

산소환원반응 촉매용 질소 도핑된 탄소나노섬유의 제조

안건형^a · 이은환^b · 안효진^{a,b,*}

^a서울과학기술대학교 의공학 바이오소재 융합 협동과정 신소재공학 프로그램

^b서울과학기술대학교 신소재공학과

Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Nanofibers for Oxygen Reduction Reaction

Geon-Hyoung An^a, Eun-Hwan Lee^b, and Hyo-Jin Ahn^{a,b,*}

^aProgram of Materials Science & Engineering, Convergence Institute of Biomedical Engineering and Biomaterials, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea

(Received October 11, 2016; Revised November 11, 2016; Accepted November 14, 2016)

Abstract N-doped carbon nanofibers as catalysts for oxygen-reduction reactions are synthesized using electrospinning and carbonization. Their morphologies, structures, chemical bonding states, and electrochemical performance are characterized. The optimized N-doped carbon nanofibers exhibit graphitization of carbon nanofibers and an increased nitrogen doping as well as a uniform network structure. In particular, the optimized N-doped carbon nanofibers show outstanding catalytic activity for oxygen-reduction reactions, such as a half-wave potential ($E_{1/2}$) of 0.43 V, kinetic limiting current density of 6.2 mA cm^{-2} , electron reduction pathways ($n = 3.1$), and excellent long-term stability after 2000 cycles, resulting in a lower $E_{1/2}$ potential degradation of 13 mV. The improvement in the electrochemical performance results from the synergistic effect of the graphitization of carbon nanofibers and the increased amount of nitrogen doping.

Keywords: Oxygen reduction reaction, Carbon nanofiber, Nitrogen doping, Graphitization

1. 서 론

최근 지하 자원의 사용에 따른 환경 오염이 전 세계적으로 문제 되고 있으며, 이를 해결할 수 있는 신재생 에너지 기술에 대한 필요성이 점점 더 증가되고 있다. 신재생 에너지 분야에는 수력, 풍력, 지열 및 전기화학 기반의 에너지 저장소자들이 포함된다. 특히 전기화학 기반의 에너지 소자들 중 연료전지는 노트북 및 랜턴과 같은 휴대용 전자기기에서부터 전기자동차 및 에너지 저장/발전기 등에 이르는 대형 분야에까지 이용이 가능하다[1, 2]. 더욱이 높은 에너지 밀도와 높은 연료 전환 효율을 나타내는 연료전지는 친환경적이기 때문에 최근에 많은 주목을 받고 있다. 다양한 연료전지 중 대표적인 고분자전해질형 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFCs)는

양극, 음극, 이온 교환막, 전해질로 구성되어있다. 이 중에서 양극에서 발생하는 산소환원반응 기술은 전지의 성능 및 가격을 결정짓는 중요 기술 중 하나이다[3, 4]. 왜냐하면 양극에서 진행되는 반응은 음극보다 더 복잡하고 느린 반응이기 때문이다[5]. 일반적으로 촉매 특성이 우수하며 높은 전기 전도성을 보유하는 백금이 양극에서 산소환원 반응을 위한 촉매로 사용된다. 하지만, 백금 촉매의 경우 높은 가격과 낮은 전기화학적 안정성, 높은 과전압 손실이라는 단점을 보유하고있다[6]. 따라서, 최근에 백금을 대체하는 비백금계 촉매에 대한 연구가 주목 받고있다[7]. 특히, 우수한 물리적/화학적 안정성 및 높은 전기전도도를 지니는 탄소 소재에 관심이 집중되고있다. 탄소소재에 질소가 도핑 되면 전기전도도 향상과 동시에 산소환원반응에서 산소의 흡착 및 분해 능력이 된다[8]. 예를 들면,

*Corresponding Author: Hyo-Jin Ahn, TEL: +82-2-970-6622, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: hjahn@seoultech.ac.kr

Peng는 멜라닌을 열 분해하여 질소가 도핑된 그래핀을 합성하였고, 우수한 산소환원반응 활성도를 보고하였다[9]. 또한, Liu는 1, 10-Phenanthroline monohydrochloride monohydrate를 이용하여 질소가 도핑된 탄소 시트를 합성하였고, 이를 산소환원반응용 촉매로 이용하였다[10]. 하지만, 다양한 탄소 소재중에서 탄소나노섬유를 기반으로 질소 도핑을 진행하는 연구는 미비한 실정이다. 탄소나노섬유는 넓은 비표면적($>350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 높은 전기전도도(10^2 S cm^{-1}), 우수한 물리적/화학적 안정성 특성을 가지고 있고, 게다가 1차원 구조의 섬유가 연결된 네트워크 구조로 형성되어 있어 효율적인 전자 이동을 제공하기 때문에 산소환원반응용 촉매로 사용하기에 적합할 것으로 판단된다[11-15].

따라서, 본 논문에서는 전기방사법과 탄화 과정을 통해서 질소 도핑된 탄소나노섬유를 제조하였다. 질소 도핑을 위해서 질소 함량이 높은 iron(II) phthalocyanine를 전구체로 선정하였으며, 이들의 양을 조절하여 질소 도핑된 탄소나노섬유를 최적화하였다. 제조된 샘플들은 산소환원반응을 위한 촉매로 이용하였고, 촉매의 활성도 및 전기화학적 안정성을 평가하였다.

2. 실험 방법

산소환원반응용 촉매로 사용하기 위하여 질소 도핑된 탄소나노섬유를 전기방사법을 이용하여 다음과 같이 제조하였다. 전기방사법은 나노섬유를 제조하기 위해 가장 널리 사용되는 공정이며 가격이 저렴하고 대면적화에 용이하다[16, 17]. 먼저, 탄소 전구체인 polyacrylonitrile (PAN, Mw = 150,000 g/mol, Aldrich)을 N,N-Dimethylformamide(DMF, Aldrich) 용매에 5 시간 동안 용해하였다. 그리고 나서 질소 전구체인 iron(II) phthalocyanine ($\text{FeC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$)를 용매 대비 각각 4, 8 wt%를 첨가하여 2 시간 동안 교반 시켰다. 그리고 나서 용액을 플라스틱 주사기에 옮긴 후 23 게이지의 직경을 지니는 스테인레스 바늘을 장착했다. 용액이 담긴 주사기를 공급기에 장착하고 주사기와 포집판 사이의 거리를 15 cm로 설치하였다. 공급기의 주입 속도는 0.03 mL/h로 고정 하였고, 직류전원공급기를 이용하여 13 kV 전압을 유지하며 전기방사를 실시하였다. 얻어지는 나노섬유들은 230°C에서 2시간 동안 공기중에서 안정화를 시킨 후 그 후 800°C에서 2시간 동안 고순도 질소 분위기에서 탄화 시켰다.

질소 도핑된 탄소나노섬유의 형태학적 및 구조적 특성을 분석하기 위하여 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, FESEM) 및 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 이용하였다. 또한, 결정구조 및 화학적 결합상태는 X-선 회절분석(X-ray

diffraction, XRD)과 X-선 광전자 주사법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 이용하여 분석하였다. 질소 도핑된 탄소나노섬유의 촉매 특성을 평가하기 위한 전기화학적 분석은 널리 알려진 삼전극 시스템과 함께 전기화학계측장비(potentiostat/galvanostat)를 이용하여 실시하였다. 삼전극 시스템은 작업전극(0.07 cm^2 , a glassy carbon electrode), 기준전극(Ag/AgCl, saturated KCl) 및 상대전극(Pt gauze)으로 구성하였다. 전해질은 0.1 M HClO_4 용액을 사용하였다. 질소 도핑된 탄소나노섬유를 Nafion과 무게비로 8:2의 비율을 이용하여 잉크를 제조하였고, 이를 2일간 고르게 분산 시켰다. 작업 전극 위에 제조된 촉매 잉크를 고르게 코팅 한 후 건조하였다. 촉매의 산화환원 반응을 분석하기 위하여 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 측정하였다. 이때 -0.2 V에서 1.0 V (vs. Ag/AgCl) 사이의 전압 범위 내에서 전위주사속도를 50 mV s^{-1} 로 고정하였다. 더불어, 산소환원반응을 분석하기 위하여 선형 이동 전압 곡선(linear sweep voltammograms, LSV)을 산소가 충분히 공급된 전해질내에서 서로 다른 전극 회전속도(400, 900, 1600, 2500 rpm)를 이용하여 측정하였다. 더 나아가서, 제조된 촉매들의 전기화학적 안정성을 확인하기 위하여 2,000회의 순환전압전류법을 진행 한 뒤에 선형 이동 전압 곡선 측정하여 초기 대비 촉매 안정성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 (a, d) 탄소나노섬유, (b, e) 4 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유 및 (c, f) 8 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 저배율 및 고배율 주사 전자 현미경 이미지를 나타낸다. 그림 1에서 보여지는 것처럼, 모든 샘플은 연결된 네트워크 구조로 제조되었으며 이는 산소환원반응 중 효율적인 전자 이동을 제공한다[18, 19]. 평균 직경의 경우 탄소나노섬유는 약 213 nm~233 nm, 4 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 경우 약 291 nm~309 nm, 그리고 8%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 경우 약 321 nm~341 nm로 관찰되었다. 질소 도핑된 탄소나노섬유의 직경 증가는 질소 도핑을 위한 전구체 양의 증가 때문으로 판단된다. 하지만, 9 wt% 이상의 질소 전구체를 사용 할 경우 용액의 높은 점도로 인하여 전기방사가 이뤄지지 않았고, 따라서 8 wt% 보다 전구체의 함량이 증가된 탄소나노섬유를 얻을 수 없었다. 제조된 샘플들의 보다 자세한 구조분석을 위해 투과 전자 현미경 분석을 수행하였다.

그림 2은 (a) 탄소나노섬유, (b) 4 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유 및 (c) 8 wt%의 질소 전

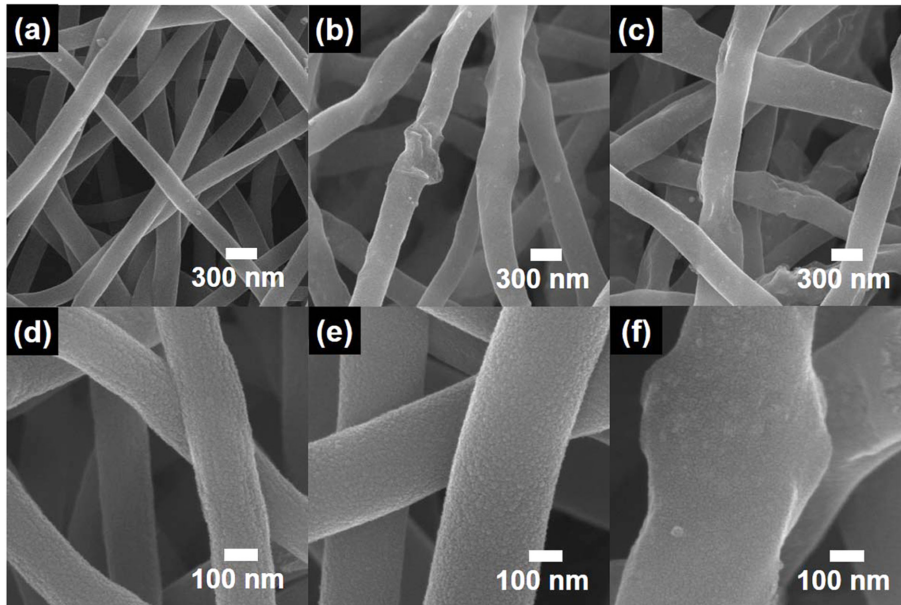


Fig. 1. Low-resolution (a-c) and high-resolution (d-f) FESEM images of CNFs, N-doped CNFs using 4 wt% precursor, and N-doped CNFs using 8 wt% precursor.

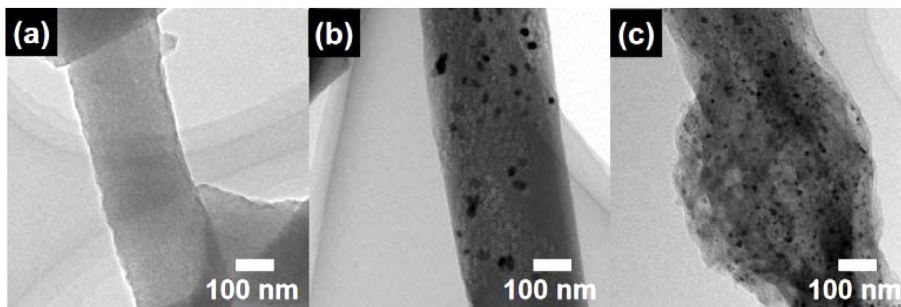


Fig. 2. TEM images of (a) CNFs, (b) N-doped CNFs using 4 wt% precursor, and (c) N-doped CNFs using 8 wt% precursor.

구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 투과 전자 현미경 이미지를 나타낸다. 그림 2(a)에서 보여지는 것 같이 탄소나노섬유는 명암이 전체적으로 균일한 것으로 보아 단일 상으로 이루어진 비정질 탄소나노섬유임을 의미한다. 반면 4 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유(그림 2(b)) 및 8 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유(그림 2(c))는 내부에 상대적으로 어두운 11~17 nm의 크기를 지니는 나노입자들이 관찰되므로, 탄소나노섬유와 나노입자로 이루어진 복합체 구조임을 알 수 있다. 이러한 나노입자의 형성은 질소전구체에 포함된 철 전구체 때문일 것으로 판단된다. 게다가, 첨가되는 질소전구체의 양이 증가할수록 내부에 존재하는 나노입자의 양이 증가하는 것을 그림 2(c)를 통해서 확인할 수 있다.

그림 3은 탄소나노섬유, 4 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유 및 8 wt%의 질소 전구체를 사용

한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 X-선 회절분석 결과를 나타낸다. X-선 회절분석 그래프에서 탄소나노섬유는 완만한 회절 피크를 나타내는데 이는 탄소나노섬유가 전형적인 비정질임을 의미한다. 그리고 약 25°에서 회절 피크가 나타나는데, 이것은 그래파이트의 (002)면을 나타낸다[14]. 4 wt% 및 8 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 경우 그래파이트를 나타내는 피크가 고각도 이동하면서 동시에 회절 강도가 증가하는데 이는 탄소나노섬유의 흑연화(space group P63mc [186], JCPDS card No. 75-1621)를 의미한다. 이러한 현상은 탄소나노섬유내부에 포함된 철 나노입자가 흑연화를 위한 촉매로 이용되었기 때문이다. 탄소나노섬유의 흑연화는 전기전도도의 증가를 기반으로 산소환원반응용 촉매 성능을 향상시킬 수 있다 [7]. 그리고, 4 wt% 및 8 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유에서 또다른 회절 피크가 44.7°,

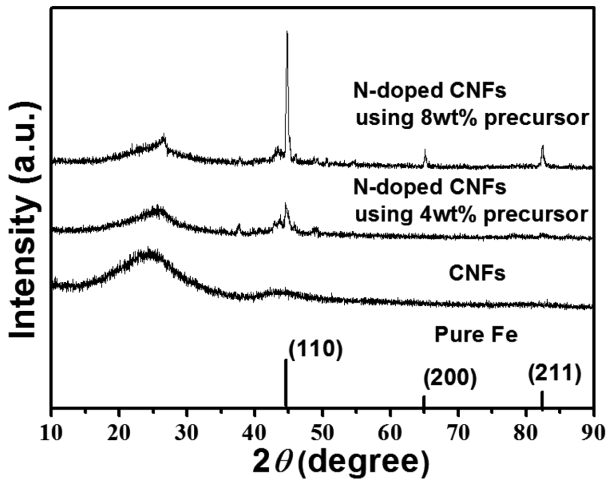


Fig. 3. XRD patterns of CNFs, N-doped CNFs using 4 wt% precursor, and N-doped CNFs using 8 wt% precursor.

65.0° 및 82.4°에서 관찰되고, 이는 체심입방구조(body-centered structure)구조의 (110), (200) 및 (211) plane (space group $Im\bar{3}m$ [229]; JCPDS card No. 87-0721)과 일치한다. 따라서, 탄소나노섬유 합성 중 철이 포함된 전구체에 의하여 철 입자가 형성되었음을 알 수 있다.

제조된 탄소나노섬유들의 질소 도핑을 분석하기 위하여 X-선 광전자 주사법을 이용하여 분석한 결과를 그림 4에 나타내었다. 스펙트럼은 C 1s의 284.5 eV를 기준으로 보정하여 진행하였다. N 1s 스펙트럼은 pyridinic-N-oxide N (403.0±0.2 eV), graphitic-N (401.0±0.2 eV), pyrrolic-N (400.0±0.2 eV) 및 pyridinic-N (398.4±0.2 eV)와 같은 4개의 주요 피크로 나눌 수 있다[7]. 특히, 이 중에서 graphitic-N과 pyrrolic-N은 산소환원반응에 직접적으로 참여하는 주요 질소 도핑 위치이다. 따라서 이들의 도핑 양의 증가는 산소환원반응 활성을 향상시키는데 가장 큰 영향을 미친다[1, 2]. 서로 다른 도핑 위치에 따른 도핑 양은 각 피크들의 영역을 이용하여 계산되어 표 1에 종합하였다. 탄소나노섬유의 경우 graphitic-N과 pyrrolic-N의 도핑 양이 각각 27% 및 5.5%로 매우 낮은 수준임을 알 수 있고, 이는 산소환원반응 촉매로 사용하기 위해서는 추가적인 공정을 이용하여 질소 도핑이 필요함을 나타낸다. 반면에, 질소

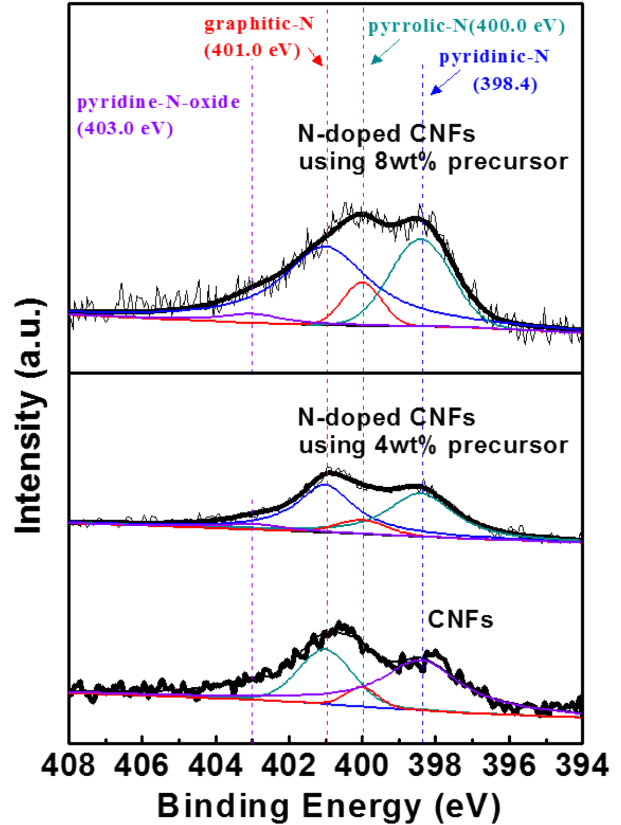


Fig. 4. The N 1s XPS spectra of CNFs, N-doped CNFs using 4 wt% precursor, and N-doped CNFs using 8 wt% precursor.

전구체의 양이 증가 할수록 graphitic-N과 pyrrolic-N의 도핑 양이 증가 함을 알 수 있다. 특히, 8 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 경우 graphitic-N과 pyrrolic-N의 도핑 양이 각각 57.0% 및 9.2%로 증가한 것을 나타내었다. 이는 탄소 격자에 질소 도핑이 성공적으로 이루어졌음을 나타낸다. 또한, graphitic-N의 양이 눈에 띄게 증가한 이유는, 탄소나노섬유 내부에 존재하는 철 나노입자에 의한 흑연화가 graphitic-N 도핑을 촉진 시키기 때문이다[7]. 이렇게 성공적으로 진행된 graphitic-N과 pyrrolic-N의 도핑 양의 증가는 산소의 흡착 및 분해를 촉진시켜 산소환원반응 촉매 성능을 향상시킬 수 있다.

그림 5(a)은 탄소나노섬유, 4 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유 및 8 wt%의 질소 전구체를

Table 1. Concentration of different nitrogen species on the surfaces.

Samples	Concentration of different nitrogen species (%)			
	Pyridinic (398.4 eV±0.3 eV)	Pyrrolic (400.0 eV±0.3 eV)	Graphitic (401.0 eV±0.3 eV)	Pyridine (403.0 eV±0.3 eV)
CNFs	51.6	5.5	27.0	15.9
N-doped CNFs using 4 wt% precursor	42.1	7.6	44.9	5.4
N-doped CNFs using 8 wt% precursor	29.2	9.2	57.0	4.6

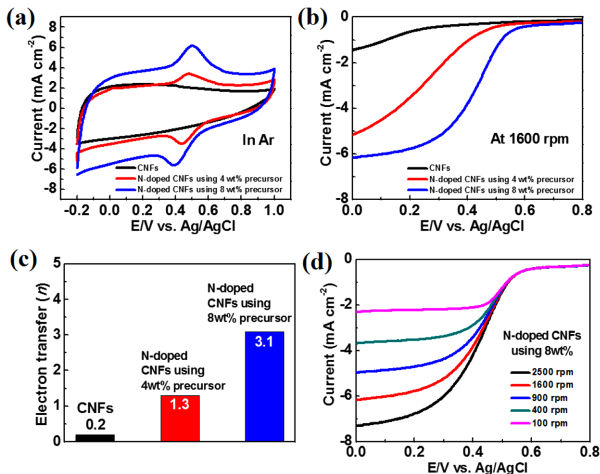


Fig. 5. (a) CV curves of samples in an Ar-saturated 0.1 M HClO₄ electrolyte at a scan rate of 50 mV s⁻¹ in the range of -0.2 to 1.0V. (b) The polarization curves of CNFs, N-doped CNFs using 4 wt% precursor, and N-doped CNFs using 8 wt% precursor in an O₂-saturated 0.1 M HClO₄ electrolyte at a sweep rate of 5 mV s⁻¹ at rotational speeds of 1,600 rpm. (c) The electron transfer of CNFs, N-doped CNFs using 4 wt% precursor, and N-doped CNFs using 8 wt% precursor. (d) The polarization curves of N-doped CNFs using 8 wt% precursor in an O₂-saturated 0.1 M HClO₄ electrolyte at a sweep rate of 5 mV s⁻¹ at various rotational speeds in range from 400, 900, 1,600, and 2,500 rpm.

사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 전기화학적 특성을 분석한 순환전압전류 실험곡선이다. 이는 삼전극 시스템을 기반으로 하여 전위 주사속도를 50 mV s⁻¹로 고정된 후 진행하였다. 탄소나노섬유의 경우 일반적으로 탄소 소재가 나타내는 전기이중층 곡선을 나타낸다. 질소 도핑된 탄소나노섬유의 경우 내재된 철 나노 입자에 의한 Fe(II)/Fe(III) 산화/환원 반응이 0.3-0.5 V에서 관찰된다[7]. 특히, 8 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 경우 가장 넓은 전압 전류 면적을 지니고있으며, 이는 높은 전기화학적 반응 면적을 보유함을 의미한다. 그림 5(b)은 탄소나노섬유, 4 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유 및 8 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 선형 이동 전압 곡선을 나타낸 것이다. 이는 1600 rpm의 전극 회전속도에서 측정하였다. 탄소나노섬유의 경우 전류 값이 거의 평행하게 나타나는데 이는 산소환원반응이 일어나지 않음을 의미한다. 반면에, 질소 도핑된 탄소나노섬유의 경우에는 낮은 전압으로 측정이 진행될수록 전류 값이 떨어지게 되는데 이는 산소환원반응이 일어남을 의미한다. 일반적으로, 촉매의 산소환원반응 활성도를 나타내는 방법으로는 반파 전위(half-wave potential) 값을 이용하며, 선형 이동 전압 곡선

에서 전류 값이 하강이 시작되는 지점과 종료되는 구간에서 중간 지점의 전압 값으로 나타낸다. 8 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 경우 0.43 V로 0.22 V를 나타낸 4 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유 보다 우수한 산소 환원 능력을 나타냈다. 게다가 산소환원반응이 종료되었을 때도 8 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 경우 6.2 mA cm⁻²으로 5.1 mA cm⁻²의 전류밀도를 보유하는 4wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유 보다 우수한 산소 환원 능력을 나타냈다. 제조된 촉매들의 동역학적 과정을 확인하기 위하여, Koutecky-Levich (K-L)식을 이용하여 산소환원반응시에 생성되는 전자 이동수(electron transfer, *n*)를 계산 후 그림 5(c)에 나타내었다[7]. 이는 각 400, 900, 1600, 2500 rpm의 전극 회전속도에서 얻어진 선형 이동 전압 곡선을 이용하였다. 탄소나노섬유의 경우 0.2로 매우 낮은 전자 이동 수를 나타내었고, 질소 도핑 양이 증가 할수록 전자 이동 수가 증가함을 알 수 있다. 특히, 8 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 경우 3.1의 높은 전자 이동 수를 나타냈으며, 이는 이론적으로 최대 전자 이동 수인 4에 거의 근접함을 나타내었다. 이렇게 계산되어 얻어진 전자 이동 수는 선형 이동 전압 곡선에서 보여지는 촉매 활성 능력과 일치함을 보여준다. 8 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 향상된 산소환원반응 촉매 활성도는 두 가지 주요 영향으로 설명 할 수 다. 첫째로, 탄소나노섬유에 내재된 철 나노 입자에 의해 비정질의 탄소나노섬유가 흑연화되어 전기전도도가 향상되었기 때문이다. 둘째로, 질소 전구체에 의하여 산소환원반응에 직접적으로 영향을 미치는 graphitic-N과 pyrrolic-N의 도핑 양이 증가하였기 때문이다. 그림 5(d)은 8 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 400, 900, 1600, 2500 rpm의 전극 회전속도에서 얻어진 선형 이동 전압 곡선을 나타낸다. 전극의 회전속도가 증가 할 수록 전류 값은 증가하였고, 이는 빠른 전극 회전속도에서 산소가 빠르게 확산되었기 때문이다. 따라서, 측정된 선형 이동 전압 곡선을 통해서 제조된 촉매는 다양한 산소 공급속도에서도 우수한 촉매 특성을 발휘 할 수 있음을 나타낸다.

4 wt% 및 8 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 전기화학적 안정성을 평가하기 위하여 2,000회의 순환전압전류법을 진행 한 뒤에 다시 선형 이동 전압 곡선 측정하여 초기 대비 안정성을 평가하였고, 이를 그림 6에 나타내었다. 탄소나노섬유의 경우 산화환원반응이 일어나지 않기 때문에 측정을 실시하지 않았다. 4 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 경우 반파 전위의 감소 값이 30 mV를 나타내었다.

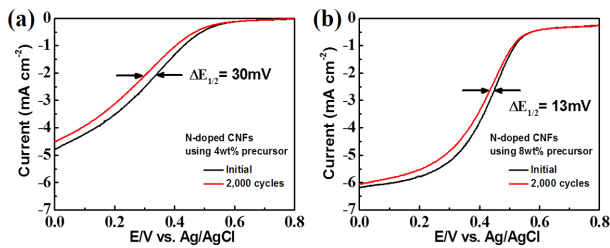


Fig. 6. Polarization curves of (a) N-doped CNFs using 4 wt% precursor and (b) N-doped CNFs using 8 wt% precursor before and after long-term stability test in an O_2 -saturated 0.1 M $HClO_4$ electrolyte at a scan rate of 5 mV s^{-1} at rotational speeds of 1,600 rpm. The long-term stability tests were conducted using CVs up to 2,000 cycles in the range of 0.4 to 0.9V at a scan rate of 50 mV s^{-1} in an O_2 -saturated electrolyte.

반면에, 8 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유의 경우 반과 전위의 감소 값이 13 mV로 매우 적은 감소량을 나타냈으며, 이는 우수한 전기화학적 안정성을 의미한다. 이렇게 전기화학적 안정성이 향상된 이유는 도핑 양이 증가된 graphitic-N은 질소와 탄소와의 강한 결합력을 기반으로 우수한 산소환원반응 안정성을 제공하기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 산소환원반응용 촉매로 이용하기 위하여 전기방사법과 탄화를 통해 질소가 도핑된 탄소나노섬유를 성공적으로 제조하였다. 질소 도핑에 적합한 iron(II) phthalocyanine를 전구체로 이용하였고, 용매 대비 8 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유로 최적화하였다. 최적화된 8 wt%의 질소 전구체를 사용한 질소 도핑된 탄소나노섬유는 0.43 V의 반과 전위 값, 6.2 mA cm^{-2} 의 전류 밀도 및 3.1의 전자 이동 수를 보유하였다. 또한 2,000 회의 순환전압전류법을 진행 한 뒤에 다시 선형 이동 전압 곡선 측정하여 초기 대비 전기화학적 안정성을 평가하였을 때 반과 전위의 감소 값이 13 mV로 매우 적은 감소량을 나타내어 우수한 전기화학적 안정성을 나타내었다. 이렇게 전기화학적 촉매 특성이 향상된 이유는, 탄소나노섬유 내부에 존재하는 철 나노입자에 의해 흑연화에 따른 전기전도도 향상과 더불어 산소환원반응에 직접적인 영향을 끼치는 graphitic-N과 pyrrolic-N의 도핑 양이 각각 57.0% 및 9.2%로 증

가하였기 때문이다. 따라서, 질소 도핑된 탄소나노섬유는 값비싼 백금 촉매와 낮은 산소환원반응 촉매 활성도를 보유하는 탄소나노섬유를 대체할 수 있는 저가격, 고성능 산소환원반응 촉매로 유망할 전망이다.

감사의 글

This study was financially supported by the Research Program funded by the Seoul National University of Science and Technology.

References

- [1] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen and J.-P. Dodelet: *Science*, **324** (2009) 71.
- [2] G. H. An and H. J. Ahn: *Kor. J. Mater. Res.*, **22** (2012) 421.
- [3] J. Snyder, T. Fujita, M. W. Chen and J. Erlebacher: *Nat. Mater.*, **9** (2010) 904.
- [4] M. K. Jeon, C. H. Lee, G. I. Park and K. H. Kang: *J. Power Sources*, **216** (2012) 400.
- [5] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock and L. Dai: *Science*, **323** (2009) 760.
- [6] G. H. An and H.-J. Ahn: *J. Electroanal. Chem.*, **707** (2013) 74.
- [7] G. H. An, E.-H. Lee and H.-J. Ahn: *J. Alloys Compd.*, **682** (2016) 746.
- [8] B. Wang: *J. Power Sources*, **152** (2005) 1.
- [9] H. Peng, Z. Mo, S. Liao, H. Liang, L. Yang, F. Luo, H. Song, Y. Zhong and B. Zhang: *Sci. Rep.*, **3** (2013) 1765.
- [10] Y. L. Liu, X. Y. Xu, P. C. Sun and T. H. Chen: *Int. J. Hydrogen Energy*, **40** (2015) 4531.
- [11] G. H. An and H. J. Ahn: *Carbon*, **65** (2013) 87.
- [12] G. H. An and H. J. Ahn: *Ceram. Int.*, **38** (2012) 3197.
- [13] G. H. An, J. I. Sohn and H. J. Ahn: *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, **4** (2016) 2049.
- [14] G. H. An, B. R. Koo and H. J. Ahn: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (2016) 6587.
- [15] G. H. An and H. J. Ahn: *Kor. J. Mater. Res.*, **23** (2013) 143.
- [16] D. Y. Sin, G. H. An and H. J. Ahn: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **22** (2015) 350.
- [17] B. R. Koo, G. H. An and H. J. Ahn: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **21** (2014) 108.
- [18] D. Y. Sin, G. H. An and H. J. Ahn: *Kor. J. Mater. Res.*, **25** (2015) 113.
- [19] H. L. An, G. H. An and H. J. Ahn: *Kor. J. Mater. Res.*, **26** (2016) 250.