰 걸림돌로 평가된다.[12,13] 또한 운전으로 인한 백금 입자의 sintering 현상과 입자 크기 증가는 촉매 활성을 낮춰 안정적인 연료전지 성능을 저해한다. 이와 같은 단점을 극복하기 위해, 저가의 재료를 사용하여 안정성을 확보하는 것이 상용 연료전지 시스템 개발에서 매우 중요하다. 현재 촉매 개발 전략은 2 가지 방향으로 이해할 수 있다. 첫 번째는 백금의 양을 현저히 낮추고 활성을 극대화하는 전략이고, 두 번째 전략은 귀금속 촉매를 사용하지 않으며 성능을 향상시키는 비 귀금속 촉매(NPMC, non-precious metal catalyst) 개발이다.[14] NPMC는 값비싼 귀금속을 배제하고 질소와 전이금속간의 상호작용을 개선하여 ORR 성능을 향상시킨다. 이를 이용하여 고가의 백금 기반 촉매를 대체할 유망한 촉매로 주목 받고 있다.[15,16] 본 논문에서는 최근 진행 중인 NPMC의 활성 향상 전략을 소개하고 최근 연구 동향을 살펴본다.

2. 본 론

ORR에 대한 NPMC의 활성 근원에 대한 이유는 아직 명확하게 드러나지 않았다. NPMC 제조법과 구성 원소들이 매우 다양하여 명확한 활성 근원을 발견하기는 쉽지 않다. 연구자들 사이에서 대체로 동의하는 요인들에 대해 나누어 최근 연구 동향과 그 결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

2.1. 표면 개질

촉매 반응은 촉매의 표면에서 일어난다. 표면에 분포된 활성점에서 일어나기 때문에 촉매의 표면 개질은 촉매 활성과 직접적인 연관성을 가지고 있다. 대표적 NPMC인 Fe-N-C 촉매는 Pt/C 와는 다르게 3가지 원소로 이루어져 있어 활성 부위에 관해 두 가지 다른 의견이 있다. 첫 번째는 Fe-N_x가 활성에 중요한 영향을 미치며 고온 상태에서 Fe과 N원소의 결합으로 형성된다는 의견이다.[17,18] 두 번째는 열분해과정에서 N에 의해 C입자의 표면이 개질되면서 N-doped C(NC) 구조가 활성을 띄게 되며 Fe은 NC구조의 형성을 촉진시키는 역할을 한다는 의견이다.[19,20] 여전히 두 의견에 대한 논의는 계속되고 있다. 최근 Fe/N/C촉매에 관한 다양한 연구가 진행되어 왔으며 그 중 활성점 개선과 관련하여 ORR활성을 향상시킨 몇 가지 연구들은 다음과 같다. Liu 그룹은 Ferric chloride, 6-Chloropyridazin-3-amine, carbon black을 이용해 직접 열분해법에 의해 다공성 탄소 지지체 기반의 Fe-N-C ORR촉매를 제조하였다.[21] 열분해 온도를 변화시켜 비교 한 결과, 높은 열분해 온도가 ORR 활성에 영향을 미치는 것을 알아내었다. 열분해 온도가 높을수록 높은 흑연화도를 보였으며 높은 흑연화도는 탄소재료의 높은 전기전도성을 의미한다. Raman 분광법, 열중량분석법, 엑스선광전자분광법을 이용하여 열분해 온도가 높을수록 촉매의 Fe-N_x 활성점을 형성하는데 유리하지만 800°C 이상의 열분해 온도에서는 Fe-N_x결합이 끊어진다는 것을 알 수 있었다.[21] 전기화학적 특성 측정 결과 800°C에서 합성한 촉매(Fe-N-C-800)가 가장 높은 ORR활성을 보였다 (Table 1). 여러 가지 조건을 달리한 실험을 통하여 Liu 그룹은 질소와 철의 배위결합이 높은 ORR 활성의 촉매를 만드는 주요 요건이라고 주장했다.[21] 표면개질에 의해 활성점 밀도를 증가시켜 사용 촉매의 양 대비 높은 ORR 활성을 유도한 연구사례도 있다. Wu 그룹은 salt templating ($ZnCl_2$)과 hard templating (colloidal silica)을 연결한 새로운 전략을 이용하여 높은 활성점 밀도와 3D 망상 구조를 가진 Fe/N/C촉매를 제조하였다.[22] 이 연구에서는 최대 90 nm 정도의 silica spheres 표면 위에 전구체 o-phenylenediamine

Table 1. Measured data of Fe/N/C samples in 0.1 M KOH

Catalyst	Loading ($mg \cdot cm^{-2}$)	E_{onset} (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	J_L ($mA \cdot cm^{-2}$)	SSA ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume ($cm^3 g^{-1}$)	Ref.
Pt/C (20 wt.%) [a]	0.1	0.955	-	5.23	-	-	[21]
Fe-N-C-800 [a]	0.1	0.965	-	5.57	775.51	-	[21]
Po-FePhen-C-800 [b]	0.4	0.95	0.84	5.8	-	-	[23]
Pt/C (20 wt.%) [c]	0.02	1	0.9	-	-	-	[28]
Fe_{NPS}@PANI/rGO [c]	0.4	1.061	0.942	-	661	0.78	[28]
Fe_{NPS}/rGO [c]	0.4	0.99	0.89	-	374	0.31	[28]
PANI/rGO [c]	0.4	0.97	0.84	-	-	-	[28]
Fe-MnOx/N-KB [d]	0.3057	0.91	0.78	5.8	753.6	-	[29]
Pt/C (20 wt.%) [d]	0.4	0.994	0.854	6.9	-	-	[30]
Fe3O4@FeNC [d]	0.4	1.007	0.890	8.5	1873	2.25	[30]
Marcro-FeNC [d]	0.4	-	0.808	4.5	415	0.95	[30]
Micro-FeNC [d]	0.4	-	0.878	8.0	1023	1.3	[30]
Pt/C (20 wt.%) [d]	0.2041	-	0.831	6.3	-	-	[31]
Fe-N_1/N_2-C-A [d]	0.2041	-	0.916	6.3	366.8	2.36	[31]
Fe-N_1/N_2-C [d]	0.2041	-	0.886	6.3	223.2	1.08	[31]
Fe-N_1-C-A [d]	0.2041	-	0.780	6.3	179.0	0.5	[31]
Fe-N_2-C-A [d]	0.2041	-	0.850	6.3	428.2	2.11	[31]
Pt/C (20 wt.%) [d]	0.24	0.979	0.830	5.52	-	-	[32]
Fe-N-C [d]	0.24	0.971	0.844	5.68	584.6	1.814	[32]
Fe-N_m-C [d]	0.24	0.943	0.816	-	466.8	1.206	[32]
Fe-N_p-C [d]	0.24	0.877	0.738	-	520.2	1.029	[32]

[a] scan rate: 10 mV s^{-1}, range: 0 ~ 1.15 V, rotation rate: 1600 rpm
[b] scan rate: 5 mV s^{-1}, range: 0 ~ 1.2 V, rotation rate: 1600 rpm
[c] scan rate: 5 mV s^{-1}, range: 0.2 ~ 1.2 V, rotation rate: 900 rpm
[d] scan rate: 10 mV s^{-1}, range: 0.2 ~ 1.2 V, rotation rate: 1600 rpm

(oPD)를 혼합염($ZnCl_2$/$FeCl_3$) 속에서 중합시킨 후 800ºC의 N_2 분위기에서 연속적인 열분해 과정을 통해 촉매를 제조하였다. 열처리 과정에서 상대적으로 낮은 녹는점과 끓는점을 가진 $ZnCl_2$ 는 촉매에서 제거되며, 제거된 부분에 많은 활성점을 포함하는 micropores와 mesopores가 생성 된다. 또한 0.5 M HCl (5% HF)용액으로 처리하여 불활성 철과 silica spheres가 제거되고 남은 자리에 서로 연결된 3D macroporous 망상 구조가 형성된다. 이는 ORR 과정에서 산소가 전달되기에 유리한 구조이다. 특히 환원극에 0.5 $mg \cdot cm^{-2}$ 의 촉매량을 사용한 막전극접합체 테스트에서 480 $mW \cdot cm^{-2}$ 전력밀도를 나타내어 Pt을 사용했을 때와 유사한 성능을 보였다. 이를 근거로 저자들은 활성점 밀도가 높아졌다고 주장하였다.[22)]

Liu[23)] 그룹은 조금 다른 전략으로 Fe/N/C 촉매를 제조하였다. M-N-C 촉매는 고온 소성되는 과정에서 부분적으로 또는 완전히 분해된 후에 질소가 풍부한 활성부위가 재생성 된다는 점을 고려하여 M-N-C 촉매 제조 시 열안정성을 높인 M-N_x구조를 먼저 만든 후 촉매를 제조하는 방법을 고안했다. 이 방식은 Fe(II) 와 1,10-phenanthroline (Phen)을 1:2의 몰비로 혼합한 후, 활성화 보조제(potassium oxalate)와 nanocarbon black을 첨가한다. 이렇게 제조된 혼합물을 소성 시키면 고온 열분해 과정에서 분해되고 합성되며 Fe-Phen구조를 만들고 Fe-Phen이 nanocarbon black의 표면에 고르게 분산된다. Fe-Phen구조의 분자단위 합성 효과는 열 안정성을 증가시킬 뿐 아니라 활성점을 증가시키기 용이하고 최종적으로 완성된 촉매의 질소 담지 효율이 증가된다. 특히 고함량의 Pyridinic-N을 형성하기 위해 $K_2C_2O_4$를 사용했다. 열분해 과정에서 $K_2C_2O_4$에 의해 초기 흑연구조가 부분적으로 파괴되며 고함량의 질소 도핑을 유도하여 최종 탄소 구조는 높은 구조적 불규칙성을 보인다. nanocarbon지지체를 사용하여 Fe-Phen의 분산도를 높였다. 이를 통해 반응물이 활성점에 쉽게 접근할 수 있어 ORR 활성을 향상시켰다(Table 1).

Fe-N-C 촉매 제조 시 π전자가 이동 할 수 있는 carbon matrix를 사용하면 금속 리간드를 형성시켜 Fe 활성점의 전자밀도를 증가시킬 수 있다.[24] 이를 통해, 활성점에 산소분자들이 효과적으로 흡착하여 촉매의 ORR활성의 향상을 기대할 수 있다.[25] 이와 같은 전략은 Metal organic frameworks (MOFs) 촉매에서 찾아 볼 수 있다.[26] Luo 그룹은 MIL-101(Fe)을 전구체로 사용하여 다른 온도에서 열분해(600, 650, 700°C) 하여 Fe-N-C촉매를 제조하였다. MOFs를 사용하지 않은 촉매의 제조 온도별 ORR활성을 보면 800°C 까지는 ORR활성이 계속 증가하며 그 이상의 온도에서는 활성이 감소하는 것을 볼 수 있다.[27] 그러나 MOFs를 사용한 이 촉매는 FeNC-650이 가장 높은 ORR활성을 보였다. 이는 MOFs를 이용하면 좀 더 낮은 온도에서 높은 ORR성능의 촉매의 합성이 가능한 것을 확인하였다.[26] 최근 많은 MOFs기반의 ORR 촉매들은 높은 Fe함량의 혼합물을 열분해하여 제조한다. 열분해 공정으로 인해 다량의 금속 활성 물질들이 응집되기 쉽고 산처리 공정을 추가하여 불활성 금속 물질을 제거하는 것이 일반적이다. Ahmed 그룹은 MOFs를 이용하며 열분해를 사용하지 않고 함침법을 사용하였다. reduced graphene oxide를 지지체로 Fe nanoparticles와 Poly-aniline (PANI)을 조합해 간단한 금속리간드를 형성하고 이를 MOF로 이용하여 촉매를 제조하였다.[28] 이와 같이 제조된 촉매의 전기화학적 성능은 상용 Pt/C보다 높은 촉매 활성을 나타냄을 알 수 있다. 제조된 FeNPS@PANI/rGO는 좋은 활성을 가진 풍부한 활성 부위가 발견되었고 높은 내구성에 저렴한 재료, 간단한 제조과정으로 인하여 제조비용도 많이 절약 되었다.[28] 활성부위를 개선하기 위한 연구들을 정리해 보면 적절한 제조 방법을 통해 질소와 탄소의 ORR활성에 유리한 결합을 유도하고, 분산도를 높여 활성부위 밀도를 증가시키며 활성부위의 전자밀도를 높여 원활한 산소흡착 유도 등의 연구가 진행되었다.

2.2 비표면적 증가를 위한 연구

높은 비표면적(Specific surface area, SSA)을 갖는 촉매를 제조하여 다량의 활성점을 제공하여 더 많은 산소 분자를 흡착 및 반응을 일으켜 ORR 활성을 증가 시킬 수 있다. 높은 비표면적을 갖는 카본 지지체를 사용하거나 template을 이용하는 방법으로 높은 비표면적의 촉매를 제조한다. Li 그룹은 높은 비표면적을 갖는 Ketjenblack을 이용하여 Mn^{3+} 와 Fe를 co-doping한 촉매를 제조하였다.[29] Ketjenblak은 EC-600JD를 사용하였으며 그 비표면적은 1270 m^2g^{-1} 이다. 제조한 촉매의 비표면적은 BET를 통해 측정하였으며 753.6 m^2g^{-1}로 높은 비표면적을 나타냈다. Hu 그룹은 단원자 Fe_3O_4를 이용한 Fe-N-C 촉매를 제조하였다. 질소전구체로 Polyacrylonitrile (PAN)을 사용하여 고온에서 열분해 반응을 거쳐 제조하였다. $ZnCl_2$와 SiO_2 template을 이용하여 계층적 다공성 구조를 가진다. template은 열분해와 산 처리 과정을 거치며 제거되며 남아있는 재료들은 template의 형상적 성질에 따라 기공 구조를 형성하게 된다. 연구진은 SiO_2 template이 공기 극에서 산소 분자 전달을 원활하게 하는 macropores를 생성하고 $ZnCl_2$ template은 많은 양의 활성점을 담지하기 위한 micropores를 생성한다고 주장하였다.[30] Huang 그룹은 ammonium bicarbonate를 gas foaming agent로 이용하였으며 멜라민과 dicyandiamide (DCDA)를 질소 전구체로 사용해 Fe-N_1/N_2-C-A를 제조하였다.[31] 여기서 gas foaming agent인 ammonium bicarbonate는 제조 과정에서 촉매 내에서 발포하여 기포가 생성된 자리에 기공을 형성하며 다공성 구조를 유도한다.[31] 일반적으로 MOFs는 표면 개질에 의해 촉매 활성을 높일 뿐만 아니라 높은 비표면적을 나타내는 특징을 보여준다. 이러한 장점들로 인해 ORR 촉매로 관심을 모으고 있다. Zhang 그룹은 2-aminoterephthalic acid, $FeCl_3{\cdot}6H_2O$, polydopamine (PDA) 를 섞은 후 autoclave에서 반응시켜 NH_2-MIL-101@PDA를 합성하였다.[32] 그 후 NH_2-MIL-101@PDA에 멜라민을 1:10의 질량 비율로 섞어 소성하여 Fe-N-C를 제조하였다. PDA만 사용하여 제조한 촉매와 멜라민만 사용한 촉매보다 두 가지를 함께 사용했을 때 가장 높은 Fe-N_x 함량, 질소량, 계층적 다공성구조, 높은 비표면적, 및 뒤틀린 구조를 나타내어 전기화학 테스트에서 산과 염기성 전해질에서 높은 ORR 활성을 보였다(Table 2).[32] 비표면적 증가에 관한 연구들을 정리해보면 높은 비표면적을 가진 탄소 지지체를 사용하거나 template을 이용하여 다공성 구조를 만들고 MOFs를 이용하여 MOFs가 가지는 장점을 최대한 활용하는 방법들이 있다.

2.3. ORR활성 향상을 위한 그 밖의 연구

산성 전해질의 경우, 환원극에서는 식1과 같은 반응이 일어난다. 하지만 식2에 의해 환원 반응이 일어나기도 한다. 이 때 부가반응으로 인해 H_2O_2가 생성되며 식1에 비해 낮은 효율 및 반응속도를 보인다. 특히 Fe이온과 반응하여 Fenton's regent라

Table 2. Measured data of Fe/N/C samples in acidic media

Catalyst	Loading ($mg \cdot cm^{-2}$)	E_{onset} (V vs RHE)	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	J_L ($mA \cdot cm^{-2}$)	SSA ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume ($cm^3 g^{-1}$)	Ref.
Fe-N-C-800 [a]	0.1	0.864	-	5.57	775.51		[21]
Pt/C (20 wt.%) [a]	0.025	-	0.825	-	-	-	[22]
Fe/N/C-SiO_2 -$ZnCl_2$ [a]	0.5	-	0.785	-	1538.4	-	[22]
Fe/N/C-$ZnCl_2$ [a]	0.5	-	0.727	-	1437.0	-	[22]
Fe/N/C-SiO_2 -$ZnCl_2$ [a]	0.5	-	0.785	-	1538.4	-	[22]
Fe/N/C-$ZnCl_2$ [a]	0.5	-	0.727	-	1437.0	-	[22]
Pt/C (20 wt.%) [b]	0.24	0.952	0.822	5.52	-	-	[32]
Fe-N-C [b]	0.24	0.812	0.657	5.68	584.6	1.814	[32]
Pt/C [c]	0.5	0.93	0.83	-	-	-	[35]
Fe/N/C [c]	4	0.88	0.78	-	682	0.9	[35]
2.5% CeF_3-Fe/N/C [c]	4	0.87	0.77	-	-	-	[35]
5% CeF_3-Fe/N/C [c]	4	0.88	0.78	-	687	1.3	[35]
7.5% CeF_3-Fe/N/C [c]	4	0.87	0.76	-	-	-	[35]
10% CeF_3-Fe/N/C [c]	4	0.87	0.74	-	-	-	[35]

[a] scan rate: 10 mV s^{-1}, range: 0 ~ 1.2 V, rotation rate: 1600 rpm (0.1 M $HClO_4$)
[b] scan rate: 10 mV s^{-1}, range: 0.2 ~ 1.2 V, rotation rate: 1600 rpm (0.5 M H_2SO_4)
[c] scan rate: 5 mV s^{-1}, range: 0.2 ~ 1.1 V, rotation rate: 1600 rpm (0.5 M H_2SO_4)

불리는 강력한 산화제를 형성하게 되어 Fe/N/C 촉매를 부식시킨다. 이로 인해 H_2O_2는 촉매의 demetalation등의 원인이 된다.

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (1)$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \quad (2)$$

이와 같이 식2에 의한 환원반응을 피하기 위해 Wei 그룹은 CeO_2를 이용하여 H_2O_2를 제거 하는 방법을 소개했다.[33] 이전 연구에서[34] 개발한 Poly (p-phenylenediamine) 을 질소 전구체로 한 PpPD-Fe-ZnO에 CeO_2를 첨가하여 H_2O_2를 효과적으로 제거하기 위한 조촉매를 합성하였다. CeO_2의 두 가지 redox couple은 높은 산소 유동성과 산소 저장 용량, H_2O_2에 대한 효과적인 흡착 및 자유 라디칼 처리 등의 성질을 갖는다고 알려져 있다.[35] CeO_2의 특성을 이용해 활성 및 내구성을 향상시킬 수 있었다.

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (3)$$

$$2CeO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Ce_2O_3 + H_2O \quad (4)$$

$$Ce_2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2CeO_2 + H_2O \quad (5)$$

CeO_2에 의한 H_2O_2제거 반응은 식4와 5에 나타내었다. CeO_2는 2전자 반응에 의해 생성된 H_2O_2와 H^+이온을 식4와 식5에 의해 각각 H_2O로 변환시킨다. 이처럼 빠르게 H_2O_2를 제거함으로써 느린 반응속도로 인한 활성화 손실을 줄일 수 있기 때문에 ORR 활성 향상을 돕는다.[34] Yin 그룹은 Ce^{3+}/Ce^{4+}를 포함하는 CeO_2 nanoparticle을 Fe/N/C촉매에 첨가한 후 Fluoride agent를 이용하여 CeF_3로 바꾸어 산성 환경에서 구조적으로 안정한 CeF_3-Fe/N/C hybrid 촉매를 제조하였다.[35] CeF_3를 첨가하지 않은 Fe/N/C와 비교했을 때 CeF_3-Fe/N/C 촉매의 전자전달수는 3.48에서 3.92로 상승하여 4전자 전달 반응을 유도할 수 있음을 보였다.

3. 결 론

본 논문에서는 주로 최근 3년 이내에 보고된 ORR NPMC 관련 논문을 요약하여 분석하였다. PEMFCs의 상용화와 연계되어 가장 큰 걸림돌은 촉매의 가격적 측면이다. 대량생산이 시작되면 연료전지 시스템 비용 중 50% 가까이 Pt 촉매가 차지하고 있다. 이를 해소하기 위해 저렴한 재료를 사용한 고성능 ORR 촉매 연구 개발은 필수적이다. 이를 위해 NPMC의 연구개발 중요성은 점차 커지고 있다. NPMC 촉매의 표면 개질과 비표면적 향

상 등의 전략을 통해 촉매의 전자적 구조 변화와 활성점 수 증가, 부반응 억제를 이루었다. 현재 많은 연구가 활성점의 근원에 초점을 두고 있지만 여전히 명확한 이해는 부족한 상태이다. 하지만 본 논문에서 소개한 전략들은 ORR에 매우 효과적인 접근법이며, 산소 분자와의 흡착과 탈착이 적절하게 조절되고 있음을 알 수 있다. Pt 계열 촉매와 달리 NPMC는 촉매 활성과 내구성 이외에 선택도 역시 매우 중요하다. 피독 및 열화에 치명적인 H_2O_2가 생성될 가능성이 높다. 이와 관련하여 활성을 높이기 위해 CeO_2 촉매를 추가로 사용하는 전략을 소개하였다. H_2O_2 생성으로 인해 활성이 낮게 나타날 수 있으며 장기적으로 촉매 및 고분자막의 내구성에 심각한 문제를 가져올 수 있다. CeO_2 촉매가 H_2O_2를 효과적으로 제거해 주어 효율적인 4전자 반응을 유도하여 반응속도를 높였음을 잘 보여줬다. 앞으로 실용적인 ORR 촉매로 NPMC가 쓰일 수 있기 위해서는 활성점의 근원 및 전구체, 조절 공정 등의 개발이 필요할 것으로 보이며, load cycling 실험과 더불어 startup/shut-down 조건에서의 내구성에 대한 연구 등이 심도 있게 이뤄져야할 것 이다. 이러한 측면에서 본 논문이 ORR에 유망한 실용적 NPMC 개발에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한경대학교 2019년도 학술연구조성비의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. H.-S. Park, S.-B. Han, D.-H. Kwak, J.-H. Han, and K.-W. Park, ‘Fe nanoparticles encapsulated in doped graphitic shells as high-performance and stable catalysts for oxygen reduction reaction in an acid medium’, *J. Catal.*, **370,** 130 (2019).
2. Z. Li, X. Liang, Q. Gao, H. Zhang, H. Xiao, P. Xu, T. Zhang, and Z. Liu, ‘Fe, N co-doped carbonaceous hollow spheres with self-grown carbon nanotubes as a high performance binary electrocatalyst’, *Carbon*, **154**, 466 (2019).
3. R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.-S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, and N. Iwashita, ‘Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation’, *Chem. Rev.*, **107**, 3904 (2007).
4. Z. Xiao, Y. Wu, S. Cao, W. Yan, B. Chen, T. Xing, Zhi Li, X. Lu, Y. Chen, K. Wang, and J. Jiang, ‘An active site pre-anchoring and post-exposure strategy in Fe(CN)64-@PPy derived Fe/S/N-doped carbon electrocatalyst for high performance oxygen reduction reaction and zinc-air batteries’, *Chem. Eng. J.*, **127395** (2020).
5. M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, and J.-P. Dodelet, ‘Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells’. *Science*, **324**, 71 (2009).
6. R. Othman, A. L. Dicks, and Z. Zhu, 'Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode’, *Int. J. Hydrogen Energy.*, **37**, 357 (2012).
7. Y. Shao, G. Yin, and Y. Gao, ‘Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell’, *J. Power Sources*, **171**, 558 (2007).
8. L. Yang, J. Shui, L. Du and Y. Shao, J. Liu, L. Dai, and Z. Hu, ‘Carbon-Based Metal-Free ORR Electrocatalysts for Fuel Cells: Past, Present, and Future’, *Adv. Mater.*, **31**, 1804799 (2019).
9. W. Wang, Q. Jia, S. Mukerjee, and S. Chen, ‘Recent Insights into the Oxygen-Reduction Electrocatalysis of Fe/N/C Materials’, *ACS Catal.*, **9**, 10126 (2019).
10. Z. Tu, and C. Wang, ‘Boosting the oxygen reduction reaction of a nonprecious metal Fe-N_x/C electrocatalyst by integrating tube-terminated edges into the basal plane of Fe- and N-codoped carbon bubbles’, *J. Alloys Compd.*, **843**, 155809 (2020).
11. Y Nie, L Li, and Z Wei, ‘Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction’. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 2168 (2015).
12. C. Galeano, J. C. Meier, M. Soorholtz, H. Bongard, C. Baldizzone, K. J. J. Mayrhofer, and F. Schüth, ‘Nitrogen-Doped Hollow Carbon Spheres as a Support for PlatinumBased Electrocatalysts’, *ACS Catal.*, **4**, 3856 (2014).
13. A.-L.. Wang, C. Zhang, W. Zhou, Y.-X. Tong, and G.-R. Li, AIChE J., ‘PtCu alloy nanotube arrays supported on carbon fiber cloth as flexible anodes for direct methanol fuel cell', *AlChE journal*, **62**, 975 (2016).
14. A. Morozan, B. Jousselme, and S. Palacin, ‘Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes’, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1238 (2011).
15. A. A. Gewirth, J. A. Varnell, and A. M. DiAscro, ‘Nonprecious metal catalysts for oxygen reduction in heterogeneous aqueous systems’, *Chem. Rev.*, **118**, 2313 (2018).
16. X. Zhang, Y. B. Mollamahale, D. Lyu, L.. Liang, F. Yu, M. Qing, Y. Du, X. Zhang, Z.. Q. Tian, and P. K. Shen, ‘Molecular-level design of Fe-N-C catalysts derived from Fe-dual pyridine coordination complexes for highly efficient oxygen reduction’, *J. Catal.*, **372**, 245 (2019).

17. J.-W. Park, H.-J. Lee, Y.-E. Bae, K.-C. Park, H. Ji, N.-C. Jeong, M.-H. Lee, O.-J. Kwon, and C.-Y. Lee, 'Dual-Functional Electrocatalyst Derived from Iron-Porphyrin-Encapsulated Metal–Organic Frameworks', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 28758 (2017).
18. T. Feng, W. Liao, Z. Li, L. Sun, D. Shi, C. Guo, Y. Huang, Y. Wang, J. Cheng, Y. Li, and Q. Diao, 'Heavily graphitic-nitrogen self-doped high-porosity carbon for the electrocatalysis of oxygen reduction reaction'. *Nanoscale Res. lett.*, **12**, 1 (2017).
19. M. Sun, X. Wu, C. Liu, Z. Xie, X. Deng, W. Zhang, Q. Huang, and B. Huang, 'The in situ grown of activated Fe-NC nanofibers derived from polypyrrole on carbon paper and its electro-catalytic activity for oxygen reduction reaction', *J. Solid State Electrochem*, **22**, 1217 (2018).
20. J. Li, S. Chen, W. Li, R. Wu, S. Ibraheem, J. Li, W. Ding, L. Li, and Z. Wei, 'eutectic salt-assisted semi-closed pyrolysis route to fabricate high-density active-site hierarchically porous Fe/N/C catalysts for the oxygen reduction reaction', *J. Mater. Chem. A*, **6**, 15504 (2018).
21. B. Liu, B. Huang, C. Lin, J. Ye, and L. Ouyang, 'Porous carbon supported Fe-N-C composite as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline and acidic media', *Appl. Surf. Sci*., **411**, 487 (2017).
22. R. Wu, Y. Song, X. Huang, S. Chen, S. Ibraheem, J. Deng, J. Li, X. Qi, and Z. Wei, 'High-density active sites porous Fe/N/C electrocatalyst boosting the performance of proton exchange membrane fuel cells', *J. Power Sources*, **401**, 287 (2018).
23. Q. Liu, C. Guo, L. Sun, R. Zhou, Y. Liu, W. Sun, S. Xiang, Y. Li, Y. Si, and Z.. Luo, 'High active-site availability on Fe–N–C oxygen reduction electrocatalysts derived from iron(II) complexes of phenanthroline with a $K_2C_2O_4$ promoter', *J. Alloys Compd*., **809**, 151822 (2019).
24. C. Zúñiga, C. Candia-Onfray, R. Venegas, K. Muñoz, J. Urra, M. Sánchez-Arenillas, J. F. Marco, J. H. Zagal, and F. J. Recio, 'Elucidating the mechanism of the oxygen reduction reaction for pyrolyzed Fe-N-C catalysts in basic media', *Electrochem Commun*, **102**, 78 (2019).
25. N. Ramaswamy, U. Tylus, Q. Jia, and S. Mukerjee, 'Activity descriptor identification for oxygen reduction on nonprecious electrocatalysts: linking surface science to coordination chemistry', *J. Am. Chem. Soc*., **135**, 15443 (2013).
26. Y. Luo, J. Zhang, Y. Chen, Z. Li, J. Chen, G. Wang, and R. Wang, 'MOF-derived porous carbon supported iron-based catalysts with optimized active sites towards oxygen reduction reaction', *J. Electroanal Chem*., **847**, 113191 (2019).
27. X. Li, G. Liu, and B. N. Popov, 'Activity and stability of non-precious metal catalysts for oxygen reduction in acid and alkaline electrolytes', *J. Power Sources*, **195**, 6373 (2010).
28. M. S. Ahmed, H. Begum, and Y.-B. Kim, 'Iron nanoparticles implanted metal-organic-frameworks based Fe–N–C catalysts for high-performance oxygen reduction reaction', *J. Power Sources*, **451**, 227733 (2020).
29. F. Li, Z. Chen, P, Shi, P. Tan, G. Li, and Y. Liu, 'Facile preparation of trace-iron doped manganese oxide/N-doped ketjenblack carbon composite for efficient ORR electrocatalyst', *J Taiwan Inst Chem Eng*, **100**, 230 (2019).
30. S. Hu, W. Ni, D. Yang, C. Ma, J. Zhang, J. Duan, Y. Gao, and S. Zhang, 'Fe_3O_4 nanoparticles encapsulated in single-atom Fe–N–C towards efficient oxygen reduction reaction: Effect of the micro and macro pores', *Carbon*, **162**, 245 (2020).
31. Y. Huang, W. Liu, S. Kan, P. Liu, R. Hao, H. Hu, J. Zhang, H. Liu, M. Liu, and K. Liu, 'Tuning morphology and structure of Fe–N–C catalyst for ultra-high oxygen reduction reaction activity', *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 6380 (2020).
32. X. Zhang, X. Huang, W. Hu, and Y. Huang, 'A metal-organic framework-derived Fe–N–C electrocatalyst with highly dispersed Fe–Nx towards oxygen reduction reaction', *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 27379 (2019).
33. H. Wei, X. Su, J. Liu, J. Tian, Z. Wang, K. Sun, Z. Rui, W. Yang, and Z. Zou, 'A CeO_2 modified phenylenediamine-based Fe/N/C with enhanced durability/stability as non-precious metal catalyst for oxygen reduction reaction', *Electrochem commun*, **88**, 19 (2018).
34. H. Xu, and X. Hou, 'Synergistic effect of CeO_2 modified Pt/C electrocatalysts on the performance of PEM fuel cells', *Int. J. Hydrogen Energy*, **32,** 4397 (2007).
35. X. Yin, W. Utetiwabo, S. Sun, Y. Lian, R. Chen, W. Yang, 'Incorporation of CeF_3 on single-atom dispersed Fe/N/C with oxophilic interface as highly durable electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell', *J. Catal.*, **374**, 43 (2019).