Korean Chem. Eng. Res., 60(1), 151-158 (2022)
https://doi.org/10.9713/kcer.2022.60.1.151
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

비귀금속 촉매에서 사용되는 질소 전구체가 산소 환원 반응의 활성에 미치는 영향

윤호석* · 정원석*,**,†

한경대학교 식품생명화학공학부
17579 경기도 안성시 중앙로 327
(2021년 6월 28일 접수, 2021년 8월 23일 수정본 접수, 2021년 8월 30일 채택)

Effect of Nitrogen Precursors in Non-precious Metal Catalysts on Activity for the Oxygen Reduction Reaction

Ho Seok Yoon* and Won Suk Jung*,,†**

**School of Food Biotechnology and Chemical Engineering, Hankyong National University, 327 Jungang-ro, Anseong, 17579, Korea*
***Research Center of Chemical Technology, Hankyong National University, 327 Jungang-ro, Anseong-si, Gyeonggi-do, 17579, Korea*
(Received 28 June 2021; Received in revised from 23 August 2021; Accepted 30 August 2021)

요 약

고가의 귀금속 촉매는 고분자 전해질 연료전지의 상업화에 걸림돌로 인식되어 저가의 비귀금속 촉매 연구가 활발하다. 본 연구에서는 Fe-N-C 촉매를 킬레이팅이 가능한 4가지 다른 질소 전구체 N,N,N',N'-detramethylethylenediamine (TMEDA), 1,2-ethylenediamine (EDA), m-dicyanobenzene (DCB), dicyandiamide (DCDA)를 이용하여 700, 800, 900, 1000 ℃에서 합성하였다. 촉매의 물리적 특성은 주사전자현미경, X선 회절분석기, 자동원소분석기를 이용하여 분석하였다. 이를 통해 촉매 표면 형태 및 원소의 분산도와 에너지 분산형 X-선 분광을 적용하여 Fe의 함량을 확인하였다. 또한 비금속 원소의 함량과 Fe의 담지 여부 등을 확인하였다. 전기화학적 특성은 순환 전압전류법과 선형주사전위법을 통해 촉매의 전기화학적 산소 환원에 대한 활성과 전자전달수 등을 분석하였다. 결과에 따르면 질소 전구체로 EDA를 사용하여 800 ℃의 소성온도에서 합성한 촉매가 가장 높은 산소 환원 활성을 보였다. 이 연구 결과는 고가의 귀금속을 대체하기 위한 노력에 도움이 될 것으로 예상된다.

Abstract – Iron and nitrogen coordinated carbon catalyst (Fe-N-C) is the most promising non-precious metal catalyst (NPMC) studied to alternate the Pt-group oxygen reduction reaction (ORR) catalyst. In this work, Fe/N/C type catalysts are prepared by four different nitrogen precursors; N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA), 1,2-ethylenediamine (EDA), m-dicyanobenzene (DCB), dicyandiamide (DCDA) which can chelate a transition metal; In addition, the catalysts conducted the pyrolysis process at four different temperatures of 700, 800, 900, 1000 °C to investigate the ORR activities depend on pyrolysis temperature and to find an appropriate temperature. The characterizations of catalysts were investigated by scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), and element analysis (EA). The electrocatalytic activity was measured by ORR polarization, also the electron transfer number was calculated from the slope of the K-L plot. The FeNC-EDA-800 which were prepared at pyrolysis temperature of 800 °C with EDA showed better ORR activity than the other catalysts.

Key words: Polymer electrolyte membrane fuel cells, Oxygen reduction reaction, Non-precious metal, catalysts, nitrogen sources

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cells, PEMFCs)는 수소의 화학반응 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 시스템이다. PEMFCs는 소음이 없고 오직 물만 배출하여 친환경적이며 일반적으로 수송용 에너지로 사용되는 부분에서 45~50%정도의 에너지 전환 효율을 보이는데 이는 20~35% 정도의 효율을 보이는 내연기관에 비해 높은 수치이다[1-5]. 또한 다른 종류의 연료전지에 비해 시동이 빠르고 비교적 낮은 온도(80~100 °C)에서 운용된다는 장점이 있다[6]. 하지만 PEMFCs의 공기극에서 일어나는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)은 연료극의 수소 산화 반응(hydrogen oxidation reaction, HOR)에 비해 매우 느리며 이는 단위전지의 성능 감소를 야기한다.

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jungw@hknu.ac.kr
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.

그러므로 촉매를 통해 ORR 활성을 향상시키는 것이 셀 전체 성능을 증가시키는 것과 같은 효과를 기대할 수 있다[7].

백금촉매는 단일원소로는 현재까지 가장 좋은 성능의 ORR 촉매로 잘 알려져 있다. 하지만 귀금속인 백금의 높은 가격과 낮은 전기화학적 안정성으로 인한 열화, 응집, 이탈 등의 문제점이 거론되고 있다[8]. 백금기반 촉매의 한계를 극복하기 위해 값비싼 귀금속을 배제하고 질소와 전이금속간의 상호작용을 개선하여 ORR성능을 향상시킨 비귀금속촉매(non-precious metal catalyst, NPMC)의 연구가 활발히 진행중이다[9,10].

본 연구에서는 대표적인 NPMC인 Fe-N-C 촉매를 비표면적이 높고 전기전도성이 우수한 Ketjenblack EC-300J (약 800 $m^2 \cdot g^{-1}$)를 탄소 지지체로 4가지 다른 질소 전구체 N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA), 1,2-ethylenediamine (EDA), m-dicyanobenzene (DCB), dicyandiamide (DCDA)를 이용하여 합성하였다. 추가로 Fe/N/C 촉매 합성 시 가장 적합한 소성온도를 찾기 위해 700, 800, 900, 1000 °C의 4가지 다른 온도에서 합성하였다.

백금이 직접 활성점 역할을 하는 백금계 촉매와는 다르게 Fe/N/C 촉매는 고온 소성 중 탄소 표면에 개질된 질소와 철이 결합한 Fe-N_x가 ORR 활성점으로 작용한다[11]. 킬레이팅이 가능한 질소 전구체 TMEDA, EDA, DCB, DCDA는 모두 금속과 배위결합하여 리간드를 형성할 수 있다[12-15]. 일반적으로 촉매 합성 과정에서의 고온 소성은 효과적으로 촉매 표면을 개질 할 수 있는 장점이 있지만 금속 입자의 소결 현상 때문에 불활성 철을 형성하여 촉매 활성이 감소되는 단점이 있다[16]. 본 연구에서는 킬레이팅이 가능한 질소 전구체를 이용하여 촉매를 합성하는 과정에서 높은 ORR 활성의 촉매를 합성하기 위한 적절한 소성온도 설정과 질소 전구체를 찾기 위해 비귀금속 촉매를 합성, 비교, 분석하였다.

2. 실 험

2-1. 비귀금속 촉매의 합성

500 mL 둥근 플라스크에 13 M질산(OCI, 70%) 수용액 300 mL에 3 g의 Ketjenblack EC-300J를 넣고 85 °C에서 8시간동안 교반하였다. 감압플라스크를 이용하여 질산을 제거한 후 pH 5가 될 때까지 DI water로 워싱을 반복하였다. 이를 진공오븐에서 건조한 후 얻어진 샘플(NKB)을 막자사발을 이용해 곱게 갈아주었다. 0.4 g의 NKB와 0.724 g Fe $(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Alfa aesar)를 isopropyl alcohol (IPA, Daejung, 99.5%)에 혼합하여 30분간 잘 분산시켜 주었다. 1 mL EDA (Alfa aesar)를 넣은 IPA용액을NKB가 담긴 비커에 넣는다. 이어서 혼합 용액을 80 °C에서 3시간 동안 교반하였다. 회전증발기를 이용하여 용매를 제거하고 진공오븐에서 하루 동안 추가 건조하였다. 건조가 끝난 촉매를 회수하고 막자사발로 곱게 갈아준 후 전기로를 이용하여 800 °C에서 1시간 유지시킨 후 상온까지 서서히 식혀주었다. 불안정 금속 및 유기물을 제거하기 위해 소성이 끝난 촉매를 100 mL 0.5 M H_2SO_4 (Daejung) 수용액으로 3시간 동안 85 °C에서 처리하였다. DI water로 워싱 한 후 진공오븐에서 건조한 다음 800 °C에서 열처리한 후 촉매로 사용하였다. 위 과정에서 EDA 1 mL 대신 2.3 mL의 TMEDA (Alfa aesar), 2 g의 DCB (Alfa aesar) 또는 0.64 g의 DCDA (Alfa aesar)를 첨가하여 4가지 촉매를 합성하였다. 또한, 여러 온도에서의 활성을 관찰하기 위해, 각 촉매의 소성온도를 700 °C에서 1000 °C까지 온도를 변화시켰다. 이와 같이 합성된 촉매는 FeNC-X-T (X = 질소 전구체, T = 소성온도)와 같이 명명하였다.

2-2. 물리화학적 분석

주사전자현미경-에너지 분산형 X-선 분광기(scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectrometer, SEM-EDS, HITACHI S-3500N)을 사용해 촉매 표면의 구성 원자의 분산도와 철 원자의 질량비를 분석하였고 질소, 산소 그리고 탄소의 질량비는 자동원소분석기(elemental analyzer, EA, ThermoFisher FlashSmart™ CHNS/O)를 통해 분석하였다. X선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD, Rigaku, SmartLab) 패턴을 통해 철 입자 담지에 의한 탄소결정의 변화를 분석하였다.

2-3. 전기화학 분석

전기화학 특성을 분석하기 위해 촉매 잉크는 다음과 같이 제조하였다. IPA 950 μL와 50 μL의 Nafion® (Alfa aesar, 5% in water and 1-propanol)이 혼합된 용액에 합성한 촉매 8 mg을 넣고 1시간 동안 ultrasonicator (Qsonica sonicators, Q55 Sonicator)를 이용하여 초음파 분산하였다. 분산이 완료된 촉매 잉크 15 μL를 glassy carbon (GC, 0.2475 cm^2) 위에 도포하였다. 전기화학적 특성은 표준 3전극 시스템으로 bi-potentiostat (Digi-Ivy, DY2300)과 rotating ring-disk electrode (RRDE, Pine research, Wavevortex 10)를 이용하여 측정하였다. 상대전극으로 Pt-mesh (Alfar aesar, 25 × 25 mm)를 사용하였고, Ag/AgCl (Pine research)을 기준전극으로 사용하였다. 순환전압전류(cyclic voltammetry, CV)와 선형주사전위법(linear sweep voltammetry, LSV) 측정 과정에서 전해질은 1 M $HClO_4$ (Daejung)를 이용하여 상온에서 측정하였고 측정된 모든 전압 값은 reversible hydrogen electrode (RHE)에 대해 보정하였다. 다음 식을 통해 RHE에 대한 전위 E_{RHE}를 계산할 수 있다.

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + E^0_{Ag/AgCl} + 0.059\text{pH}$$

위 식에서 $E_{Ag/AgCl}$은 Ag/AgCl 기준전극을 통해 측정한 전압이고 $E^0_{Ag/AgCl}$은 Ag/AgCl 기준전극의 표준 환원 전위이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 동일 질소 전구체를 사용한 촉매들의 소성온도에 따른 LSV 결과를 정리한 것이다. LSV 측정은 O_2 포화된 상온의 1 M $HClO_4$에서 5 $mV \cdot s^{-1}$의 scan rate과 1600 rpm에서 측정하였다. 측정된 데이터는 N_2 포화된 1 M $HClO_4$에서 같은 조건으로 측정한 데이터를 적절히 보정하여 나타냈다. Fig. 1의 LSV그래프를 보면 한계전류밀도에서 약간의 차이를 보인다. Guoyu Zhong그룹은 한계전류밀도의 차이를 보이는 원인이 되는 촉매 로딩량, 산소공급속도 등을 다르게 설정하여 성능평가를 진행하였고 촉매의 종류, 로딩량, 전극회전속도에 따라 다른 결과를 보였다. 본 실험에서의 평가 방법에서는 전극 회전 속도, 로딩량을 동일하게 측정 하였으므로 촉매의 종류에 대한 것으로 설명할 수 있다[17-19]. Fig. 1에서 각 촉매별LSV의 onset potential을 비교해 보면 모두 800 °C에서 합성한 촉매들이 높은 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 촉매 합성과정에서 고온 소성 시 탄소간 결합이 분해되고 그 자리에 질소가 도핑 되며 활성점으로 작용할 수 있는 N-functional group을 형성하게 된다. 이 중 모든 N-functional group이 ORR 활성에 기여하는

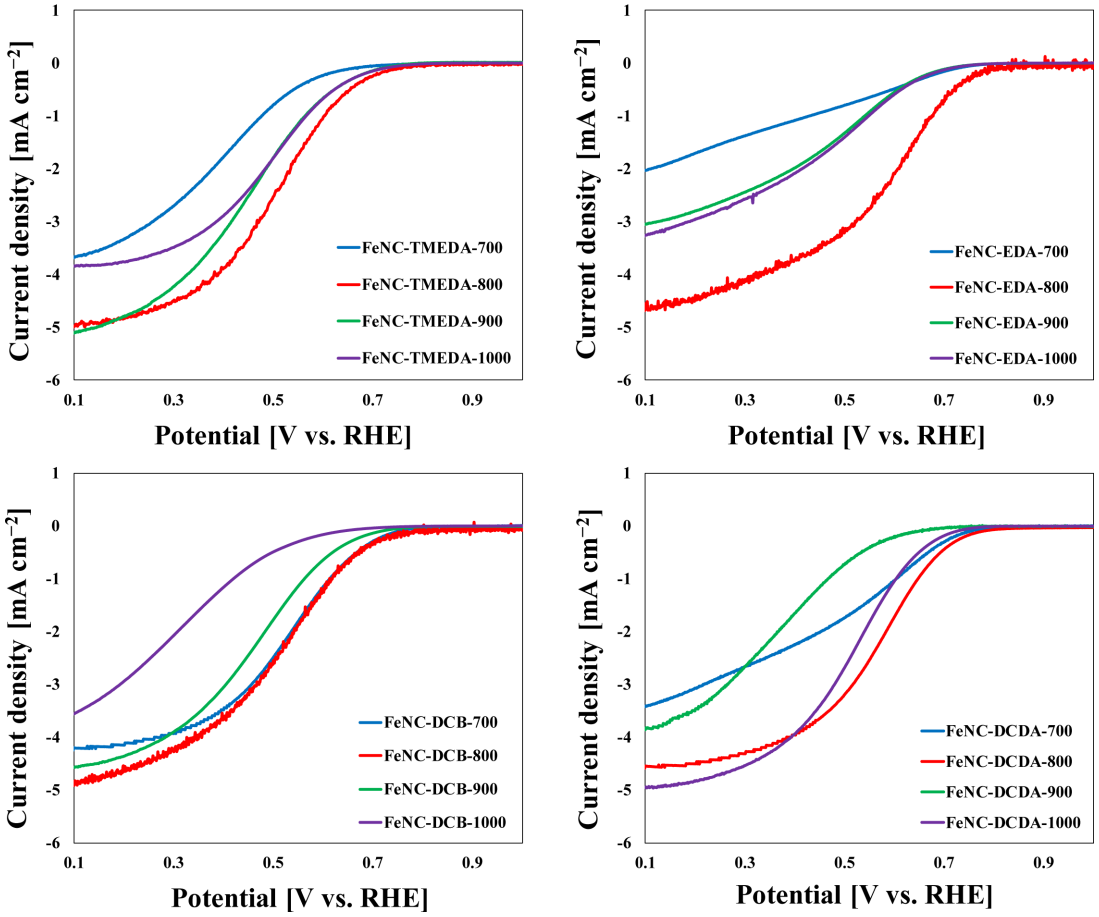

Fig. 1. LSV curves of (a) FeNC-TMEDA, (b) FeNC-EDA, (c) FeNC-DCB, (d) FeNC-DCDA prepared in the range of 700-1000 °C. LSV curves were obtained in O_2-saturated 1 M $HClO_4$ at the rotation rate of 1600 rpm and scan rate of 5 mV·s^{-1}.

것은 아니며 탄소구조의 모서리에 형성되는 pyridinic-N과 면에 형성되는 graphitic-N이 ORR활성에 유리한 활성점으로 작용한다[20-24]. 촉매 합성 시 설정된 소성온도에 따라 합성된 촉매의 N-functional group 활성점의 비율이 달라지게 되며 ORR 활성에 영향을 미치게 된다[20,25]. 그러므로 적절한 소성온도설정은 합성방법 최적화의 핵심 요소이다. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray absorption near-edge structure (XANES)등을 이용하여 N-functional group을 정성, 정량적으로 분석이 가능하다[26]. 본 논문은 높은 ORR활성의 촉매 합성을 위한 질소 전구체 선정이 목표이므로 추가적인 N-functional group에 대한 분석은 생략하였다. Fig. 1의 LSV를 통한 ORR활성 성능비교 결과로부터 본 실험의 합성방법에서 최적의 소성온도는 800 °C라는 것을 알 수 있었다. 이를 바탕으로 800 °C에서 합성한 촉매를 중점적으로 분석하였다.

Fig. 2에서는 SEM을 통해 촉매의 표면을 관찰하였다. FeNC-TMEDA-800과 FeNC-DCB-800은 공통적으로 약 100 nm 정도의 작은 구형 알갱이들이 모여 있는 형태로 표면이 거칠고 약 100~200 nm정도의 기공들이 관찰되었다(Fig. 2a, c). FeNC-DCDA-800은 표면이 거칠고 약 500 nm정도의 거대한 기공이 관찰되었다(Fig. 2d). FeNC-EDA-800의 표면에서도 약 100~200 nm의 기공이 관찰되었다. 하지만 다른 촉매들과는 달리 표면 알갱이 형태가 좀더 납작한 형태로 나타났다(Fig. 2b). SEM-EDS mapping을 통해 촉매 표면 원자를 관찰하였다. EDS-mapping 사진에서 관찰된 철은 NKB 표면에 담지된 철 원소이다. 넓게 분산되어 있는 질소의 mapping 사진을 통해 질소 원소가 탄소 지지체 표면에 고르게 분산되어있는 것을 알 수 있었다(Fig. 2). FeNC-EDA-800의 mapping 사진을 보면 다른 촉매들에 비해 선명하게 나타난 것을 볼 수 있었다(Fig. 2b). 합성한 촉매들의 표면 철 함량은 EDS를 통해 분석하였다[27,28]. 표면 철비율이 가장 높은 촉매는 15.64 wt%를 나타낸 FeNC-EDA-800 이다. 뒤를 이어 FeNC-DCDA-800 (0.63 wt%), FeNC-DCB-800 (0.13 wt%), FeNC-TMEDA-800 (0.08 wt%)의 순으로 표면 철 함량이 높게 나타났다. Gazulla, M. F. 그룹의 연구 결과에 따르면 시료에서 방출되어 나오는 전자를 읽어 표면 함량을 분석하는 EDS의 특성상 소량 포함 되어있는 전자 껍질이 얇은 낮은 원자량의 원소에 대해서는 EDS를 통한 정확한 함량 분석은 어렵다. 그러므로 EA를 통해 철 이외의 원소 함량을 분석하였다[29]. FeNC-DCDA-800의 질소 함량이 1.406 wt%로 가장 높았고 FeNC-EDA-800의 질소 함량이 0.927 wt%로 가장 낮게 나타났다. Table 1에 EA 분석 결과를 요약하였다.

Fig. 4에서는 철의 담지에 의한 탄소결정의 변화를 분석하기 위해 XRD 패턴을 분석하였다. NKB의 XRD패턴을 보면 C (0 0 2)면과 C (1 0 1)면 2θ는 각각 24.6°와 43° 부근에서 나타나는 것을 볼 수 있다. NKB와 비교했을 때, 합성된 촉매의 피크는 각각 전체적으로 우측으로 이동하였다. Bragg's equation에 의하면 탄소 피크가 우측으로 이동하여 2θ값이 증가하는 것은 격자간 거리 감소를 의미한다.

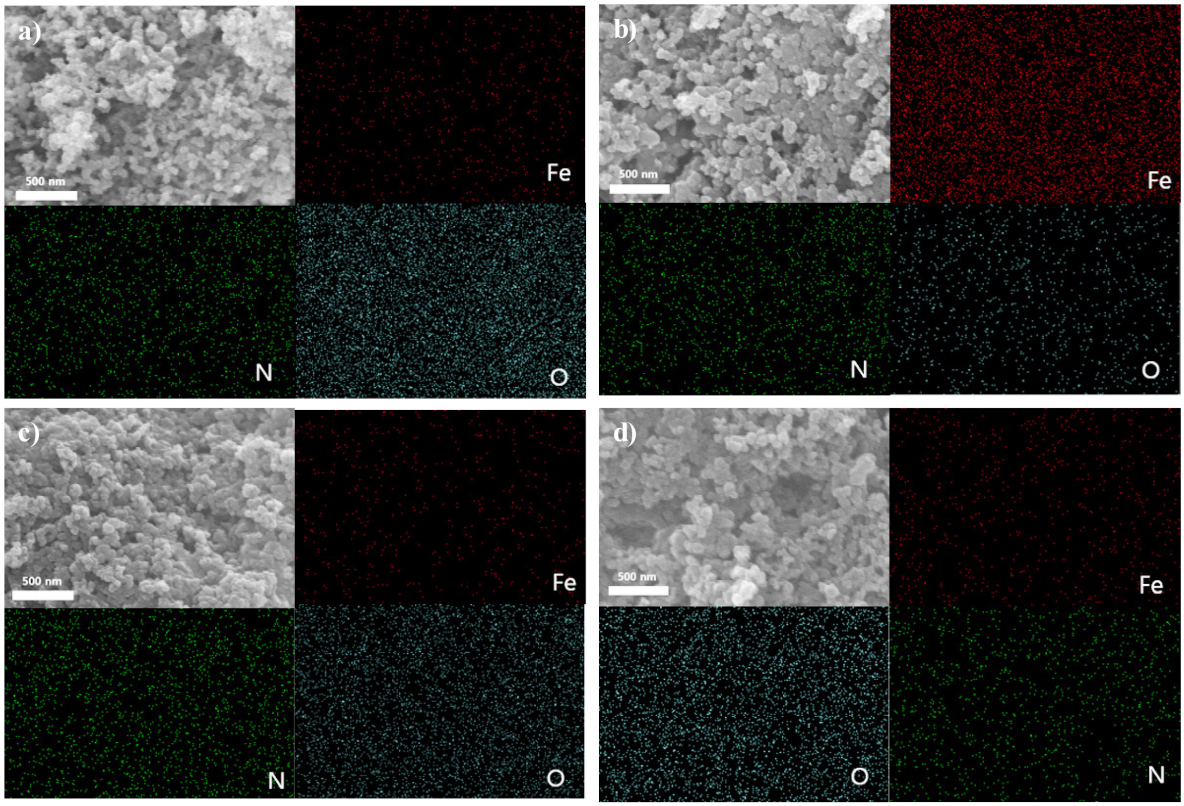

Fig. 2. SEM and corresponding EDS mapping images of (a) FeNC-TMEDA-800, (b) FeNC-EDA-800, (c) FeNC-DCB-800, and (d) FeNC-DCDA-800.

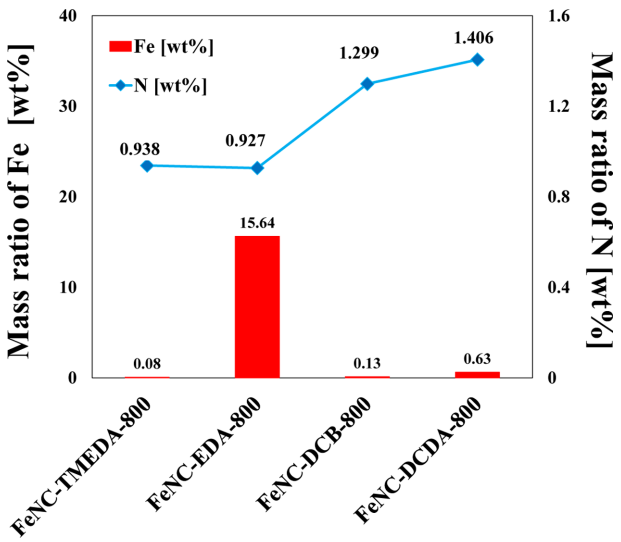

Fig. 3. Mass ratio of Fe and N contents in the catalysts, investigated by SEM-EDS and EA for Fe and N respectively.

Table 1. Mass ratio of the C, H, O, and N atoms investigated by EA

Catalysts \ Atoms [wt%]	C	H	O	N
FeNC-TMEDA-800	83.347	1.457	14.258	0.938
FeNC-EDA-800	82.897	1.117	15.059	0.927
FeNC-DCB-800	81.630	1.7574	15.314	1.299
FeNC-DCDA-800	88.492	1.662	8.441	1.406

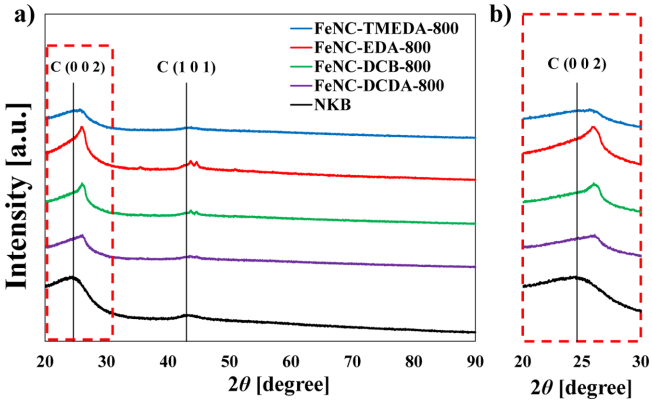

Fig. 4. (a) XRD patterns of FeNC-TMEDA-800, FeNC-EDA-800, FeNC-DCB-800, FeNC-DCDA-800, and NKB. (b) Enlarged XRD pattern from 20 to 30° (black vertical lines are graphite (0 0 2) and (1 0 1) plane peaks of NKB respectively).

초기 합성 전 NKB의 C (0 0 2)면 기준 격자간 거리는 약 0.360 nm로 촉매 합성 후 각각 0.351 nm (FeNC-TMEDA-800), 0.342 nm (FeNC-EDA-800), 0.341 nm (FeNC-DCB-800), 0.346 nm (FeNC-DCDA-800)로 모두 감소하였다. 촉매의 고온 소성 과정에서 담지된 철이 흑연화 반응의 촉매로 작용하여 흑연화도가 증가하며 이로 인하여 탄소 입자간 거리가 가까워지기 때문에 격자간 거리가 감소하게 된다[30,31]. 43°에서 나타나는 C(1 0 1)면 피크는 우측으로 약간 이동한 43.6°에서 나타났고 α-Fe 피크는 44.7°에서 나타났다.

전기화학적 특성을 분석하기 위해 N_2포화된 1 M $HClO_4$에서

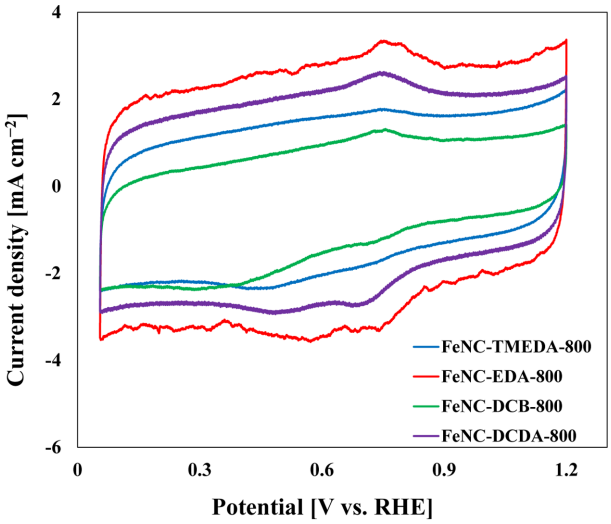

Fig. 5. CV curves of the catalysts measured in N_2-saturated 1 M $HClO_4$ at the scan rate of 100 mV·s^{-1}.

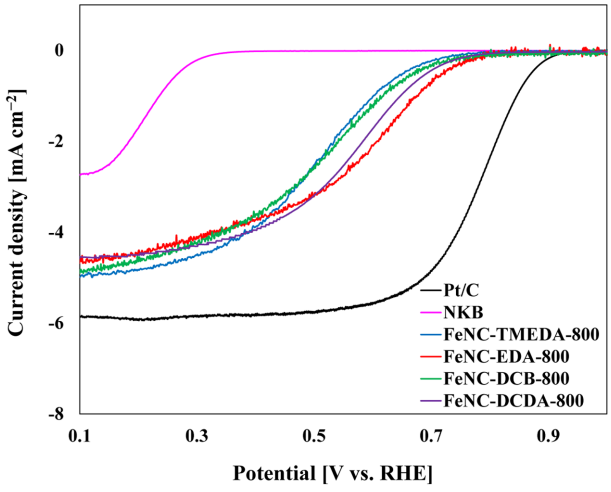

Fig. 6. LSV curves of FeNC-TMEDA-800, FeNC-EDA-800, FeNC-DCB-800, and FeNC-DCDA-800 in O_2-saturated 1 M $HClO_4$ at the rotation rate of 1600 rpm and scan rate of 5 mV·s^{-1}.

100 mV·s^{-1}의 scan rate으로 0.055~1.2 V (vs. RHE)까지 CV를 측정하여 Fig. 5에 나타냈다. Nalini P. Subramanian그룹이 분석한 Ketjenblack 300J의 redox peak는 0.55 V에서 나타났다[32]. 이 특징적인 피크는 quinone/hydroquinone redox coupling에 대한 피크이다. 합성된 촉매에서quinone/hydroquinone redox coupling이 아닌 담지된 전이금속에 의해 생성된 redox coupling이 관찰된다[33]. Fig. 6는 각각 다른 질소 전구체로 800 °C에서 합성한 촉매의 LSV 결과이다. FeNC-EDA-800의 onset potential은 0.8 V로 Pt/C (Alfa aesar, 20 wt% Pt)와 약 100 mV정도 차이를 보이며 합성한 촉매들 중 가장 높은 onset potential을 보였다. 뒤를 이어 FeNC-DCDA-800 (0.79 V), FeNC-DCB-800 (0.74 V), FeNC-TMEDA-800 (0.72 V) 순으로 높은 onset potential을 보였다. FeNC-DCDA-800은 FeNC-EDA-800과 10 mV 차이로 0.79 V의 onset potential을 보였다. FeNC-DCDA-800은 가장 높은 질소 함량을 보였으며 철 함량은 FeNC-EDA-800에 비해서는 적었지만 비슷한 활성을 나타내었다. 질소의 함량이 높으면 이론적으로 질소를 포함하는 활성점을 많이 형성할 것으로 생각되지만 실제로는 사용되는 재료에 따라 달라지게 된다. Carrillo-Rodríguez, J. C 그룹은 두 가지 다른 질소 전구체를 사용하여 두가지 다른 functional group의 함량을 가진 촉매를 합성하였는데 질소 함량이 상대적으로 적은 촉매의 성능이 더 높게 나타나는 것을 볼 수 있다[34]. Fe/N/C촉매의 활성점은 질소를 포함하지만 질소 함량이 높을수록 항상 높은 ORR 활성을 나타내는 것은 아니다[35-37]. Fe/N/C계열 촉매의 ORR 활성에 유리한 활성점은 Fe-N_x와 같이 철과 질소가 결합된 부분으로 두 가지 원소의 함량과 구조 담지 상태 등을 추가로 고려해야 한다[11]. 추가로 700, 900, 1200, 1600 rpm의 회전속도 별 LSV 측정값으로부터 Koutecký-Levich plot (K-L plot)을 작성하고 다음 식을 통해 전자전달수를 계산하였다[38].

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{dl}}$$

$$j_{dl} = B\omega^{1/2}$$

$$B = 0.2nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}$$

위 식에서 j는 측정된 current density이고 j_k는 kinetic current density, j_{dl}는 diffusion-limited current density이다. B는 Levich constant로 B의 역수가 K-L plot의 기울기로 나타난다. n은 전자전달 수, F는 Faraday constant (96485 C·mol^{-1})이다. C_{O_2} (1.2×10^{-6} mol·cm^{-3})는 bulk concentration이고 D_{O_2} (1.9×10^{-5})는 산소의 bulk 용액에서의 diffusion coefficient이다. v (0.01 cm^2·s^{-1})는 용액의 kinematic viscosity이며 ω는 전극의 회전속도(rpm)이다. PEMFCs내의 반응은 다음과 같이 4전자 반응과 2전자 반응이 있다.

4전자 반응: $4H^+ + O_2 + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$
2전자 반응: $4H^+ + O_2 + 4e^- \leftrightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$

4전자 반응경로에 가까울수록 반응 경로가 짧아 반응속도가 빨라져 높은 ORR 활성을 보임과 동시에 촉매와 고분자전해질 막을 열화 시키는 H_2O_2를 생성하지 않기 때문에 안정성 측면에서도 유

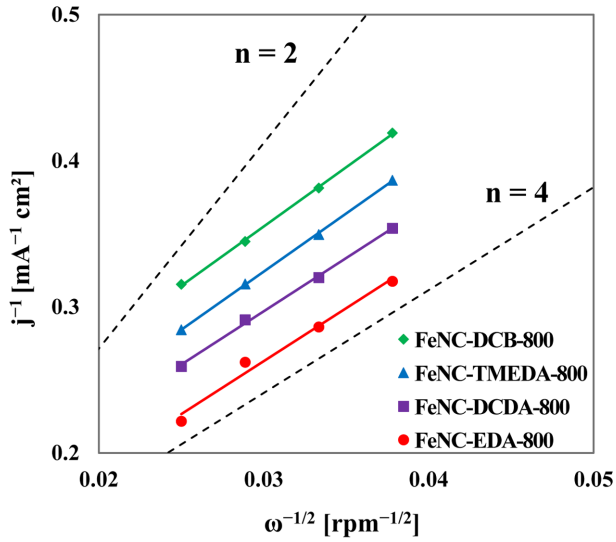

Fig. 7. Koutecký-Levich plot of FeNC-TMEDA-800, FeNC-EDA-800, FeNC-DCB-800, and FeNC-DCDA-800.

Table 2. Onset potentials of catalysts

Catalysts	E_{Onset} [V vs. RHE]
Pt/C (20 wt%Pt)	0.9
FeNC-TMEDA-700	0.65
FeNC-TMEDA-800	0.72
FeNC-TMEDA-900	0.70
FeNC-TMEDA-1000	0.70
FeNC-EDA-700	0.70
FeNC-EDA-800	0.80
FeNC-EDA-900	0.70
FeNC-EDA-1000	0.70
FeNC-DCB-700	0.74
FeNC-DCB-800	0.74
FeNC-DCB-900	0.70
FeNC-DCB-1000	0.60
FeNC-DCDA-700	0.77
FeNC-DCDA-800	0.79
FeNC-DCDA-900	0.60
FeNC-DCDA-1000	0.74

리하다. Fig. 7은 합성한 촉매의 K-L plot이다. K-L plot을 통해 FeNC-TMEDA-800, FeNC-EDA-800, FeNC-DCB-800, FeNC-DCDA-800의 전자전달수를 계산한 결과 각각 3.54, 3.89, 3.41, 3.86의 전자전달수를 보였다. 가장 높은 onset potential을 보였던 FeNC-EDA-800이 4전자 반응에 매우 근접한 3.89의 전자전달수를 보였고 그 다음으로 높았던 FeNC-DCDA-800이 3.86으로 비슷한 전자전달수를 보였다.

4. 결 론

본 논문에서는 킬레이팅이 가능한 4가지 질소 전구체를 이용하여 제조 과정에서 철을 원자 단위로 분산시켜 고온 소성과정에서 효과적인 탄소 표면 개질과 활성점의 분산도를 개선할 전략으로 700, 800, 900, 1000 °C의 소성온도에서 촉매를 합성하였다. 합성한 촉매의 각각 소성 온도 별 LSV분석을 통해 성능을 비교하여 본 실험의 촉매 합성방법에 최적화된 소성 온도는 800 °C인 것을 확인하였다. 800 °C 합성한 촉매들의 SEM-EDS mapping을 통해 촉매 표면의 철 함량을 확인하였다. FeNC-EDA-800의 철 함량이 15.64 wt%로 가장 높게 나타났다. XRD 패턴의 탄소 피크의 우측이동을 통해 담지된 철에 의한 탄소의 흑연화도 증가와 그로 인한 격자간 거리의 감소를 확인하였다. EDA를 사용하여 합성한 FeNC-EDA-800이 0.8 V로 Pt/C와 약 100 mV정도 차이인 가장 높은 onset potential을 보였다. FeNC-EDA-800은 EA 결과에서 다른 촉매에 비해 낮은 질소 함량을 보였지만 합성한 촉매 중 가장 높은 onset potential을 보였다. K-L plot을 통해 FeNC-EDA-800의 전자전달수를 분석한 결과 3.89로 4전자 반응 경로가 지배적인 것을 확인하였다. 비귀금속 촉매의 재료로 질소 전구체를 선정함에 있어 질소 함량을 증가시키는 것뿐 아니라 철 함량 조절 및 탄소 표면으로의 적절한 개질을 통한 ORR활성 개선 등 다양한 조건들을 복합적으로 고려하여 적절한 질소 전구체를 선정하여야 한다. 본 논문은 앞으로 보다 효과적인 NPMC 합성방법 최적화와 재료 선정에 방향성을 제시하여 백금계 촉매를 대체할 NPMC개발에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2020R1C1C1004206).

Reference

1. Jung, W. S., Lee, W. H., Oh, H. S. and Popov, B. N., "Highly Stable and Ordered Intermetallic PtCo Alloy Catalyst Supported on Graphitized Carbon Containing Co@CN for Oxygen Reduction Reaction," *J. Mater. Chem. A* **8**(38), 19833-19842(2020).
2. Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon, F., Wood, D., Zelenay, P., More, K., Stroh, K., Zawodzinski, T., Boncella, J., McGrath, J. E., Inaba, M., Miyatake, K., Hori, M., Ota, K., Ogumi, Z., Miyata, S., Nishikata, A., Siroma, Z., Uchimoto, Y., Yasuda, K., Kimijima, K. I. and Iwashita, N., "Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation," *Chem. Rev.*, **107**(10), 3904-3951(2007).
3. Li, Z., Liang, X., Gao, Q., Zhang, H., Xiao, H., Xu, P., Zhang, T. and Liu, Z., "Fe, N Co-doped Carbonaceous Hollow Sphere With Self-grown Carbon Nanotubes as a High Performance Binary Electrocatalyst," *Carbon*, **154**, 466-477(2019).
4. Melody L. Baglione, "Development of System Analysis Methodologies and Tools for Modeling and Optimizing Vehicle System Efficiency," University of Michigan, PhD dissertation (2007).
5. Eren, Y., Erdinc, O., Gorgun, H., Uzunoglu, M. and Vural, B., "A Fuzzy Logic Based Supervisory Controller for an FC/UC Hybrid Vehicular Power System," *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**(20), 8681-8694(2009).
6. Lefèvre, M., Proietti, E., Jaouen, F. and Dodelet, J. P., "Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Science*, **324**(5923), 71-74(2009).
7. Tu, Z. and Wang, C., "Boosting the Oxygen Reduction Reaction of a Nonprecious Metal Fe-Nx/C Electrocatalyst by Integrating Tube-terminated Edges into the Basal Plane of Fe- and N-codoped Carbon Bubbles," *J. Alloys Compd.*, **843**, 155809(2020).
8. Jung, W. S. and Popov, B. N., "Effect of Pretreatment on Durability of Fct-structured Pt-based Alloy Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction Under Operating Conditions in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**(11), 9809-9817(2017).
9. Gewirth, A. A., Varnell, J. A. and Diascro, A. M., "Nonprecious Metal Catalysts for Oxygen Reduction in Heterogeneous Aqueous Systems," *Chem. Rev.*, **118**(5), 2313-2339(2018).
10. Zhang, X., Mollamahale, Y. B., Lyu, D., Liang, L., Yu, F., Qing, M., Du, Y., Zhang, X., Tian, Z. Q. and Shen, P. K., "Molecular-level Design of Fe-N-C Catalysts Derived from Fe-dual Pyridine Coordination Complexes for Highly Efficient Oxygen Reduction," *J. Catal.*, **372**, 245-257(2019).
11. Li, J., Chen, S., Li, W., Wu, R., Ibraheem, S., Li, J., Ding, W., Li, L. and Wei, Z., "A 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**(32), 15504-15509(2018).
12. Batool, S. S., Gilani, S. R., Zainab, S. S., Tahir, M. N., Harrison,

W. T. A., Haider, M. S., Syed, Q., Mazhar, S. and Shoaib, M., "Synthesis, Crystal Structure, Thermal Studies and Antimicrobial Activity of a Mononuclear Cu(II)-cinnamate Complex with N,N,N′,N′-tetramethylethylenediamine as Co-ligand," *Polyhedron*, **178**, 114346(2020).
13. Sung Lee, J., Soo Kim, H., Su Lee, J., Park, N. K., Jin Lee, T. and Kang, M., "Synthesis of α-Al_2O_3 at Mild Temperatures by Controlling Aluminum Precursor, pH, and Ethylenediamine Chelating Additive," *Ceram. Int*., **38**(8), 6685-6691(2012).
14. García, Á., Retuerto, M., Dominguez, C., Pascual, L., Ferrer, P., Gianolio, D., Serrano, A., Aßmann, P., Sanchez, D. G., Peña, M. A. and Rojas, S., "Fe Doped Porous Triazine as Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Acid Electrolyte," *Appl. Catal. B Environ*., **264**, 118507(2020).
15. Kose, M., Hepokur, C., Karakas, D., McKee, V. and Kurtoglu, M., "Structural, Computational and Cytotoxic Studies of Square Planar Copper(ii) Complexes Derived from Dicyandiamide," *Polyhedron*, **117**, 652-660(2016).
16. Ahmed, M. S., Begum, H. and Kim, Y. B., "Iron Nanoparticles Implanted Metal-organic-frameworks Based Fe-N-C Catalysts for High-performance Oxygen Reduction Reaction," *J. Power Sources*, **451**, 227733(2020).
17. Fofana, D., Natarajan, S. K., Hamelin, J. and Benard, P., "Low Platinum, High Limiting Current Density of the PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) Based on Multilayer Cathode Catalyst Approach," *Energy*, **64**, 398-403(2014).
18. Mao, Z. X., Wang, M. J., Liu, L., Peng, L., Chen, S., Li, L., Li, J. and Wei, Z., "$ZnCl_2$ Salt Facilitated Preparation of FeNC: Enhancing the Content of Active Species and Their Exposure for Highly-efficient Oxygen Reduction Reaction," *Chinese J. Catal*., **41**(5), 799-806(2020).
19. Zhong, G., Xu, S., Liu, L., Zheng, C. Z., Dou, J., Wang, F., Fu, X., Liao, W. and Wang, H., "Effect of Experimental Operations on the Limiting Current Density of Oxygen Reduction Reaction Evaluated by Rotating-disk Electrode," *ChemElectroChem*, **7**(5), 1107-1114(2020).
20. Matter, P. H., Zhang, L. and Ozkan, U. S., "The Role of Nanostructure in Nitrogen-containing Carbon Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction," *J. Catal*., **239**(1), 83-96(2006).
21. Huang, Y., Liu, K., Kan, S., Liu, P., Hao, R., Liu, W., Wu, Y., Liu, H., Liu, M. and Liu, K., "Highly Dispersed Fe-Nx Active Sites on Graphitic-N Dominated Porous Carbon for Synergetic Catalysis of Oxygen Reduction Reaction," *Carbon*, **171**, 1-9(2021).
22. Zhang, X., Wang, Y., Wang, K., Huang, Y., Lyu, D., Yu, F., Wang, S., Tian, Z. Q., Shen, P. K. and Jiang, S. P., "Active Sites Engineering via Tuning Configuration Between Graphitic-N and Thiophenic-S Dopants in One-step Synthesized Graphene Nanosheets for Efficient Water-cycled Electrocatalysis," *Chem. Eng. J*., **416**, 129096(2021).
23. Zhou, S., Qin, J., Zhao, X. and Yang, J., "3D Hierarchically Macro-/mesoporous Graphene Frameworks Enriched with Pyridinic-nitrogen-cobalt Active Sites as Efficient Reversible Oxygen Electrocatalysts for Rechargeable Zinc-air Batteries," *Chinese J. Catal.*, **42**(4), 571-582(2021).
24. Sun, M., Wu, X., Deng, X., Zhang, W., Xie, Z., Huang, Q. and Huang, B., "Synthesis of Pyridinic-N Doped Carbon Nanofibers and Its Electro-catalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction," *Mater. Lett*., **220**, 313-316(2018).
25. Sun, R. M., Yao, Y. Q., Wang, A. J., Fang, K. M., Zhang, L. and Feng, J. J., "One-step Pyrolysis Synthesis of Nitrogen, Manganese-codoped Porous Carbon Encapsulated Cobalt-iron Nanoparticles with Superior Catalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction," *J. Colloid Interface Sci*., **592**, 405-415(2021).
26. Leng, L., Xu, S., Liu, R., Yu, T., Zhuo, X., Leng, S., Xiong, Q. and Huang, H., "Nitrogen Containing Functional Groups of Biochar: An Overview," *Bioresour. Technol*., **298**, 122286(2019).
27. Palm, I., Kibena-Põldsepp, E., Mäeorg, U., Kozlova, J., Käärik, M., Kikas, A., Leis, J., Kisand, V., Tamm, A. and Tammeveski, K., "Silicon Carbide-derived Carbon Electrocatalysts Dual Doped with Nitrogen and Phosphorus for the Oxygen Reduction Reaction in an Alkaline Medium," *Electrochem. Commun*., **125**, (2021).
28. Huang, X., Wu, X., Niu, Y., Dai, C., Xu, M. and Hu, W., "Effect of Nanoparticle Composition on Oxygen Reduction Reaction Activity of Fe/N-C Catalysts: A Comparative Study," *Catal. Sci. Technol*., **9**(3), 711-717(2019).
29. Gazulla, M. F., Rodrigo, M., Blasco, E. and Orduña, M., "Nitrogen Determination by SEM-EDS and Elemental Analysis," X-Ray Spectrom., **42**(5), 394-401(2013).
30. Jung, W. S. and Popov, B. N., "Hybrid Cathode Catalyst with Synergistic Effect Between Carbon Composite Catalyst and Pt for Ultra-low Pt Loading in PEMFCs," *Catal. Today*, **295**, 65-74 (2017).
31. Jung, W. S., Kim, Y., Noh, Y., Han, H., Park, S., Lee, J. and Kim, W. B., "Comparative Investigation of Nitrogen Species in Transition Metals Incorporated Carbon Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction," *Chem. Phys. Lett*., **708**, 42-47(2018).
32. Subramanian, N. P., Li, X., Nallathambi, V., Kumaraguru, S. P., Colon-Mercado, H., Wu, G., Lee, J. W. and Popov, B. N., "Nitrogen-modified Carbon-based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *J. Power Sources*, **188**(1), 38-44(2009).
33. Li, X., Popov, B. N., Kawahara, T. and Yanagi, H., "Non-precious Metal Catalysts Synthesized from Precursors of Carbon, Nitrogen, and Transition Metal for Oxygen Reduction in Alkaline Fuel Cells," *J. Power Sources*, **196**(4), 1717-1722(2011).
34. Carrillo-Rodríguez, J. C., Garay-Tapia, A. M., Escobar-Morales, B., Escorcia-García, J., Ochoa-Lara, M. T., Rodríguez-Varela, F. J. and Alonso-Lemus, I. L., "Insight Into the Performance and Stability of N-doped Ordered Mesoporous Carbon Hollow Spheres for the ORR: Influence of the Nitrogen Species on Their Catalytic Activity After ADT," *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**(51), 26087-26100(2021).
35. Zhao, H., Zhang, Y., Li, L., Geng, X., Yang, H., Zhou, W., Sun, C. and An, B., "Synthesis of An Ordered Porous Carbon with the Dual Nitrogen-doped Interfaces and its ORR Catalysis Performance," *Chinese Chem. Lett*., **32**(1), 140-145(2021).
36. Lo Vecchio, C., Aricò, A. S., Monforte, G. and Baglio, V., "EDTA-derived Co-N-C and Fe-N-C Electro-catalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Acid Environment," *Renew. Energy*, **120**, 342-349(2018).
37. Mehmood, A., Ali, B., Gong, M., Kim, G. M., Kim, J. Y., Bae, J. H., Kucernak, A., Kang, Y. M. and Nam, K. W., "Development of

a Highly Active Fe-N-C Catalyst with the Preferential Formation of Atomic Iron Sites for Oxygen Reduction in Alkaline and Acidic Electrolytes," *J. Colloid Interface Sci*., **596**, 148-157(2021).
38. Wu, Z., Li, W., Xia, Y., Webley, P. and Zhao, D., "Ordered Mesoporous Graphitized Pyrolytic Carbon Materials: Synthesis, Graphitization, and Electrochemical Properties," *J. Mater. Chem.*, **22**(18), 8835-8845(2012).

Authors
Ho Seok Yoon: Graduate student (Master degree), School of Food Biotechnology and Chemical Engineering, Hankyong National University, 327 Jungang-ro, Anseong, 17579, Korea; dennis966@hknu.ac.kr
Won Suk Jung: Ph.D., Assistant professor, School of Food Biotechnology and Chemical Engineering, Hankyong National University, 327 Jungang-ro, Anseong, 17579, Korea; jungw@hknu.ac.kr