

고체 고분자 연료전지용 비백금계 산소환원촉매 조성 조사 및 분석

권경중*

세종대학교 에너지자원공학과

(2011년 11월 20일 접수 : 2012년 1월 12일 채택)

Composition Survey and Analysis of Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Kyungjung Kwon*

Department of Energy & Mineral Resources Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

(Received November 20, 2011 : Accepted January 12, 2012)

초 록

다양한 응용분야에서 활용될 수 있는 고체고분자연료전지의 경우 현재 상용화에 가장 큰 걸림돌이 되고 있는 것이 고가의 백금 촉매이다. 따라서 특히 최근 들어 산소환원반응에서 백금을 대체하는 물질을 개발하기 위한 연구가 전세계적으로 확산되고 있다. 그러나 촉매 개발 시 경제성 관점 외에 내구성도 고려해야 하는데, 이런 관점에서 백금과 유사한 물성과 활성이 기대되는 백금족 원소들이 한 대안이 될 것이다. 가장 백금과 유사한 물성, 활성을 나타내는 팔라듐과 칼코겐화물 형태의 루테늄이 지금까지 가장 많이 연구가 되었으며 상대적으로 이리듐, 로듐, 오스뮴은 산소환원 촉매로 많은 연구가 되지 않았다. RDE (rotating disk electrode)를 이용한 반쪽전지 실험이나 연료전지 MEA (membrane electrode assembly) 운전을 통하여 백금과 활성을 비교해보면 팔라듐 계열의 비백금 촉매가 가장 백금에 가까운 활성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이 논문에서는 각 백금족 원소들 기반의, 현재까지 문헌상으로 보고된 촉매조성들을 분석하여 비백금 산소환원 촉매 개발에 도움이 되고자 한다.

Abstract: The prohibitively high cost of Pt catalyst might be the biggest barrier for the commercialization of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) of which wide application is expected. Worldwide research efforts for the development of alternative to Pt oxygen reduction reaction (ORR) catalyst are made recently. One of the important considerations in the catalyst development is durability issue as well as economic aspect. From this point of view, platinum group metals (PGM) except Pt can be a candidate for replacing Pt catalyst because the material properties and the catalytic activity of PGM are expected to be similar to Pt. In contrast to Ir, Rh and Os to which not so much attention has been paid as an ORR catalyst, Pd that is most similar to Pt in terms of material properties and catalytic activity and Ru that is in the form of chalcogenide have been studied intensively. Activity comparison between non-Pt and Pt oxygen reduction catalysts by half cell test using RDE (rotating disk electrode) or PEMFC MEA (membrane electrode assembly) operation indicates that Pd-based catalysts show the most similar activity to Pt. In this paper we analyze the composition of PGM ORR catalyst in literature to promote the development of non-Pt ORR catalyst.

Keywords: Oxygen reduction, Catalyst, Palladium, Iridium, Rhodium, Ruthenium, Osmium

*E-mail: kjkwon@sejong.ac.kr

1. 서 론

화석 연료의 고갈과 환경오염 문제는 특히 최근 석유, 천연자원 가격의 불안정, 급등화로 인하여 부각되고 있으며, 연료전지는 다양한 응용 분야와 친환경성으로 인해 많은 과학자들의 관심을 끌어들였다. 특히 고체분자연료전지 (PEMFC)의 경우 가정용 전력, 연료전지 자동차 등 산업과 시장 규모가 막대한 응용분야를 가지고 있기 때문에 산업계에서도 연구개발에 많은 투자를 하고 있는 상황이다. 이러한 PEMFC는 수소산화반응이 일어나는 음극과 산소환원반응이 일어나는 양극으로 구성되어 있는데, 이러한 연료전지 반응으로 충분한 양의 전력을 생성하기 위해서는 촉매가 필요하게 된다. 현재 가장 높은 촉매활성과 내구성을 보이고 있는 촉매로 음극과 양극 모두 백금을 기반으로 하여 사용하고 있다. 음극의 경우 연료로서 공급되는 수소에 섞여있는 일산화탄소 불순물에 대한 내성을 주기 위해 백금-루테튬 합금이 주로 사용되고 있으며, 양극의 경우 산소환원 활성을 조금이라도 더 높이기 위해 백금에 코발트, 니켈, 철 등의 전이금속을 합금화하는 시도가 많이 이루어지고 있다.

PEMFC의 가격 구성요소를 여러 응용 분야에 따라 분석한 연구결과는 많이 보고되었고, 연구기관에 따라 편차가 있는 편이나, 일반적으로 촉매가 다른 구성요소들에 비해 가격 비중이 가장 높다. 이렇게 높은 촉매의 가격비중은 그 원재료인 백금의 높은 가격에서 기인하는데, 백금은 높은 가격뿐만 아니라 매장량이 세계적으로 남아프리카공화국 등의 소수의 몇 나라에 집중되어서 연료전지가 상용화될 경우에도 항상 가격 불안 요소를 내재하고 있다고 하겠다. 백금은 산업적으로 이용되는 가장 비싼 원소 중의 하나로서 다른 백금족 원소들 (PGM)인 팔라듐, 이리듐, 루테튬 등에 비해서도 3~10배 정도로 비싸기에 현재로서는 백금 촉매가 연료전지 상용화에 가장 큰 걸림돌이 되고 있는 상황이다.

백금보다 저렴한 가격의 물질을 특히 연료전지의 산소환원 촉매로 사용하려는 시도는 최근에 많은 발전을 가지고 왔다. 이러한 결과는 영향력 있는 저널에 많이 보고되었는데, 그 중 주목할만한 결과들은 다음과 같다. Zelenay 등은 코발트, 철 등을 고분자 물질과 결합하였고,^{1,2)} Dodelet 등은 철에 질소를 결합하여 산소환원 촉매로 이용하였다.^{3,4)} Dai 등은 탄소나노튜브에 질소를 도핑한, 금속 성분이 포함되지 않는 산소환원 촉매를 보고하기도 하였다.⁵⁾ 이러한 괄목할만한 결과들에도 불구하고, 이러한 물질들로 이루어진 연료전지의 실용화가 아직 이루어지지 못 하는 가장 큰 이유로서는 위와 같은 비백금 산소환원 촉매들이 실제 연료전지 평가 상황인 고온의 산성 조건에서는 내구성

의 문제를 보이고 있는 점과 반쪽전지 실험으로 확인된 촉매의 활성이 MEA (membrane electrode assembly)의 성능으로 완전히 구현이 안 되기 때문이다. 즉 코발트, 철 등의 전이금속이 경제적인 측면에서는 매우 매력적인 대안이 되겠지만, 현실적인 백금 대체 산소환원 촉매로서는 백금과 비슷한 물성을 가지고 있으나 좀 더 경제성이 있는 백금족 원소가 한 대안이 될 것이다. 이에 이 논문에서는 백금족 원소들 (루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐)이 산성 전해질에서 산소환원 촉매의 주성분으로서 연구된 결과들을 특히 촉매 조성 관점에서 고찰하도록 할 것이다.

2. 본 론

2.1. 단일금속 조성

단일금속 조성의 백금족 원소들의 산소환원 활성은 오래 전부터 전기화학적 실험방법을 통하여 연구되어 왔다. 주로 실험적으로 측정되는 촉매의 활성을 촉매의 전자구조 계산을 통하여 이론적으로 규명하고자 하는 연구가 수년전부터 활성화되고 있는데 대표적으로 Norskov의 연구결과들이 있다.⁶⁾ Fig. 1에서 보면 산소의 결합 에너지에 따른 산소환원반응의 활성을 주요 금속에 따라 나타내었고, 이들은 촉매들의 반응성 경향에서 흔히 나타나는 volcano plot 거동을 나타내고 있다. 다양한 단일금속들의 산소환원 활성은 이 그림에서 예측하는 경향성을 따르고 있고 가장 좋은 활성을 나타내는 것은 연료전지 산소환원 촉매로 가장 많이 사용하는 백금이며 그 다음으로 팔라듐인 것을 알 수 있다. 여기서 주목할 것은 백금의 오른쪽 옆으로 산소환원 활성이 좀 더 증가할 여지가 있다는 것이다. 이러한 관점에서

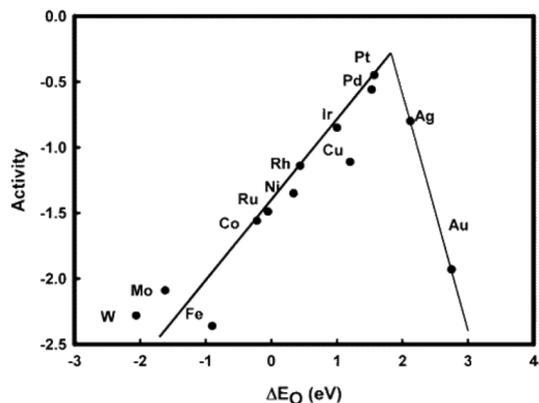


Fig. 1. Trends in oxygen reduction activity plotted as a function of the oxygen binding energy (Reprinted with permission from ref. 6 Copyright 2004 American Chemical Society).

백금에 니켈, 코발트, 철 등을 합금 등의 방식으로 첨가하여 산소 결합 에너지를 조절하는 연구가 많이 진행되고 있다.⁷⁾

2.2. 팔라듐 기반한 조성

Fig. 1에서 예상할 수 있는 대로 백금 대체 촉매로 가장 먼저 고려되는 것이 팔라듐이다. 다른 금속들과의 합금 등을 통하여 팔라듐의 전자구조를 바꾸어 산소 결합 에너지, 더 나아가 산소환원 활성을 조절할 수 있기 때문에 다양한 조성이 시도되어 왔고, Table 1에 팔라듐에 첨가되었던 용질원소들을 나타내었다. 팔라듐은 백금과 같은 면심입방구조이며 격자상수도 백금과 아주 유사하다 (백금의 경우 약 392 pm, 팔라듐의 경우 약 389 pm). 따라서 백금에 시도되었던 거의 동일한 종류의 용질원자들이 팔라듐에도 시도되었다. 가장 먼저 그리고 가장 흔히 첨가되는 원소는 코발트이다.⁸⁾ 팔라듐-코발트를 기반으로 3원계 합금도 시도되었는데, 가령 금의 경우는 Manthiram 등에 의해 첨가되기도 하였다.⁹⁾ 코발트 외에 팔라듐과 합금화된 원소들로 은,¹⁰⁾ 탄소,¹¹⁾ 크롬,¹²⁾ 구리,¹³⁾ 철,¹⁴⁾ 이리듐,¹⁵⁾ 망간,¹⁶⁾ 몰리브덴,¹⁷⁾ 니켈,¹⁸⁾ 인,¹⁹⁾ 황,²⁰⁾ 셀레늄,²⁰⁾ 주석,²¹⁾ 티타늄,²²⁾ 바나듐,²³⁾ 텅스텐²⁴⁾ 등이 있다.

2.3. 이리듐 기반한 조성

이리듐은 백금과 같은 면심입방구조이나 격자상수는 팔라듐에 비해서 백금과 좀 더 차이가 있다 (약 384 pm). 또한 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 팔라듐에 비해서 산소환원 활성이 떨어지기 때문에 팔라듐만큼 백금 대체 촉매로 관심을 끌지는 못 하였다. Table 1에서 이리듐에 첨가되었던 용질원소들을 나타내었다. 백금, 팔라듐의 경우와 마찬가지로 코발트가 제일 먼저 연구되었던 용질원자이다.²⁵⁾ 코발트 외에 이리듐에 첨가되었던 전이 금속으로는 바나듐이 있다.²⁶⁾ 또 다른 조성으로 황,²⁷⁾

셀레늄²⁸⁾ 등의 16족 원소들과 이리듐을 결합한 칼코겐화물이 있다.

2.4. 로듐 기반한 조성

로듐은 백금, 팔라듐, 이리듐과 같이 면심입방구조이나 격자상수는 이들 원소 중 가장 백금과 차이가 있다 (약 380 pm). 또한 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 로듐 자체로는 산소환원 활성이 떨어지기 때문에 백금 대체 촉매로 많은 연구가 되어 있지는 않았다. Table 1에서 이리듐에 첨가되었던 용질원소들을 나타내었다. 로듐은 주로 황, 셀레늄과의 합금을 통한 칼코겐화물을 기본 조성으로 하여 코발트, 몰리브덴, 레늄 등의 제 3원소를 첨가하는 조성이 연구되었다.²⁹⁻³²⁾

2.5. 루테튬 기반한 조성

루테튬은 백금과는 달리 조밀육방격자의 결정구조를 가지고 있고, 팔라듐, 이리듐, 로듐에 비해서도 열등한 산소환원 활성을 가지고 있다 (Fig. 1). 그러나 1986년 Alonso-Vante 등이 루테튬과 셀레늄이 기본 조성인 칼코겐화물의 뛰어난 산소환원 활성에 대해 보고를 한 이후로 많은 연구가 되어 왔다.³³⁾ Table 1에서 살펴볼 수 있듯이 루테튬계 산소환원 촉매의 기본조성은 산소를 제외한 16족 원소들이 첨가된 칼코겐화물이다. 위에 언급한 루테튬과 셀레늄과의 조성으로는 MEA로도 제작되어 PEMFC의 성능이 검증되고 있는데, 개방회로 전압(OCV)은 백금과 유사하나 낮은 전류밀도에서 높은 과전압이 걸려 아직 백금에 육박하는 연료전지 성능은 보이지 못하고 있다.^{34,35)} 루테튬 외에 황이나 텔레늄 등의 한가지 원소가 첨가된 2원계 칼코겐화물도 연구되고 있으나,³⁶⁾ 가장 주된 연구 방향은 루테튬과 셀레늄 등의 기본 조성에 제 3원소를 첨가하는 방향이다. 제 3원소로서 첨가되는 원소들로 레늄,³⁷⁾ 크롬,³⁸⁾ 철,³⁹⁾ 몰리브덴,⁴⁰⁾ 텅스텐⁴¹⁾ 등이 있다.

2.6. 오스뮴 기반한 조성

오스뮴은 루테튬과 마찬가지로 조밀육방격자의 결정구조를 가지고 있으며, 백금족 원소 중 산소환원 촉매로 가장 연구가 안 된 원소이다. Table 1에서 살펴볼 수 있는 바와 같이, 문헌상 보고된 조성으로는 루테튬과의 합금,⁴²⁾ 셀레늄과의 칼코겐화물에 몰리브덴이 첨가된 조성이 있다.⁴³⁾

2.7. 반쪽전지 실험에서의 산소환원 활성

촉매의 산소환원 활성을 가장 간단히 측정할 수 있는 방법은 촉매를 박막전극으로 제조한 후에 RDE (rotating disk electrode) 실험방법을 이용하여 산소가 포화된 산성 전해질에서의 산소환원 전류를 측정하는 것이다. 이

Table 1. List of solute elements (figures in parenthesis refer to their group number) added to PGMs (Pd, Ir, Rh, Ru and Os) for oxygen reduction catalysts in literature

main component element	Solute element
Pd	Ti(4), V(5), Cr/Mo/W(6), Mn(7), Fe(8), Co/Rh/Ir(9), Ni(10), Cu/Au(11), C/Sn(14), P(15), S/Se(16)
Ir	V(5), Co(9), S/Se(16)
Rh	Mo(6), Re(7), Co(9), S/Se(16)
Ru	Cr/Mo/W(6), Re(7), Fe(8), S/Se/Te(16)
Os	Mo(6), Ru(8), Se(16)

RDE 방법이 동일 실험 조건의 결과 내에서는 정량적인 수치 (전류값, 산소환원 개시 전압, mass activity 등)를 이용한 비교가 가능하나, thin-film RDE, thin-active layer RDE 등의 전극 제조 방법과 촉매 전극 로딩의 차이에 따라, 또한 전해질의 종류와 기준 전극, 전위 주사속도, 실험 온도 등의 차이에 따라 다른 실험 조건으로 얻어진 결과들의 직접적인 활성 비교가 쉽지 않다.⁴⁴⁾ 이에 이 논문에서는 동일한 RDE 실험 조건으로 백금과 비백금 촉매의 반쪽전지 산소환원 활성이 비교되어 있는 기존 문헌의 경우에 대하여 반파전위값(half-wave potential)의 차이를 분석하여 보았다.⁴⁵⁾ 물질한 계전류 (i_L)가 명확하지 않을 경우 반파전위값의 측정이 어려운 한계는 있겠으나, 반파전위값의 비교에 의해 비백금 촉매가 얼마나 백금의 활성에 육박하는지에 대한 대략적인 가이드라인은 제시할 수 있을 것으로 사료된다. Table 2는 앞 절에서 조성을 언급한 촉매들에 대한 분석을 정리해 놓은 것이다.

산소환원 촉매로서 문헌상으로 보고된 결과들이 모두 RDE 실험으로 활성을 측정하여 백금과 비교한 것이 아니기 때문에, 2.2절에서 2.6절의 본문에서 인용된 논

문들이 모두 Table 2에 분석되지는 않았다. 각 백금계 열금속들이 주성분으로 존재하는 산소환원 촉매들과 백금과의 반파전위값 차이를 보면 팔라듐의 경우가 가장 백금과 유사한 활성을 나타냄을 알 수 있다. Pd-Fe의 경우는 심지어 백금보다 더 우수한 산소환원 활성을 보이고 있기도 하다.¹⁴⁾ 팔라듐 외의 이리듐, 로듐, 오스뮴 등으로 기반한 조성은 백금과의 반파전위값의 차이가 100에서 수백 mV에 이르는 큰 차이를 보이고 있기에, 실제 연료전지 전극을 제조하여 MEA로 평가할 경우 기대할만한 성능을 예상하기는 힘들 것이다. 루테튬의 경우 Ru-Se 조성의 가능성이 상대적으로 일찍 인식되어 연구되었기 때문에³³⁾ Ru-Se의 경우 팔라듐과 비슷한 수준의, 백금에 상당한 근접한 활성을 나타내고 있다.

2.8. 연료전지 MEA에서의 산소환원 활성

촉매의 산소환원 활성을 실제 연료전지 (PEMFC)의 MEA 성능으로 구현하기 위해서는 다양한 실험적 요인들을 고려해야 한다. 촉매를 확산층과 촉매층으로 구성된 전극으로 제작하기 위하여 촉매 슬러리 제조, 코팅, 건조 공정 등을 거쳐야 하며, 고분자 전해질과 결합시키기

Table 2. Difference between half-wave potential of non-Pt and Pt oxygen reduction catalysts (values were approximately read from relevant graphs in the references)

main component element	catalyst composition	$E_{1/2} - E_{1/2, Pt}$, mV	reference	comment
Pd	Pd-Co	-70	8	estimation from Tafel plot
	Pd-C-Fe	-50	11	estimation due to ill-defined i_L
	Pd-Cr	-70	12	estimation due to ill-defined i_L
	Pd-Fe	+10	14	
	Pd-Fe-Ir	-10	15	
	Pd-Mo	-70	17	
	Pd-Ni	-120	18	
	Pd-P	-20	19	
	Pd-V	-60	23	estimation due to ill-defined i_L
	Pd-W	-30	24	
Ir	Ir-Co	-250	25	
	Ir-S	-280	27	
	Ir-Se	-110	28	
Rh	Rh-S	-200	29	estimation from Tafel plot
	Rh-Se	-350	30	
	Rh-Ru-S	-210	32	
Ru	Ru-Se	-80	34	
	Ru-Te	-200	36	
Os	Os-Ru	-470	42	

Table 3. Comparison of operating voltage at 0.2 A/cm² between non-Pt and Pt oxygen reduction cathodes (values were approximately read from relevant graphs in the references)

main component element	catalyst composition	operating voltage, V		reference	operating conditions
		non-Pt	Pt		
Pd	Pd-Co	0.67	0.73	46	H ₂ /O ₂ , 60 °C
	Pd-Fe	0.76	0.73	14	H ₂ /Air, 65 °C
	Pd-Mo	0.62	0.75	17	H ₂ /O ₂ , 60 °C
	Pd-Ni	0.72	0.75	18	H ₂ /O ₂ , 60 °C
	Pd-Ti	0.38	0.46	22	H ₂ /O ₂ , 60 °C
	Pd-Co-Au	0.48	0.46	22	H ₂ /O ₂ , 60 °C
Ir	Ir-V	0.69	0.78	26	H ₂ /O ₂ , 70 °C
Ru	Ru-Se-C	0.47	0.65	34	H ₂ /O ₂ , 75 °C
	Ru-Se-Cr	0.54	0.74	35	H ₂ /O ₂ , 80 °C
	Ru-Se-Mo	0.52	0.74	35	H ₂ /O ₂ , 80 °C
	Ru-Se-W	0.51	0.74	35	H ₂ /O ₂ , 80 °C

위한 MEA 조립 공정도 필요하다. PEMFC 운전에도 다양한 변수가 들어가는데, 반응 기체 (산소/공기)의 종류, 기체 유량, 습도, 압력, 온도 등의 많은 실험 변수로 인하여 서로 다른 연구자에 의하여 발표된 논문 결과를 동등한 조건에서 비교하는 것은 불가능하다. 심지어는 동일한 논문에서조차 비백금 촉매와 백금 촉매의 MEA 성능 비교를 할 때 서로 다른 촉매 전극 로딩과 촉매층 두께의 차이 등으로 엄격하게 동등한 조건에서의 비교가 이루어지지 않는 경우도 있다. 일단 이러한 한계를 인식하고, 여기서는 촉매의 산소환원 활성에 주로 영향을 받는 저전류밀도에서 백금과의 MEA 성능 비교가 되어 있는 기존 문헌들을 분석하여 경향성을 살펴보고록 하겠다. Table 3에서 저전류밀도 (0.2 A/cm²)에서의 비백금 촉매의 작동전압을 백금 촉매와 비교하고 있다.

로듐과 오스뮴의 경우 MEA 성능 결과를 백금 cathode와 비교한 결과는 아직 보고 되고 있지 않으며, 팔라듐과 루테튬에서 상대적으로 많은 연구 결과를 찾을 수 있었다. 반쪽전지 실험에서의 산소환원 활성 비교 분석에서 알 수 있는 것처럼 팔라듐 기반의 촉매가 연료전지 MEA에서도 백금에 가장 근접한 성능을 나타내었으며, Pd-Fe¹⁴⁾와 Pd-Co-Au²²⁾의 경우는 오히려 백금보다 0.2 A/cm²에서 더 높은 작동전압을 보이고 있다. 그러나 전술한 바처럼 MEA 제작/평가 조건의 표준화가 어렵기 때문에 백금의 작동전압이 각 연구 결과에 따라 0.46 V 부터 0.78 V까지 넓은 분포를 보이고 있는 것은 유의할 필요가 있다. 루테튬의 경우는 주로 Ru-Se을 기반으로 하는 3원계 조성이 연료전지 MEA까지 제작되어 활성이

측정되었으나, 아직 백금에 근접하는 성능을 보이고 있지는 못 하다.

3. 결 론

연료전지, 특히 PEMFC의 상용화에 가장 큰 걸림돌이 되고 있는 것이 양극과 음극에서 현재 주로 사용하고 있는 백금 촉매이다. PEMFC의 경제성을 확보하기 위해 백금을 대체하는 연구가 많이 이루어지고 있으나 양극에서 일어나는 산소환원반응의 경우 과전압이 크기 때문에 실제 MEA에서 백금과 유사한 활성을 가지면서 동일한 수준의 내구성을 나타내는 물질을 개발하는 것은 쉬운 일이 아니다. 이에 백금과 유사한 물성이 기대되고 상대적으로 백금보다는 경제성 측면에서 장점이 있는 5종의 백금족 원소들의 현재까지 연구된 결과들을 촉매 조성 관점에서 고찰해보았다. 가장 백금과 유사한 물성, 활성을 나타내는 팔라듐의 경우 백금에 도입되는 동일한 용질원소들과의 합금 형태로 조성 개발이 되어 왔으며, 루테튬의 경우 셀레늄 등을 결합한 칼코겐화물 조성이 가장 주된 방향으로 연구되어왔다. 이리듐, 로듐, 오스뮴은 상대적으로 팔라듐, 루테튬에 비해 산소환원 촉매로 많은 연구가 되지 않았으나 백금 대체 촉매 개발의 필요성 확대에 따라 최근 관련 연구들이 보고되고 있다. RDE를 이용한 반쪽전지 실험으로 백금족 합금과 백금의 산소환원 활성을 측정하고 반과전위값을 비교한 결과들을 살펴보면 팔라듐이 구조성인 경우와 Ru-Se 기반의 조성 외에는 백금과 100 mV 이상의, 상당히 큰 과전압

차이를 보임을 알 수 있다. PEMFC MEA로 제작하여 산소환원 활성을 측정, 비교한 문헌 결과들을 살펴보면 팔라듐 기반의 촉매의 경우 반쪽전지 실험의 결과와 유사하게 백금에 육박하는 성능을 나타내나, Ru-Se 기반의 촉매의 경우 반쪽전지 실험에서 보여준 만큼의 연료 전지 성능은 아직 확보하지 못하고 있는 상황이다. 학문적인 관점에서는 각 백금족 원소들을 기반으로 한 새로운 조성들이 계속 시도되었으나, 백금 대체를 위한 실용적인 관점에서는 팔라듐 기반의 산소환원 촉매 개발이 유력하다고 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 세종대학교 교내연구비 지원에 의한 논문임.

참고문헌

1. R. Bashyam and P. Zelenay, 'A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells' *Nature*, **443**, 63 (2006).
2. G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston, and P. Zelenay, 'High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt' *Science*, **332**, 443 (2011).
3. M. Lefevre, 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).
4. E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefevre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, and J.-P. Dodelet, 'Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells' *Nature Commun.*, **2**, 416 (2011).
5. K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, and L. Dai, 'Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction' *Science*, **323**, 760 (2009).
6. J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, and H. Jonsson, 'Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode' *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17886 (2004).
7. V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, and N. M. Markovic, 'Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces' *Nature Mater.*, **6**, 241 (2007).
8. J. L. Fernandez, D. A. Walsh, and A. J. Bard, 'Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy. M-Co (M: Pd, Ag, Au)' *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 357 (2005).
9. V. Raghuvver, P. J. Ferreira, and A. Manthiram, 'Comparison of Pd-Co-Au electrocatalysts prepared by conventional borohydride and microemulsion methods for oxygen reduction in fuel cells' *Electrochem. Commun.*, **8**, 807 (2006).
10. L. Zhang, J. Zhang, Z. Jiang, S. Xie, M. Jin, X. Han, Q. Kuang, Z. Xie, and L. Zheng, 'Facile syntheses and electrocatalytic properties of porous Pd and its alloy nanospheres' *J. Mater. Chem.*, **21**, 9620 (2011).
11. Y.-C. Yeh, H. M. Chen, R.-S. Liu, K. Asakura, M.-Y. Lo, Y.-M. Peng, T.-S. Chan and J.-F. Lee, 'Pd-C-Fe nanoparticles investigated by X-ray absorption spectroscopy as electrocatalysts for oxygen reduction' *Chem. Mater.*, **21**, 4030 (2009).
12. K. Lee, O. Savadogo, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota, 'Methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalysts based on Pd-3D transition metal alloys for direct methanol fuel cells' *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A20 (2006).
13. D. C. Martinez-Casillas, G. Vazquez-Huerta, J. F. Perez-Robles, and O. Solorza-Feria, 'Electrocatalytic reduction of dioxygen on PdCu for polymer electrolyte membrane fuel cells' *J. Power Sources*, **196**, 4468 (2011).
14. W. Li and P. Haldar, 'Supportless PdFe nanorods as highly active electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell' *Electrochem. Commun.*, **11**, 1195 (2009).
15. R. Wang, S. Liao, Z. Fu, and S. Ji, 'Platinum free ternary electrocatalysts prepared via organic colloidal method for oxygen reduction' *Electrochem. Commun.*, **10**, 523 (2008).
16. D. A. Walsh, J. L. Fernandez, and A. J. Bard, 'Rapid screening of bimetallic electrocatalysts for oxygen reduction in acidic media by scanning electrochemical microscopy' *J. Electrochem. Soc.*, **153**, E99 (2006).
17. A. Sarkar, A. V. Murugan, and A. Manthiram, 'Synthesis and characterization of nanostructured Pd-Mo electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells' *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12037 (2008).
18. J. Zhao, A. Sarkar, and A. Manthiram, 'Synthesis and characterization of Pd-Ni nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells' *Electrochim. Acta*, **55**, 1756 (2010).
19. L. Cheng, Z. Zhang, W. Niu, G. Xua, and L. Zhu, 'Carbon-supported Pd nanocatalyst modified by non-metal phosphorus for the oxygen reduction reaction' *J. Power Sources*, **182**, 91 (2008).
20. A. A. Serov, S. -Y. Cho, S. Han, M. Min, G. Chai, K. H. Nam, and C. Kwak, 'Modification of palladium-based catalysts by chalcogenes for direct methanol fuel cells' *Electrochem. Commun.*, **9**, 2041 (2007).
21. M. R. Miah, J. Masud, and T. Ohsaka, 'Kinetics of oxygen reduction reaction at electrochemically fabricated tin-palladium bimetallic electrocatalyst in acidic media' *Electrochim. Acta*, **56**, 285 (2010).
22. J. L. Fernandez, V. Raghuvver, A. Manthiram, and A. J. Bard, 'Pd-Ti and Pd-Co-Au electrocatalysts as a replacement for platinum for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells' *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13100 (2005).
23. S. -Y. Ang and D. A. Walsh, 'Palladium-vanadium alloy

- electrocatalysts for oxygen reduction: Effect of heat treatment on electrocatalytic activity and stability' *Appl. Catal. B-Environ.*, **98**, 49 (2010).
24. A. Sarkar, A. V. Murugan, and A. Manthiram, 'Low cost Pd-W nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells' *J. Mater. Chem.*, **19**, 159 (2009).
 25. K. Lee, L. Zhang, and J. Zhang, 'Ir_xCo_{1-x} (x = 0.3-1.0) alloy electrocatalysts, catalytic activities, and methanol tolerance in oxygen reduction reaction' *J. Power Sources*, **170**, 291 (2007).
 26. J. Qiao, B. Li, D. Yang, and J. Ma, 'High PEMFC performance by applying Ir-V nanoparticles as a cathode catalyst' *Appl. Catal. B-Environ.*, **91**, 198 (2009).
 27. J. Ma, D. Ai, X. Xie, and J. Guo, 'Novel methanol-tolerant Ir-S/C chalcogenide electrocatalysts for oxygen reduction in DMFC fuel cell' *Particuology*, **9**, 155 (2011).
 28. G. Liu and H. Zhang, 'Facile synthesis of carbon-supported Ir_xSe_y chalcogenide nanoparticles and their electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction' *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2058 (2008).
 29. D. C. Papageorgopoulos, F. Liu, and O. Conrad, 'A study of Rh_xS_y/C and RuSe_x/C as methanol-tolerant oxygen reduction catalysts for mixed-reactant fuel cell applications' *Electrochim. Acta* **52**, 4982 (2007).
 30. D. Cao, A. Wieckowski, J. Inukai, and N. Alonso-Vante, 'Oxygen reduction reaction on ruthenium and rhodium nanoparticles modified with selenium and sulfur' *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A869 (2006).
 31. J. M. Ziegelbauer, A.F. Gulla, C. O'Laoire, C. Urgeghe, R. J. Allen, and S. Mukerjee, 'Chalcogenide electrocatalysts for oxygen-depolarized aqueous hydrochloric acid electrolysis' *Electrochim. Acta*, **52**, 6282 (2007).
 32. J. M. Ziegelbauer, V. S. Murthi, C. O'Laoire, A. F. Gulla, and S. Mukerjee, 'Electrochemical kinetics and X-ray absorption spectroscopy investigations of select chalcogenide electrocatalysts for oxygen reduction reaction applications' *Electrochim. Acta*, **53**, 5587 (2008).
 33. N. Alonso-Vante and H. Tributsch, 'Energy conversion catalysis using semiconducting transition metal cluster compounds' *Nature*, **323**, 431 (1986).
 34. A. Garsuch, X. Michaud, K. Bohme, G. Wagner, and J. R. Dahn, 'Fuel cell performance of templated Ru/Se/C-based catalysts' *J. Power Sources*, **189**, 1008 (2009).
 35. K. Suarez-Alcantara and O. Solorza-Feria, 'Comparative study of oxygen reduction reaction on Ru_xM_ySe_z (M = Cr, Mo, W) electrocatalysts for polymer exchange membrane fuel cell' *J. Power Sources*, **192**, 165 (2009).
 36. Y. Hara, N. Minami, and H. Itagaki, 'Electrocatalytic properties of ruthenium modified with Te metal for the oxygen reduction reaction' *Appl. Catal. A-Gen.*, **340**, 59 (2008).
 37. R. W. Reeve, P. A. Christensen, A. J. Dickinson, A. Hamnett, and K. Scott, 'Methanol-tolerant oxygen reduction catalysts based on transition metal sulfides and their application to the study of methanol permeation' *Electrochim. Acta*, **45**, 4237 (2000).
 38. K. Suarez-Alcantara, A. Rodriguez-Castellanos, R. Dante, and O. Solorza-Feria, 'Ru_xCr_ySe_z electrocatalyst for oxygen reduction in a polymer electrolyte membrane fuel cell' *J. Power Sources*, **157**, 114 (2006).
 39. S. -P. Chiao, D. -S. Tsai, D. P. Wilkinson, Y. -M. Chen, and Y. -S. Huang, 'Carbon supported Ru_{1-x}Fe_xSe_y electrocatalysts of pyrite structure for oxygen reduction reaction' *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 6508 (2010).
 40. K. Suarez-Alcantara and O. Solorza-Feria, 'Kinetics and PEMFC performance of Ru_xMo_ySe_z nanoparticles as a cathode catalyst' *Electrochim. Acta*, **53**, 4981 (2008).
 41. K. Suarez-Alcantara and O. Solorza-Feria, 'Evaluation of Ru_xW_ySe_z catalyst as a cathode electrode in a polymer electrolyte membrane fuel cell' *Fuel Cells*, **10**, 84 (2010).
 42. E. Borja-Arco, R. H. Castellanos, J. Uribe-Godinez, A. Altamirano-Gutierrez, and O. Jimenez-Sandoval, 'Osmium-ruthenium carbonyl clusters as methanol tolerant electrocatalysts for oxygen reduction' *J. Power Sources*, **188**, 387 (2009).
 43. O. Solorza-Feria, S. Citalan-Cigarroa, R. Rivera-Noriega, and S. M. Fernandez-Valverde, 'Oxygen reduction in acid media at the amorphous Mo-Os-Se carbonyl cluster coated glassy carbon electrodes' *Electrochem. Commun.*, **1**, 585 (1999).
 44. T. J. Schmidt and H. A. Gasteiger, Chap. 22 in *Handbook of Fuel Cells*, W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, Eds., John Wiley & Sons Ltd, England (2003).
 45. J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, and R. R. Adzic, 'Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters' *Science*, **315**, 220 (2007).
 46. H. Liu and A. Manthiram, 'Controlled synthesis and characterization of carbon-supported Pd₄Co nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells' *Energy Environ. Sci.*, **2**, 124 (2009).