

산소환원반응을 위한 탄화철이 내재된 질소 도핑된 탄소의 제조

이영근¹ · 안건형² · 안효진^{1,2†}

¹서울과학기술대학교 신소재공학과, ²서울과학기술대학교 의공학-바이오소재 융합 협동과정 신소재공학프로그램

Synthesis of Fe₃C-Embedded Nitrogen Doped Carbon for Oxygen Reduction Reaction

Young-Geun Lee¹, Geon-Hyoung An² and Hyo-Jin Ahn^{1,2†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

²Program of Materials Science & Engineering, Convergence Institute of Biomedical Engineering and Biomaterials, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

(Received September 6, 2018 : Revised September 20, 2018 : Accepted October 8, 2018)

Abstract The design of non-precious electrocatalysts with low-cost, good stability, and an improved oxygen reduction reaction(ORR) to replace the platinum-based electrocatalyst is significant for application of fuel cells and metal-air batteries with high energy density. In this study, we synthesize iron-carbide(Fe₃C) embedded nitrogen(N) doped carbon nanofiber(CNF) as electrocatalysts for ORRs using electrospinning, precursor deposition, and carbonization. To optimize electrochemical performance, we study the three stages according to different amounts of iron precursor. Among them, Fe₃C-embedded N doped CNF-1 exhibits the most improved electrochemical performance with a high onset potential of -0.18 V, a high E_{1/2} of -0.29 V, and a nearly four-electron pathway (n = 3.77). In addition, Fe₃C-embedded N doped CNF-1 displays excellent long-term stability with the lowest ΔE_{1/2} = 8 mV compared to the other electrocatalysts. The improved electrochemical properties are attributed to synergistic effect of N-doping and well-dispersed iron carbide embedded in CNF. Consequently, Fe₃C-embedded N doped CNF is a promising candidate for non-precious electrocatalysts for high-performance ORRs.

Key words oxygen reduction reaction, carbon nanofiber, nitrogen doping, iron carbide.

1. 서 론

산소환원반응은 전기화학적 에너지 변환 및 저장 소자의 핵심적인 양극 반응이며, 특히 연료전지 및 금속 공기 전지와 같은 높은 에너지 밀도를 갖는 소자에서 이용되고 있다. 하지만, 산소환원반응은 음극에서 발생하는 반응과 비교하여 더 복잡하고 느린 반응이기 때문에 산소환원반응을 촉진시킬 수 있는 합리적인 촉매 설계를 통하여 향상된 전기화학반응을 이끌어내야 한다.¹⁻⁴⁾ 일반적으로, 산소환원반응의 더딘 속도를 향상시키는 것으로 백금계 전기화학 촉매가 가장 많이 사용되고 있지만, 백

금계 촉매의 경우 높은 가격, 희소성, 높은 과전압 손실 및 낮은 안정성이라는 치명적인 문제점을 갖고 있다.⁵⁻⁷⁾ 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근 백금을 대체할 수 있는 비백금계 소재에 대한 연구가 활발히 진행중이며, 우수한 물리적 및 화학적 안정성과 함께 높은 전기전도도를 갖는 탄소 소재가 많은 관심을 끌고 있다. 탄소 소재로는 탄소나노튜브, 그래핀, 흑연, 탄소나노섬유 등이 있으며, 이들 중 탄소나노섬유는 우수한 물리적 및 화학적 안정성, 높은 전기전도도(10^2 S cm^{-1}) 및 넓은 비표면적($> 350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)의 특성을 지니고 있을 뿐만 아니라 1차원 구조의 섬유가 네트워크 구조로 이루어져 있어 전

[†]Corresponding author

E-Mail : hjahn@seoultech.ac.kr (H.-J. Ahn, Seoul Nat'l Univ. of Sci. and Tech.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

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.

자 이동을 효율적으로 전달 할 수 있다.^{8,9)} 이러한 탄소 소재에 황, 불소, 인, 질소 등과 같은 이종원소들을 도핑하여 산소환원반응을 향상시킬 수 있으며, 특히 이종원소 중 질소 도핑된 탄소는 기존의 탄소와 비교하여 향상된 산소환원반응 활성도를 보이는데 이는 효율적인 산소 흡착과 함께 산소의 환원을 돕기 때문이다.¹⁰⁻¹³⁾ 하지만, 질소 도핑된 탄소는 여전히 백금계 촉매와 비교하여 산소환원반응 활성도가 상대적으로 낮게 나타난다. 이는 탄소에 도핑 될 수 있는 질소의 양이 제한적이기 때문이다. 이러한 문제점을 극복할 수 있는 방법은 탄소 소재에 탄화물, 질화물, 황화물 등을 복합화하여 산소환원반응 활성도를 향상시키는 것이다. 탄화물 중 하나인 탄화철은 우수한 산소 흡착력을 갖고 있어 질소 도핑된 탄소의 부족한 촉매 활성 면적을 향상시킬 수 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 따라서, 질소 도핑된 탄소나노섬유에 탄화철의 복합화는 산소환원반응용 비백금계 촉매로서 적합할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 전기방사법, 전구체 코팅 및 탄화 과정을 통하여 탄화철을 내재한 질소 도핑된 탄소나노섬유를 제조하였다. 질소 도핑 및 탄화철을 탄소나노섬유에 도입하기 위하여 질소 함량이 높은 iron(II) phthalocyanine을 전구체로 활용하였으며, 전구체 코팅시 이들의 양을 체계적으로 조절하여 탄화철이 내재된 질소 도핑된 탄소나노섬유를 최적화하였다. 제조된 샘플들은 산소환원반응용 촉매로 사용되었고, 촉매의 활성도 및 전기화학적 안정성을 규명하였다.

2. 실험 방법

탄화철이 내재된 질소 도핑된 탄소나노섬유를 산소환원반응용 비귀금속 촉매로 이용하기 위하여 전기방사법, 전구체 코팅 및 탄화를 이용하여 다음과 같이 제조하였다. 먼저, N, N-Dimethylformamide(DMF, Aldrich) 용매에 탄소 전구체인 polyacrylonitrile(PAN, $M_w = 150,000 \text{ g mol}^{-1}$, Aldrich)을 3시간 동안 용해하였다. 그리고 나서 용액을 10 mL 플라스틱 주사기에 옮긴 후 23게이지를 갖는 스테인리스 바늘을 장착했다. 공급기에 용액이 담긴 주사기를 장착하고 알루미늄 포집판과 바늘 팁의 거리를 15 cm로 설치하였다. 0.03 mL h⁻¹로 공급기의 주입 속도를 유지한 채 직류전원 공급기를 이용하여 전압을 13 kV로 유지하면서 전기방사를 진행하였다. 전기방사 후 얻어지는 PAN기반 나노섬유에 탄화철을 내부에 생성하기 위해 전구체 코팅을 다음과 같이 진행하였다. 전구체인 iron(II) phthalocyanine($\text{FeC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$, Aldrich)을 Ethanol($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Aldrich) 용매 대비 0.5 wt%, 1 wt% 및 2 wt%로 용해하였다. 그 다음, 얻어지는 나노섬유를 준비

된 용액과 함께 1시간 동안 교반 시킨 후 오븐에서 50 °C로 건조하였고 얻어지는 샘플들은 280 °C에서 2시간 동안 안정화를 시킨 후 고순도(99.999 %) 질소 분위기에서 800 °C 탄화 과정을 통하여 탄화철이 내재된 질소 도핑된 탄소나노섬유를 제조하였다. 따라서, 본 논문에서는 철 전구체를 0.5 wt%, 1 wt% 및 2 wt%로 조절한 탄화철이 내재된 질소 도핑된 탄소나노섬유를 Fe₃C-embedded N doped CNF-0.5, Fe₃C-embedded N doped CNF-1 및 Fe₃C-embedded N doped CNF-2로 각각 언급될 것이다. 모든 샘플의 구조 및 형태 분석은 전계방사형 주사전자 현미경(FESEM, Hitachi S-4800)과 투과전자현미경(MULTI/TEM; Tecnai G², KBSI Gwangju Center) 이 이용하였다. 또한, 그들의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Rint 2500)을 이용하였고, X-선 광전자 주사법(X-ray photo-electron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250 equipped with an Al k_α X-ray source)을 이용하여 표면에서의 화학적 결합상태를 규명하였다. Fe₃C-embedded N doped CNF의 산소환원반응 촉매 특성을 평가하기 위하여 potentiostat/galvanostat(Ecochemie Autolab PGST302N, Netherlands)과 함께 삼전극 시스템을 이용하여 전기화학적 분석을 진행하였다. 삼전극 시스템은 작업전극(glassy carbon electrode, area = 0.0706 cm²), 상대전극(Pt gauze) 및 기준전극(Ag/AgCl, saturated KCl)으로 구성되어 있다. Fe₃C-embedded N doped CNF는 Nafion(Aldrich)과 8:2비율의 무게비로 촉매잉크를 제조하여 3일간 고르게 분산시켰다. 제조된 촉매잉크를 작업전극 위에 고르게 코팅한 후 오븐에서 50 °C로 건조하였고, 전해질은 0.1 M 수산화칼륨(Potassium hydroxide, KOH)용액을 사용하였다. Fe₃C-embedded N doped CNF의 산소환원반응 특성은 산소가스가 충분히 공급된 전해질내에서 선형 이동 전압 곡선(linear sweep voltammogram, LSV)을 이용하여 측정하였다. 이 때, 5 mV s⁻¹의 scan rate으로 -0.7 V에서 0.2 V까지의 전압 범위에서 1,600 rpm의 회전속도로 선형이동전압곡선을 측정하였다. 더 나아가서, 제조된 촉매들의 전기화학적 안정성을 분석하기 위하여 순환전압-전류측정법(Cyclic Voltammetry, CV)을 -0.9 V에서 0.4 V까지인(vs. Ag/AgCl) 전압 범위에서 50 mV s⁻¹의 scan rate으로 3,000회 동안 진행한 후 선형 이동 전압 곡선을 측정하여 초기 대비 촉매의 안정성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Fe₃C-embedded N doped CNF-0.5 [Fig. (a, d)], Fe₃C-embedded N doped CNF-1 [Fig. (b, e)] 및 Fe₃C-embedded N doped CNF-2 [Fig. (c, f)]의 전계방

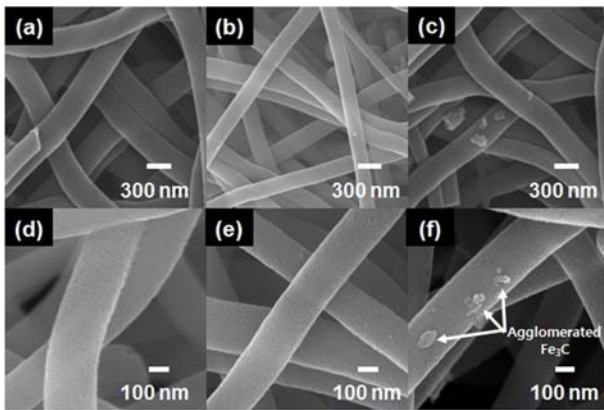


Fig. 1. FESEM images of (a, d) Fe₃C-embedded N doped CNF-0.5, (b, e) Fe₃C-embedded N doped CNF-1, and (c, f) Fe₃C-embedded N doped CNF-2.

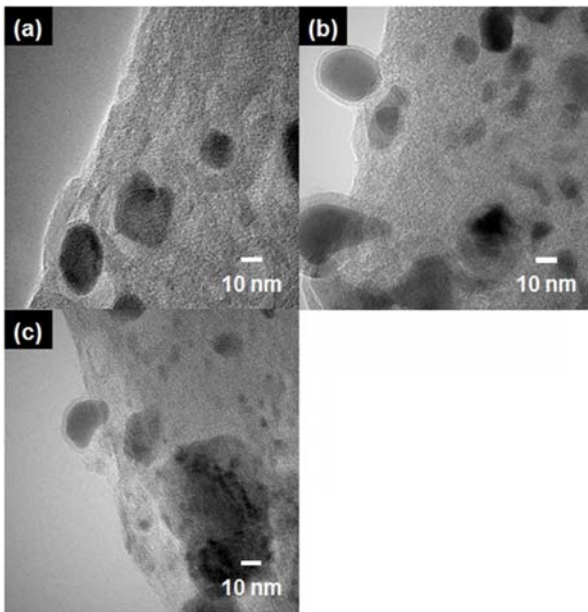


Fig. 2. TEM images of (a) Fe₃C-embedded N doped CNF-0.5, (b) Fe₃C-embedded N doped CNF-1, and (c) Fe₃C-embedded N doped CNF-2.

사형 주사전자 현미경 이미지를 나타낸다. Fig. 1에서 보여지는 것처럼, 모든 샘플은 매끈한 표면을 갖는 탄소나노섬유의 형상을 보이며, 균일하게 제조되었다. 평균 직경의 경우 Fig. 1(a, d)는 약 252.03-289.87 nm, Fig. 1(b, e)의 경우 약 248.84-275.46 nm 및 Fig. 1(c, f)의 경우 254.74-291.32 nm로 관찰되었다. 그러나 Fe₃C-embedded N doped CNF-2의 경우 탄소나노섬유 표면에 응집된 탄화철이 관찰되는데, 이는 전구체 코팅과정에서 철 전구체의 양이 과잉 되었기 때문으로 판단된다. 제조된 샘플들의 형상과 구조적인 특성을 더 자세히 분석하기 위해 투과 전자 현미경 분석을 진행하였다.

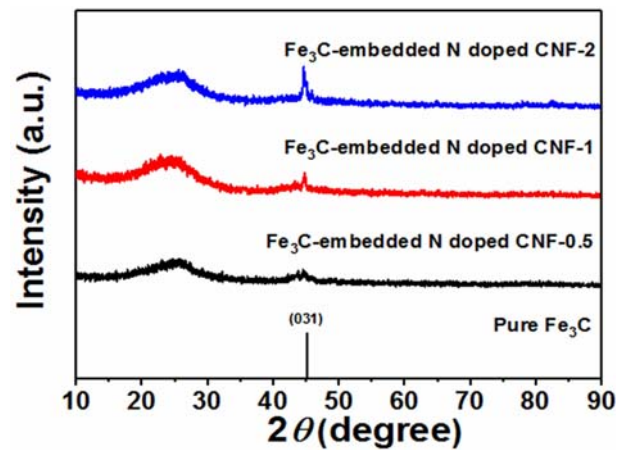


Fig. 3. XRD data of Fe₃C-embedded N doped CNF-0.5, Fe₃C-embedded N doped CNF-1, and Fe₃C-embedded N doped CNF-2.

Fig. 2(a)는 Fe₃C-embedded N doped CNF-0.5, Fig. 2(b)는 Fe₃C-embedded N doped CNF-1 및 Fig. 2(c)는 Fe₃C-embedded N doped CNF-2의 투과전자현미경 이미지를 나타낸다. Fig. 2(a)의 경우, 제조된 샘플은 상대적으로 밝은 명암을 갖는 탄소나노섬유와 어두운 명암을 갖는 탄화철로 구분된다. 특히, 탄화철이 탄소나노섬유 내부에 드물게 분포하는 것을 확인 할 수 있다. 이것은 전구체 코팅과정에서 철 전구체의 양이 적었기 때문이다. Fe₃C-embedded N doped CNF-1의 경우, 탄화철이 탄소나노섬유 내부에 잘 분산되고 상대적으로 적은 양의 탄화철이 응집하는 것을 Fig. 2(b)에서 확인 할 수 있다. 또한, 탄화철의 입자크기는 12-19 nm로 관찰되며 잘 분산된 나노크기의 탄화철은 전기화학적 촉매 활성 면적을 더 많이 제공하여 산소환원반응 동안 전기화학적 촉매 활성도를 향상시킬 수 있다. 그러나, Fig. 2(c)의 경우는 탄소나노섬유 내부에 응집된 탄화철이 관찰되었다. 이것은 전구체 코팅을 진행하였을 때 철 전구체 양이 과잉 되었기 때문이다. 응집된 탄화철은 전기화학적 촉매 활성면적을 줄여 산소환원반응동안 전기화학적 촉매 활성도를 줄일 수 있다.

Fig. 3은 Fe₃C-embedded N doped CNF-0.5, Fe₃C-embedded N doped CNF-1 및 Fe₃C-embedded N doped CNF-2의 X-선 회절분석 결과를 나타낸다. 모든 샘플은 약 25°에서 흑연의 (002)면에 대한 회절 피크가 나타난다. 또한, 탄화철 상의 (031)면에 상응하는 45.0°의 주 회절 피크가 관찰되고, 이는 사방정계(JCPDS card No. 35-0772)를 나타낸다. 탄화철의 입자크기는 Scherrer equation을 이용하여 다음과 같이 계산할 수 있다.^{17,18)}

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

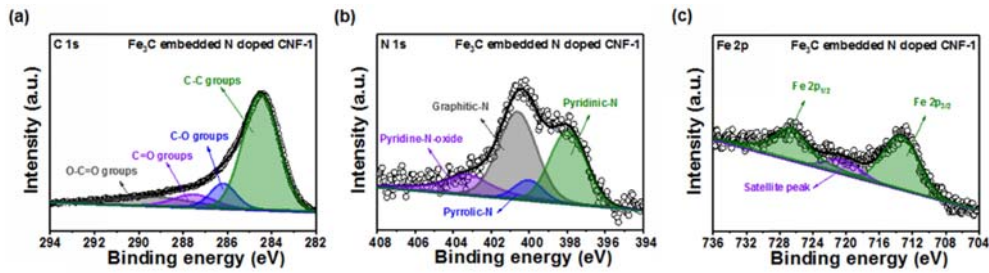


Fig. 4. XPS data of Fe₃C-embedded N doped CNF-1 for (a) carbon, (b) nitrogen, and (c) iron species, respectively.

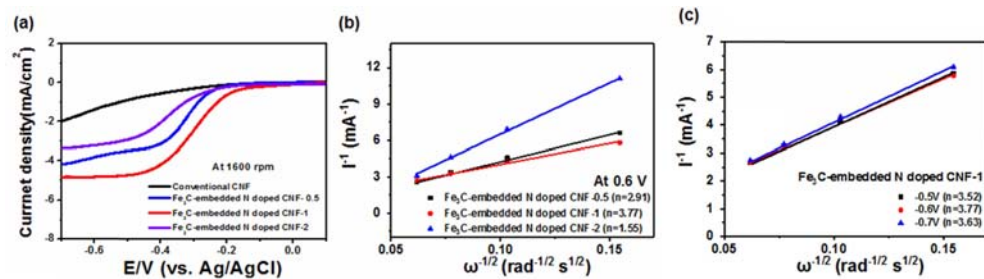


Fig. 5. (a) LSV curves of conventional CNF, Fe₃C-embedded N doped CNF-0.5, Fe₃C-embedded N doped CNF-1, and Fe₃C-embedded N doped CNF-2 at a rotating speed of 1,600 rpm in an O₂-saturated 0.1 M KOH electrolyte, (b) Koutecky-Levich plots of Fe₃C-embedded N doped CNF-0.5, Fe₃C-embedded N doped CNF-1, and Fe₃C-embedded N doped CNF-2 at -0.6 V, and (c) Koutecky-Levich plots of Fe₃C-embedded N doped CNF-1 at -0.5 V, -0.6 V, and -0.7 V.

이 식에서 λ 는 X-선 파장, β 는 반치폭, θ 는 Bragg angle을 의미한다. 위 공식을 이용하여 탄화철의 입자 크기를 회절 피크들인 (031)면을 이용하여 계산하였다. Fe₃C-embedded N doped CNF-0.5, Fe₃C-embedded N doped CNF-1 및 Fe₃C-embedded N doped CNF-2의 탄화철 입자의 평균 크기는 각각 약 10.4 nm, 14.7 nm 및 21.5 nm임을 확인하였고, 이는 투과 전자 현미경 분석과 일치함을 알 수 있다.

Fig. 4는 Fe₃C-embedded N doped CNF-1의 화학적 결합상태를 규명하기 위하여 XPS 스펙트럼을 나타내었고, 모든 스펙트럼 피크들은 C 1s line(284.5 eV)을 이용하여 보정하였다. Fig. 4(a)의 경우 C 1s 광전자에 대한 XPS 피크들이 284.5 eV, 286.1 eV, 287.5 eV 및 288.8 eV에서 관찰되었고, 이는 각각 C-C, C-O, C=O 및 O-C=O를 의미한다. 더욱이 제조된 Fe₃C-embedded N doped CNF-1의 질소 도핑을 분석하기 위하여 N 1s 피크들에 대한 스펙트럼을 Fig. 4(b)에 나타내었다. N 1s 광전자에 대한 XPS 피크들은 398.4 ± 0.3 eV(pyridinic-N), 400.0 ± 0.3 eV(pyrrolic-N), 401.0 ± 0.3 eV(graphitic-N) 및 403.0 ± 0.3 eV(pyridinic-N oxide)와 같은 4개의 주요 피크로 나눌 수 있다. 특히 탄소 기지에 p-전자를 제공할 수 있는 pyridinic-N의 존재는 탄소의 촉매 활성을 위한 전자 공여 특성을 향상시킨다.^{19,21)} 따라서, 탄소지지체에 높은

비율의 pyridinic-N은 산소환원반응 촉매 성능을 향상시킬 수 있다. Fig. 4(c)의 경우 Fe₃C를 의미하는 Fe 2p 광전자에 대한 XPS 피크들이 712.9 eV 및 727.6 eV에서 관찰되었으며, 720.1 eV에서 위성(satellite) 피크가 나타난다. 탄화철의 격자는 3개의 철 원자 중앙에 탄소가 위치하게 되는데 이러한 결정 구조는 철 원자의 활성화를 도우며 이를 통해 산소 흡착력의 향상으로 효과적인 산소환원반응을 이끌 수 있다.¹⁶⁾

Fig. 5(a)는 탄소나노섬유, Fe₃C-embedded N doped CNF-0.5, Fe₃C-embedded N doped CNF-1 및 Fe₃C-embedded N doped CNF-2의 전기화학적 특성을 분석한 선형 이동 전압 곡선을 나타낸 것이고, 이는 전극 회전 속도를 1,600rpm으로 유지하며 측정하였다. 일반적으로, 높은 전압에서 낮은 전압으로 측정이 진행될수록 전류 값이 떨어지는데 이는 산소환원반응이 일어남을 의미하고, 촉매의 산소환원반응 활성도를 분석하는 방법으로는 전류 값이 하강하기 시작하는 지점인 반응시작 전위(on-set potential)와 전류 값이 하강하기 시작하는 지점과 종료하는 지점 사이에 중간 지점의 전압인 반파전위(half-wave potential)를 이용한다. Fe₃C-embedded N doped CNF-0.5, Fe₃C-embedded N doped CNF-1 및 Fe₃C-embedded N doped CNF-2의 반응시작 전위는 각각 -0.25 V, -0.18 V 및 -0.30 V의 값을 나타내며, 반파 전

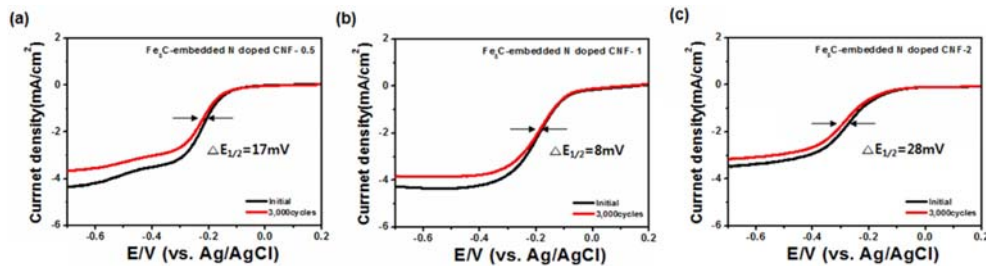


Fig. 6. LSV curves of (a) Fe₃C-embedded N doped CNF-0.5, (b) Fe₃C-embedded N doped CNF-1, and (c) Fe₃C-embedded N doped CNF-2 before and after long-term stability tests at a rotating speed of 1,600 rpm in an O₂-saturated 0.1 M KOH electrolyte.

위는 각각 -0.34 V, -0.29 V 및 -0.39 V의 값을 나타낸다. 그러나, 탄소나노섬유의 경우 거의 평행한 전류 값이 나타나는데, 이는 산소환원반응이 발생하지 않았음을 의미한다. 더욱이 산소환원반응 과정을 분석하기 위하여 전자 이동 수 (n)를 분석하였고, 이는 Koutecky-Levich (K-L) 방정식을 이용하였다.^{12,16)}

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{nFkC_0} - \frac{1}{0.62nFD_0^{2/3}v^{-1/6}C_0^b\omega^{1/2}}$$

이 식에서 j 는 전류밀도, j_k 는 전극의 반응 전류밀도, j_d 는 확산 전류밀도, n 은 전자 이동 수, F 는 패러데이 상수($F = 96,485$ C mol⁻¹), k 는 전자 이동 계수, C_0 는 전해질 내에서 산소 농도($C_0 = 1.2 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), D_0 는 전해질 내에서 산소 확산 계수($D_0 = 1.9 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹), v 는 전해질의 점도($v = 1 \times 10^{-2}$ cm² s⁻¹), ω 는 회전 각속도($\omega = 2\pi N$, N 은 선형 회전 속도)를 의미한다. Fig. 5(b)는 모든 샘플들의 -0.6 V에서 K-L 방정식을 이용하여 계산된 전자 이동 수(n)이며, 전자 이동 수(n)의 경우, Fe₃C-embedded N doped CNF-0.5는 2.91, Fe₃C-embedded N doped CNF-1은 3.77 및 Fe₃C-embedded N doped CNF-2는 1.55로 관찰되었다. 또한, Fe₃C-embedded N doped CNF-1의 전압에 따른 전자 이동 수(n) 유지율을 Fig. 5(c)에 나타내었다. 전자 이동 수의 경우 -0.5 V, -0.6 V 및 -0.7 V에서 각각 3.52, 3.77 및 3.63으로 관찰되었고, Fe₃C-embedded N doped CNF-1의 경우 이론적으로 최대 반응인 4-전자 반응에 거의 근접한다. 따라서 모든 샘플 중 Fe₃C-embedded N doped CNF-1은 향상된 반응시작 전위, 반파 전위, 전자 이동 수 및 유지율을 갖고, 이는 우수한 산소환원능력을 의미한다. Fe₃C-embedded N doped CNF-1의 향상된 산소환원반응 활성도는 두 가지 주요 영향으로 분석할 수 있다. 첫째로, 탄소 내부에 잘 분산된 나노 탄화철이 산소 흡착력을 향상시켰기 때문이다. 둘째로, 탄소 내부에 높은 비율의 pyridinic-N은 전자 공여 특성을 향상시켜 산소환원반응 활성도를 증가시켰기 때문이다.

Fig. 6(a-c)는 전기화학적 안정성 평가를 진행하기 위하여 순환전압전류법을 3,000회 진행 한 뒤에 다시 선형 이동 전압 곡선을 측정하여 Fe₃C-embedded N doped CNF-0.5, Fe₃C-embedded N doped CNF-1 및 Fe₃C-embedded N doped CNF-2의 초기 대비 전기화학적 안정성을 평가한 것이다. 반파 전위의 감소 값은 각각 17 mV, 8 mV 및 28 mV를 나타냈으며, 이는 Fe₃C-embedded N doped CNF-1이 모든 샘플 중 촉매 안정성이 가장 높음을 의미한다. 이렇게 전기화학적 안정성이 향상된 이유는 질소 도핑된 탄소나노섬유가 내부의 탄화철을 부식으로부터 막는 보호층으로 작용했기 때문으로 판단된다.¹⁵⁾

4. 결 론

본 연구에서는 산소환원반응용 비귀금속 촉매로 사용하기 위하여 탄화철을 내재한 질소 도핑된 탄소나노섬유를 전구체 코팅법 및 탄화를 통해 성공적으로 제조하였다. 탄소나노섬유, Fe₃C-embedded N doped CNF-0.5 및 Fe₃C-embedded N doped CNF-2와 비교하여, Fe₃C-embedded N doped CNF-1은 -0.18 V의 반응시작 전위, -0.29 V의 반파 전위로 향상된 산소환원반응 특성을 보이며 특히 3.77의 산소 이동 수로 일반적으로 최대 전자 이동 수인 4에 거의 근접한다. 이렇게 향상된 전기화학적 특성을 보이는 이유는 첫째로, 산소 흡착력을 향상시키는 탄화철이 탄소나노섬유 내부에 나노크기로 고르게 분산되었고, 이는 전기화학적 촉매 활성 면적을 향상시켰기 때문이다. 둘째로, 질소 도핑 중 pyridinic-N의 존재는 촉매 활성을 위한 전자 공여 특성을 향상시켰기 때문이다. 또한, 초기 대비 전기화학적 안정성을 평가하였을 때 8 mV의 가장 적은 반파 전위 감소 값을 보이는데, 이는 우수한 전기화학적 안정성을 의미한다. 이렇게 전기화학적 안정성이 향상된 이유는 질소 도핑된 탄소나노섬유가 탄화철의 부식을 막는 보호층으로 작용하였기 때문이다. 따라서, 낮은 산소환원반응 활성도를 갖는 탄소나노섬유와 값비싼 백금 촉매를 대체할 수 있는

탄화철을 내재한 질소 도핑된 탄소나노섬유는 산소환원 반응용 비귀금속 촉매로 유망할 전망이다.

Acknowledgement

This study was financially supported by Seoul National University of Science and Technology.

References

1. J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff and J. K. Norskov, *Nat. Chem.*, **1**, 552 (2009).
2. G. A. Ferrero, K. Preuss, A. Marinovic, A. B. Jorge, N. Mansor, D. J. L. Brett, A. B. Fuertes, M. Sevilla and M.-M. Titirici, *ACS Nano*, **10**, 5922 (2016).
3. M. Li, L. Zhang, Q. Xu, J. Niu and Z. Xia, *J. Catal.*, **314**, 66 (2014).
4. Z. Zhao, M. Li, L. Zhang, L. Dai and Z. Xia, *Adv. Mater.*, **27**, 6834 (2015).
5. D. Y. Sin, G. H. An and H. J. Ahn, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **16**, 10535 (2016).
6. H. L. An, G. H. Ahn and H. J. Ahn, *J. Mater. Res.*, **26**, 250 (2016).
7. G. H. An, E. H. Lee and H. J. Ahn, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **23**, 420 (2016).
8. G. H. An, D. Y. Lee and H. J. Ahn, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 12478 (2017).
9. Y. G. Lee, G. H. An and H. J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **27**, 192 (2017).
10. L. Shang, H. Yu, X. Huang, T. Bian, R. Shi, Y. Zhao, G. I. N. Waterhouse, L.-Z. Wu, C.-H. Tung and T. Zhang, *Adv. Mater.*, **28**, 1668 (2016).
11. D.-H Kwak, S.-B. Han, Y.-W. Lee, H.-S. Park, I.-A. Choi, M.-C. Kim, S.-J. Kim, D.-H. Kim, J.-I. Son and K.-W. Park, *Appl. Catal., B*, **203**, 889 (2017).
12. G. H. An, E. H. Lee and H. J. Ahn, *J. Alloys Compd.*, **682**, 746 (2016).
13. G. Panomsuwan, N. Saito and T. Ishizaki, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 9972 (2015).
14. S. Lee, D.-H Kwak, S.-B. Han, Y.-W. Lee, J.-Y. Lee, I.-A. Choi, H.-S. Park, J.-Y. Park and K.-W. Park, *ACS Catal.*, **6**, 5095 (2016).
15. G. Ren, X. Lu, Y. Li, Y. Zhu, L. Dai and L. Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 4118 (2016).
16. G.-H. An, Y.-G. Lee and H.-J. Ahn, *J. Alloys Compd.*, **746**, 177 (2018).
17. Y.-G. Lee, G.-H. Ahn and H.-J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **28**, 182 (2018).
18. G. H. An, D. Y. Lee, Y. J. Lee and H. J. Ahn, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 30264 (2016).
19. S. Chen, J. Bi, Y. Zhao, L. Yang, C. Zhang, Y. Ma, Q. Wu, X. Wang and Z. Hu, *Adv. Mater.*, **24**, 5593 (2012).
20. L. Zhang and Z. Xia, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11170 (2011).
21. D. Shin, B. Jeong, B. S. Mun, H. Jeon, H.-J. Shin, J. Baik and J. Lee, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 11619 (2013).