고분자 전해질 연료전지의 산소환원반응에 대한 Pt-M 합금 촉매의 최근 연구 동향

심유진^{1†} · 정원석^{1, 2,*†}

¹한경대학교 식품생명화학공학부

²한경대학교 화학기술연구소

Recent Studies on Bimetallic Pt-M Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Yu-Jin Shim^{1†} and Won Suk Jung^{1,2,*†}

¹School of Food Biotechnology and Chemical Engineering, Hankyong National University, Anseong-si 17579, Republic of Korea

²Research Center of Chemical Technology, Hankyong National University, Anseong-si 17579, Republic of Korea

Abstract: Due to environmental pollution and global warming, research on new energy sources that can replace fossil fuels is important. A fuel cell is an eco-friendly energy conversion system that discharges water, and uses hydrogen as fuel. Although platinum is a widely used catalyst in PEMFCs, it has commercial limitations because of its low stability and high cost. Pt-based bimetal catalysts are being studied to improve performance and reduce the cost of fuel cell catalysts. Pt-M is excellent in terms of performance, stability, and cost, avoiding the disadvantages of the Pt catalyst. Studies on various bimetallic catalysts have been conducted, and among them, studies on Pt-Ni, Pt-Co, and Pt-Fe have been the most active. This review summarizes reports of fuel cell catalysts using Pt-M from 2014 to 2020. In recent studies, in order to improve the Pt-M performance, there have been attempts to change the pretreatment, the type of support, and the composition of Pt and M. There have also been studies that have applied new synthetic methods, which are different from traditional synthetic methods. Many Pt-M catalysts have shown better performance than commercial Pt/C, and exhibited stable performance in durability tests.

(Received May 29 2021; Accepted July 7, 2021)

Keywords: Pt-based alloy catalyst, oxygen reduction reaction, proton exchange membrane fuel cells, activity, stability

1. 서 론

에너지 사용 급증과 화석연료의 과도한 사용으로 인한 지구 온난화와 환경오염의 영향으로 환경친화적 에너지 생산 방식인 연료전지에 대한 관심이 증가하고 있다. 특히, 고분자 전해질 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)는 비교적 저온에서 운전 가능하며 에너지 변환 효율이 높고, 유해 가스를 배출하지 않는다. 이로 인해 PEMFC는 화석연료를 대체할 청정 에너지 발전으로

주목 받고 있다 [1,2].

백금(Pt)은 PEMFC의 수소산화반응 및 산소환원반응에 매우 뛰어난 촉매 활성을 보인다 [3,4]. 또한 전기적 전도성이 뛰어나고 화학적으로 안정하여 전기화학 촉매로 매우 중요하다. 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)의 속도는 수소산화반응(hydrogen oxidation reaction, HOR)의 속도에 비해 매우 느려 PEMFC의 전체 성능을 결정한다 [5-8]. 그러나 Pt는 지구 상에 소량 존재하는 고가의 귀금속이다. 또한 낮은 pH와 고전압에서 운전되는 PEMFC의 특성상 금속의 안정성에 결함이 생기며, 이로 인해 입자 크기의 증가 [9], 지지체 탄소의 부식 [10], Pt 용출 [11] 등의 문제가 발생한다.

Pt 촉매의 단점을 해결하기 위한 대안 중 하나는 Pt를 적절한 양의 전이금속(M)과 합금하는 것이다. 지난 수십

- 정원석: 교수, 심유진: 석사과정

*Corresponding Author: Won Suk Jung

[Tel: +82-10-6707-8334, E-mail: jungw@hknu.ac.kr]

†Yu-Jin Shim and Won Suk Jung contributed equally to this study

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

년간 많은 연구자들이 Pt-M을 합성하여 촉매의 가격을 낮추고 ORR에 대한 활성과 내구성을 향상시키기 위한 다양한 시도를 하고 있다. Pt-Ni [12], Pt-Co [13], Pt-Fe [14] 등의 3d 전이금속 합금이 그 대표적인 예이다.

이러한 Pt-M 촉매의 활성은 active area, 표면의 원자구조, 크기, 형태 등에 영향을 받는 것으로 알려져있다 [15]. 이로 인해, Pt-Pt 원자간 거리가 감소하고, d-band center의 이동으로 Pt-O 및 O-O 결합을 약화시켜 ORR 활성을 개선할 수 있다 [2,3,16,17]. 또한, Pt과 전이금속의 상호작용으로 시너지 효과를 일으키고 bi-functional 메커니즘으로 인해 순수한 Pt 촉매보다 우수한 전기화학 촉매 활성을 보인다 [18].

Pt-M의 성능은 촉매 지지체의 종류에 영향을 받는다. 높은 표면적, 화학적 안정성과 우수한 전도성을 갖는 탄소 지지체를 주로 사용한다 [2,19-21]. 하지만, PEMFC 운전 시작과 멈춤 시 탄소 지지체가 부식될 수 있다. 탄소 지지체가 부식된 촉매는 Pt 또는 Pt-M 촉매 입자가 불안정한 상태로 나뉘어 떨어져 PEMFC 성능을 저하시키는 결과를 가져온다 [22]. 이러한 문제를 해결하고자 질소 등의 원소를 도핑한 탄소 지지체 [23], 그래핀 [24], 카본 나노튜브 [25] 등 다양한 지지체 관련 연구가 진행되고 있다.

열처리하는 촉매의 입자 크기, 분산도, 합금되는 정도 등을 조절하고 지지체 표면과 구조 특성에 영향을 미쳐 촉매의 안정성을 개선할 수 있다 [26]. Chaisubanan 그룹에 따르면, Pt/C 촉매와 비교하여 Pt-M(M=Cr, Co, Pd) 촉매는 열처리 후 Pt-M 결정 구조가 많아졌고, Pt 입자가 응집되어 전기 화학 표면적(electrochemically active surface area, ECSA)을 감소시켰다 [27]. 또한, 열처리하는 촉매의 전기 전도성을 증가시켰으며 결과적으로 Pt-M/C 촉매의 ORR 활성과 안정성 개선에 영향을 주었다.

본 논문에서는 최근 약 5년 내외에 나온 Pt-M 관련 논문들을 정리하였다. 이를 통해 바이메탈 촉매의 성능에 전이금속이 미치는 영향과 합금의 메커니즘, Pt-M에 적용된 다양한 시도 등을 알아보았다. 다양한 바이메탈 Pt-M 촉매 중에서도 Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Fe가 가장 많이 연구되었으며, Pt와 M의 비율, 열처리 조건, 지지체를 변경하여 촉매 성능을 높이는 연구가 많았다.

2. 본 론

2.1 Pt-Ni 합금 촉매

Pt-Ni 촉매 합성에는 일반적으로 염화니켈 [18]을 전구체로 사용하며, 그 외에도 니켈(II) 아세틸아세토네이트 [1]

등을 Ni 전구체로 이용하는 연구들이 보고되었다. Pt-Ni 촉매는 메탄올 산화 반응(methanol oxidation reaction, MOR)과 ORR 동작 전위에서의 용출을 감소시키며, Pt의 Fermi energy 레벨을 감소시켜 Pt 표면에 CO가 쉽게 흡착하지 못하게 하여 촉매의 안정성을 개선하는 것으로 알려져 있다 [28]. 그러나, 산소 친화성 금속이 과하게 존재할 경우 Pt의 활성 부위를 감소시켜 촉매 성능에 영향을 줄 수 있다. 따라서 산소 친화성 금속은 Pt-M 촉매에 소량 또는 미량 첨가해야한다 [29-31].

많은 연구자들이 Pt-Ni의 최적의 합금 비율을 찾기 위한 실험을 하였다. Pt_xNi/C (x = 1, 2, 3, 5)를 알칼리 전해질에서 촉매 성능을 측정 한 결과, 최적의 합금 비율은 Pt:Ni=3:1이었으며, Pt-Ni 합금이 ORR 및 hydrogen evolution reaction (HER), HOR에 대한 반응 속도를 향상시키는 것을 확인하였다 [32]. 세가지 다른 원자비 (Pt:Ni = 1:4, 1.4:1, 2.8:1)로 합성한 Pt-Ni촉매를 다중벽 탄소 나노튜브(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)에 담지한 연구에서는, Pt:Ni의 원자비가 1:2.8일때 최적의 ORR 활성을 가졌으며 비교적 높은 원자비(1:4)를 갖는 합금 촉매에서 낮았다 [33].

전통적인 합성법과는 다른 합성법을 이용하여 Pt:Ni 조성을 다르게 한 연구도 있었다 [34,35]. Ni-ethylenediamine 킬레이트 복합체로 제작한 지지체(NCC)에 Pt를 함침하여 각각의 조성이 Pt₈₇Ni₁₃, Pt₉₃Ni₇인 코어-셸 구조의 촉매 PtNi/NCC-30, PtNi/NCC-50을 합성하였다 [34]. 제조된 지지체의 graphite plane에 형성된 pyridinic-N과 quaternary-N이 ORR에 유리한 작용을 하였으며, 특히 pyridinic-N의 형성으로 카본블랙에 비해 NCC를 지지체로 이용한 촉매의 활성이 높았다. 그림 1에 보여진 것과 같이, PtNi/NCC-30의 mass activity는 0.44 A mg_{Pt}⁻¹로, 상용 Pt/C 보다 약 3배 높은 활성을 보였다. Magnetron co-sputtering를 이용하여 일반적인 화학적 환원법 보다 간단하고 빠르게 합금 촉매를 합성하는 시도가 있었다 [35]. 이 연구에서 magnetron의 전력을 조절하여 여러 조성의 Pt_xNi_{100-x} (0 ≤ x ≤ 100)을 정확하게 제어하였고 두께와 거칠기를 비슷한 정도로 조절하였다. 분석 결과 layer에서의 Ni 농도가 0-50%일 때 ECSA가 완만하게 증가하다가 50% 이상에서 급격한 증가를 보였다. 이것은 Ni이 50% 이상일 때 촉매 표면의 Ni가 용해되어 Pt-skeleton 구조가 형성되기 때문이다. Pt-skeleton 구조는 Pt-M에서 전이금속이 용해되어 형성된 Pt 표면으로, Pt-skin 구조에 비해 ORR 활성이 낮은 것으로 알려져있다 [36]. 한편, 만들어진 샘플들 중에서 Pt₂₅Ni₇₅의 성능이 가장 우수하였다.

Fig. 1. PEMFC polarization and power density curves of (a) 30% Pt/NCC and 50% Pt/NCC catalysts, and (b) PtNi/NCC-30 and PtNi/NCC-50 as compared to commercial Pt/C catalysts at 80 °C and 40% RH. (c) Comparison of mass activities and lattice parameters of PtNi/NCC-30, PtNi/NCC-50, and commercial Pt/C catalysts. Reprinted with permission from Ref. 34. Copyright (2018) Elsevier.

Pt-Ni 촉매의 모양을 조절하여 촉매 활성을 개선하고자 하는 연구들이 있었다. Gong 그룹은 cetyltrimethylammonium chloride (CTAC)의 질량과 반응시간을 조절하여 교차된 이중 덩벨 형태의 촉매를 합성하였다 [1]. CTAC가 선택적으로 facet을 capping하는 것을 이용하여 (100) facet에 Pt와 Ni 원자가 증착되어 branched structure로 성장하는 다면체 Pt-Ni 나노시트를 형성하였다. 이와 같이 합성된 Pt-Ni cross double dumbbell-like nanostructures (CDDNs)는 단결정 다면체로써, 표면 에너지를 최소화하여 열역학적으로 비교적

안정하였다. 이와 같이 합성한 Pt-Ni 촉매의 mass activity는 3.02 A mg_{Pt}⁻¹로 상용 Pt/C보다 4.2배, I_f/I_b ratio (forward/backward peak current density)는 1.21로 3.5배 높아 ORR과 MOR 성능이 우수했으며, CO 피독 내성 또한 상용 Pt/C에 비해 우수한 결과를 보였다. 이러한 성능에는 Pt-Ni CDDNs의 다중 2차원 나노시트 구조로 인한 넓은 표면적과 3d 전이금속과 Pt의 합금의 상승효과가 영향을 주었다. Sievers 연구팀은 벤조산을 이용하여 팔면체 구조의 PtNi/C를 합성하였다 [37]. 실험에서 벤조산의 농

Table 1. Pt-Ni 촉매의 ORR 활성 비교

Electrocatalysts	Electrolyte	Rpm	E _{1/2} (V vs.RHE)	E _{onset} (V vs.RHE)	Mass activities (at 0.9 V vs. RHE)	Specific activities (at 0.9 V vs. RHE)	Ref.
Pt-Ni CDDNs	0.1 M HClO ₄	1600	0.93	-	1.33 A mg _{Pt} ⁻¹	-	[1]
Pt-Ni NCs	0.1 M HClO ₄	1600	0.89	-	0.34 A mg _{Pt} ⁻¹	-	[1]
Pt-Ni (trace)/GNs	0.5 M H ₂ SO ₄	1600	0.76	0.95	157.7 mA mg _{Pt} ⁻¹	4.36 mA cm _{Pt} ⁻²	[15]
Pt-Ni/GNs	0.5 M H ₂ SO ₄	1600	0.75	0.93	-	-	[15]
Pt-Ni/graphene	0.5 M H ₂ SO ₄	1600	0.77	0.98	0.14 mA mg _{Pt} ⁻¹ at 0.8 V vs. RHE	0.45 mA cm _{Pt} ⁻² at 0.8 V vs. RHE	[18]
Pt-Ni/VXC	0.5 M H ₂ SO ₄	1600	0.71	0.93	0.097 mA mg _{Pt} ⁻¹ at 0.8 V vs. RHE	0.31 mA cm _{Pt} ⁻² at 0.8 V vs. RHE	[18]
Pt-Ni/CNT	0.5 M H ₂ SO ₄	1600	0.61	0.89	0.048 mA mg _{Pt} ⁻¹ at 0.8 V vs. RHE	0.16 mA cm _{Pt} ⁻² at 0.8 V vs. RHE	[18]
Pt ₃ Ni/C	0.1 M KOH	1600	-	1.0–0.9	-	0.352±0.027 mA cm _{Pt} ⁻²	[32]
NiPt-31	0.5 M H ₂ SO ₄	1600	-	0.9	-	-	[33]
NiPt-37	0.5 M H ₂ SO ₄	1600	-	1	-	-	[33]
NiPt-11	0.5 M H ₂ SO ₄	1600	-	1	-	-	[33]
PtNi/NCC-30	0.1 M HClO ₄	1600	0.867	1.072	0.44 mA mg _{Pt} ⁻¹	0.182 mA cm _{Pt} ⁻²	[34]
PtNi/C Oct	0.1 M HClO ₄	1600	-	-	408 mA mg _{Pt} ⁻¹	1073.7 μA cm _{Pt} ⁻²	[37]
Pt-Ni/C	0.1 M HClO ₄	1600	-	-	0.047 mA μg _{Pt} ⁻¹ at 0.75 V vs. RHE	4.36 mA cm _{Pt} ⁻² at 0.75 V vs. RHE	[38]
Ni _{0.75} Pt _{0.25} /C-9 h	0.5 M H ₂ SO ₄	1600	-	0.95 ± 0.06	0.031 mA μg _{Pt} ⁻¹	-	[39]
PtNi	0.1 M KOH	1600	0.82	0.93	-	-	[40]
PtNi	0.1 M HClO ₄	1600	0.63	0.73	-	-	[40]

도, 반응온도, 반응시간이 촉매 구조에 영향을 주었다. 촉매가 팔면체 구조를 형성하면 활성 $\text{PtNi}(111)$ 면을 표면에 가지게 되어 ORR 활성이 향상된다. 촉매가 팔면체 구조를 형성하며 뛰어난 촉매 활성을 가지기 위해서는 적절한 반응온도(160°C), 반응시간(12 h), 벤조산 농도(10 mM)가 중요하였으며, 해당조건에서 합성된 촉매의 경우 mass, specific activity가 Pt/C보다 각각 4.7배, 6.6배 높았다.

이외에도 특정한 처리를 하거나 지지체를 변경하여 촉매 성능을 개선하기도 하였다. Pt와 Ni의 몰비를 3:1로 조절하고 self-etching(air-etching)과 acid-etching을 하여 Pt-Ni(trace)/GNs를 합성한 연구에서, Pt-Ni(trace)/GNs의 성능은 에칭을 하지 않은 Pt-Ni/GNs에 비하여 개선되었다 [15]. Vulcan XC-72, CNTs, graphene를 사용하여 지지체에 따른 Pt_1Ni_1 촉매 성능을 연구한 결과에서는 그래핀을 지지체로 사용한 촉매가 가장 우수한 ORR, MOR 성능을 보였고 과산화수소의 수율이 가장 낮았다 [18]. 이러한 촉매의 성능은 Pt와 Ni의 합금으로 인한 Pt와 Ni 산화물 증가로 인한 것이다.

2.2 Pt-Co 합금 촉매

Pt-M 중에서 Pt-Co는 Pt-Fe와 더불어 반부식성과 촉매 활성이 높은 그룹에 속한다 [27]. Pt-Co는 산성 매질에서 높은 ORR 활성과 안정성을 보이며, acid-leaching, annealing 등의 처리 후 만들어진 Pt-Co 촉매들은 촉매 특성과 안정성이 개선되었다 [41,42]. Pt-Co 제조 시 Co의 전구체로 사용되는 물질은 주로 질산 코발트 [2]이며, 이외에도 염화 코발트 [27], 코발트 아세테이트 [43] 등이 사용되었다.

코발트 아세테이트, 염화 코발트 등의 다른 Co 전구체를 사용하여 촉매를 합성하는 연구 결과에서 코발트 아세테이트를 사용한 촉매의 ORR 성능이 더 우수하였다 [43]. PtCo/C (CoCl_2)의 경우 PtCo/C ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4$)보다 입자 크기가 작았으나 ORR 성능은 떨어졌는데, 이는 Cl가 ORR 성능에 부정적인 영향을 미치기 때문이다.

산 처리 또는 열처리가 Pt-Co 촉매에 미치는 영향에 대한 많은 연구가 있었다. 열처리는 촉매의 합금 정도, 전기 전도성, 안정성을 증가시켰으나, Pt 입자가 응집되어 ECSA가 감소하였다 [27]. $600\text{--}900^\circ\text{C}$ 의 다른 온도에서 열처리를 한 연구에서 800°C 에서 열처리를 한 PtCo/CCCS-800 활성이 가장 우수하였는데, 이는 800°C 에서의 열처리로 인

Fig. 2. Deconvoluted XPS spectra of Pt 4f in (a) PtCo/CN, (b) L-PtCo/CN, (c) AL-PtCo/CN, and (d) commercial Pt/C catalysts. Reprinted with permission from Ref. 45. Copyright (2017) American Chemical Society.

해 면심정방정 구조가 형성되었기 때문이다 [17]. 또, 열처리를 800 °C에서 열처리 지속 시간이 2 시간까지 증가함에 따라 촉매 성능에 긍정적인 영향을 주었다 [44]. PtCo/NGC의 mass activity는 열처리 후 0.18 A mg_{Pt}⁻¹에서 0.45 A mg_{Pt}⁻¹로 증가하였다. 산 처리 후 열처리한 촉매 (AL-PtCo/CN), 산 처리한 촉매(L-PtCo/CN), PtCo/CN, 상용 Pt/C를 비교한 결과, AL-PtCo/CN이 가속스트레스시험 이후 가장 우수한 안정성을 보였다 [45]. 이는 ORR에 높은 반응성과 전기화학적 용출에 높은 저항성을 보이는 Pt(0)의 함량에 따른 변화로 보인다. 그림 2에 나타난 것과 같이, 초기 PtCo 합금의 Pt(0)는 68%에 이르렀으나 산 처리 과정을 거친 후 약 59%의 낮은 Pt(0) 함량을 보였다. 이후 재 열처리를 통해 69%로 회복한다. 모든 Pt-Co 촉매들은 가속스트레스시험 이후 상용 Pt/C보다 안정적이었으나 L-PtCo/CN는 Pt(0) 비율 감소, 탄소 지지체 부식, 활성물질과 지지체 결합력의 감소로 이러한 결과를 보였다. 산 처리와 열처리한 촉매, 열처리한 촉매, 산처리한 촉매를 비교한 연구에서는 산 처리를 하지 않거나 열처리를 거친 샘플은 촉매 입자 크기가 커진 결과로 인해 ECSA가 감소하였다 [43]. 또한, 산 처리를 한 촉매는 촉매 표면에서 Co가 완전히 제거되었으나 Co 원자가 촉매의 결정 구조에 영향을 주어 좋은 성능을 보였다. 산 처리와 열처리를 모두 거칠 경우 이와 같은 처리를 하지 않은 촉매보다 높은 활성과 안정성을 보인다 [41].

기존 방식과는 다른 기술을 도입하여 Pt-Co 촉매 성능을 개선시키고자 하는 연구들이 있었다. Kumar 그룹은 초음

파 보조 기술인 sonochemical 방법을 통해 균일한 지름을 가진 나노 촉매를 합성하였다 [2]. Impregnation 방법으로 합성한 Pt/C, Pt-Co/C의 입자 크기가 각각 7.75 nm와 7.39 nm인데 반해, sonochemical 방법으로 합성한 Pt/C, Pt-Co/C 촉매의 입자 크기는 5 nm 이하로 감소하였다. Pt 파우더와 Co를 high energy ball milling으로 합금하여 Co_{0.75}Pt_{0.25}를 합성한 연구에서 볼 밀링을 9시간 한 Co_{0.75}Pt_{0.25}/C-9h 촉매가 높은 안정성과 촉매활성을 보였다 [39]. Co_{0.75}Pt_{0.25}/C-9h에는 CoO와 ZrO가 존재했으며, ZrO는 촉매의 안정성을 개선하고 Co 사용하였을 때 백금 원자의 응집을 줄였다. Hu 그룹은 PtCo nanorod assemblies (NRAs)에 수열 처리를 하여 끝이 둥글고 길이가 짧은 초극박 나노로드를 합성하였다 [46]. 타 논문들에서 합성된 나노 와이어가 low-index facet을 가지는 것에 비해,

Fig. 3. Schematic illustration of the synthetic process of the ordered intermetallic PtCo/NGC for ORR: (a) Co encapsulated with CN layers on GC (Co@CN/GC); (b) Pt nanoparticles deposited on Co@CN/GC by modified polyol method; (c) Co diffused to the Pt lattice to form the ordered intermetallic alloy; and (d) the formation of ordered intermetallic PtCo on NGC. Reproduced from Ref. 44 with permission from The Royal Society of Chemistry.

Fig. 4. (a, c) HAADF-STEM images and (b, d) corresponding EDS elemental mapping images of Pt/Co@CN/GC and PtCo/NGC, respectively. (e) HAADF-STEM image of PtCo nanoparticle for PtCo/NGC. (f) XEDS line-scan of PtCo/NGC catalyst (Pt: pink and Co: green). Reproduced from Ref. 44 with permission from The Royal Society of Chemistry.

Fig. 5. (a) H_2 /air polarization curves of PtCo/CCCS-800 polarization curves before and after AST (b) ECSA losses of PtCo/CCCS-800 and commercial Pt/C catalysts as a function of cycle number (c) Mass activities before and after AST for the PtCo/CCCS-800 and commercial Pt/C catalysts. AST was conducted by 30,000 potential cycles between 0.6 and 1.0 V. Reproduced with permission from Ref. 17. Copyright (2017) American Chemical Society.

NRAs는 high-index facet을 가진다. 그러나, high-index facet이 열역학적으로 불안정하기 때문에 나노와이어 복합체 (nanowire assemblies, NWAs) 안에 있는 grain-boundaries를 부식시켜 나노와이어를 끊음으로서 NRAs를 합성하였다. 결과적으로 PtCo NRAs/C는 PtCo NWAs/C, Pt NWAs/C, Pt/C에 비해 뛰어난 ORR 활성을 보였다. Batch 공정을 생략하여 매우 낮은 Pt 몰비(Pt:Co = 1:5)로 촉매를 합성한 결과도 보고되었다 [41]. 이 연구에서는 필터링, 원심분리, 워싱, 건조, 열처리 등과 같은 batch 공정을 생략하는 효율적 합성법을 제시하였다. 볼 밀링을 이용하여 합성한 Pt-Co/C는 batch 공정을 도입한 촉매에 비해 낮은 활성을 보였으나 in-situ 조건에서 상용 Pt/C와 비슷하거나 나은 성능을 보였다. 그림 3과 같이, Pt/C 촉매에 과량의 전이금속 염을 함유하는 일반적인 실험법과 달리 Co와 N 전구체 혼합물을 탄소 지지체에 먼저 도포한 뒤 Pt를 담지하는 연구들이 있었다 [17,44,47]. N의 첨가로 인해 열처리 후 graphite plane에 pyridinic-N과 quaternary-N이 형성되었고, Pt 입자를 균일하게 함침시켜 ORR 활성에 영향을 주었다. 그림 4의 결과와 같이 이러한 방법으로 합성된 촉매들은 규칙적 구조를 갖는 면심정방정 PtCo 구조로 인해 금속의 용해를 방해하여 그림 5의 결과와 같이 가속스트레스시험 종료 후 높은 안정성을 보였다.

2.3 Pt-Fe 합금 촉매

Pt-Fe은 높은 촉매 활성으로 인해 Pt/C를 대체한 촉매로서 주목받아왔다. 그동안 Pt-Fe의 Fe 전구체로서 질산철이 가장 널리 사용되어왔으며 [48] 질산철 외에도 염화철 [49], 황산철 [50], 페로센 [51] 등의 전구체를 사용한 연구들이 있다.

철 전구체, 열처리 조건, Pt와 Fe의 비율이 촉매에 미치

는 영향을 조사한 연구들이 있었다. 질산철 또는 열 안정성이 높은 구연산 철 암모늄을 Fe 전구체로 사용하여 각각 PtFe/C-N, PtFe/C-A를 합성한 결과, PtFe/C-A는 PtFe/C-N보다 촉매 활성과 안정성이 크게 개선되었다 [48]. Liu 등은 카본 나노 섬유 지지체에 Pt-Fe를 담지한 Fe-Pt/CNFs 촉매는 합성 시 열처리 온도를 500-1000 °C로 조정하였다 [51]. 만들어진 샘플 중에서 900 °C에서 열처리한 샘플인 Fe-Pt/CNFs-900의 촉매 성능이 가장 우수하였으며 과산화수소 수율 또한 낮았다. 또 다른 연구그룹에서는 Pt_1Fe_x ($x = 1, 2, 3$) 촉매 합성할 때, 촉매 표면 조성에 따른 열처리가 ORR에 미치는 영향을 연구하였다 [49]. 열처리를 하지 않은 샘플들의 경우 H_{upd} 영역의 전류밀도가 $Pt_1Fe_3 > Pt_1Fe_2 > Pt_1Fe_1$ 순서대로 증가한 반면, 열처리 후 ORR 활성은 $Pt_1Fe_2 > Pt_1Fe_3 > Pt_1Fe_1$ 순으로 Pt_1Fe_2 의 활성이 가장 높았다. 에틸렌 글라이콜 환원법을 통해 Pt와 Fe을 다공성 탄소 나노섬유(porous carbon nanofiber, PCNF)에 담지한 $Pt_{4.8}Fe/PCNF$, $Pt_{9.4}Fe/PCNF$, $Pt_{6.1}Fe/PCNF$ 를 pH7, pH9, pH11에서 각각 합성한 연구도 있었다 [22]. PCNF는 전기방사법을 통해 다양한 크기의 기공, 거친 표면, 많은 결함을 가졌다. 촉매들 중 $Pt_{4.8}Fe/PCNF$ 의 개시전위와 반파전위는 각각 0.978, 0.824 V로, Pt/C의 값(0.96, 0.822 V)보다 높은 성능을 보였다. Wu 그룹은 Pt와 Pt_3Fe , $PtFe_3$ 을 비교하여 분석하여, Pt에 비해 Pt-Fe의 활성이 높은 것을 확인하였다 [52]. Pt skin 표면과 흡착물(adsorbate) 간의 상호작용은 $Pt(111) > Pt$ -skinned $Pt_3Fe(111) > Pt$ -skinned $PtFe_3(111)$ 순으로 강했다. 산소가 흡착하고 물 분자가 탈착하는 4전자 과정에서, Pt-skinned $PtFe_3(111)$ 는 산소 흡착에 대해 가장 낮은 활성화 에너지를 필요로 했고, 물 분자 탈착에 필요한 에너지 값이 가장 낮았다. 이로 인해, 물 분자가 Pt-skinned $PtFe_3(111)$ 표면에

Table 2. Pt-Co 촉매의 ORR 활성 비교

Electrocatalysts	Electrolyte	Rpm	$E_{1/2}$ (V vs.RHE)	E_{onset} (V vs.RHE)	Mass activities (at 0.9 V vs. RHE)	Specific activities (at 0.9 V vs. RHE)	Ref.
Pt-Co/C	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	0.9V	-	-	[2]
Pt-Co/C untreated	0.1 M HClO ₄	1600	-	-	0.018 mA mg _{Pt} ⁻¹	0.090 mA cm _{Pt} ⁻²	[16]
Pt-Co/C leached	0.1 M HClO ₄	1600	-	-	0.081 mA mg _{Pt} ⁻¹	0.318 mA cm _{Pt} ⁻²	[16]
Pt-Co/C leached + HT	0.1 M HClO ₄	1600	-	-	0.100 mA mg _{Pt} ⁻¹	0.322 mA cm _{Pt} ⁻²	[16]
PtCo/CCCS-800	-	-	-	-	0.29 A mg _{Pt} ⁻¹	530 μ A cm _{Pt} ⁻²	[17]
Co _{0.75} Pt _{0.25} /C-9 h	0.5 M H ₂ SO ₄	1600	-	1.05 $\pm$ 0.05 (V/ENH)	0.129 mA μ g _{Pt} ⁻¹	-	[39]
PtCo	0.1 M KOH	1600	0.83	0.94	-	-	[40]
PtCo	0.1 M HClO ₄	1600	0.67	0.74	-	-	[40]
Pt-Co/C untreated	0.1 M HClO ₄	1600	-	-	0.018 A mg _{Pt} ⁻¹	0.090 mA cm _{Pt} ⁻²	[41].
Pt-Co/C leached	0.1 M HClO ₄	1600	-	-	0.081 A mg _{Pt} ⁻¹	0.318 mA cm _{Pt} ⁻²	[41]
Pt-Co/C leached + HT	0.1 M HClO ₄	1600	-	-	0.100 A mg _{Pt} ⁻¹	0.322 mA cm _{Pt} ⁻²	[41].
leached + HT Pt/C	0.1 M HClO ₄	1600	-	-	0.049 A mg _{Pt} ⁻¹	0.188 mA cm _{Pt} ⁻²	[41]
PtCo/C (C ₄ H ₆ CoO ₄)	0.1 M HClO ₄	1600	0.881	-	0.089 A mg _{Pt} ⁻¹	164.1 μ A cm _{Pt} ⁻²	[43]
PtCo/C (CoCl ₂)	0.1 M HClO ₄	1600	0.876	-	0.079 A mg _{Pt} ⁻¹	198.0 μ A cm _{Pt} ⁻²	[43]
PtCo/C (no HCl)	0.1 M HClO ₄	1600	0.838	-	0.049 A mg _{Pt} ⁻¹	257.6 μ A cm _{Pt} ⁻²	[43]
PtCo/C (reduction)	0.1 M HClO ₄	1600	0.849	-	0.049 A mg _{Pt} ⁻¹	120.3530 μ A cm _{Pt} ⁻²	[43]
PtCo/NGC	-	-	-	-	0.45 A mg _{Pt} ⁻¹	-	[44]
PtCo NRAs/C	0.1 M HClO ₄	1600	0.924	-	0.914 A mg _{Pt} ⁻¹	1.854 mA cm _{Pt} ⁻²	[46]
PtCo NWAs/C	0.1 M HClO ₄	1600	0.898	-	0.377 A mg _{Pt} ⁻¹	0.967 mA cm _{Pt} ⁻²	[46]
Co-doped Pt/CCC	-	-	-	-	0.44 A mg _{Pt} ⁻¹	-	[47]
Commercial Pt-Co/C	-	-	-	-	0.38 A mg _{Pt} ⁻¹	-	[47]

서 쉽게 탈착되어 다음 반응을 빠르게 이어나갈 수 있다. 결론적으로 Fe 함량이 더 높아 형성되는 Pt-skinned PtFe₃(111)이 Pt-skinned Pt₃Fe(111)보다 높은 활성을 보였다. 탄소를 PtFe 합금 촉매에 코팅하여 ORR에 대한 내구성을 향상시키는 노력도 보고되었다 [53]. 탄소가 풍부한 리간드를 함유한 금속 전구체를 사용하여 합금 촉매를 합성하며, 그림 6과 같이 동시에 얇은 탄소층이 형성되는 현상을 유도하여 촉매를 제조하였다. 내구성 시험 후에 상용 Pt/C의 반파 전위값이 약 70 mV 감소한데 반해, 탄소층을 적용한 합금 촉매는 약 20-30 mV 감소한 것을 확인할 수 있다. 상용 Pt/C의 ECSA가 약 60% 감소한 것과 달리, 합금 촉매는 무시할 만한 변화만이 관측되었다.

그 외에도 육각형의 nanoplate Pt-M (M= Fe, Co, Ni)를 간단한 방법으로 제조하기 위한 연구가 있었다 [40]. 합성된 PtFe 촉매는 약 2.6 nm의 육각형 nanoplate 구조를 가지고 있었으며 Pt, PtCo, PtNi과 비교하여 산성, 염

기성 전해질에서 우수한 촉매 활성을 보였다. 실험에서 PtM 합성 시 포름산에 금속 전구체인 금속염화물을 용해시켰는데, 포름산이 과전위를 낮게 유지하고 촉매 표면에 중간체 축적을 감소시키는 효과가 있다는 것이 이전 연구 [54]에서 입증된 바 있다. 후기 전이 금속은 Pt에 비해 5d vacancy를 더 많이 가지고 있다. 이러한 vacancy는 O₂ 흡착을 돕고 O-O 결합은 약하게 하여 O₂ 반응속도를 높인다. Fe는 Co, Ni과 같은 후기 전이 금속에 비해 5d vacancy가 더 많기 때문에 촉매 성능이 높은 것으로 추정된다.

2.4 그 외 Pt-M 합금 촉매

앞선 Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Fe 외에도 Pt-Sn [38,55,56], Pt-Cu [57,58], Pt-Pd [59,60], Pt-Ag [61,62], Pt-Cr [63], Pt-Mn [64], Pt-Au [65], Pt-B [66] 등의 바이메탈 촉매가 연구되었다. 많은 연구에서 Pt와 M의 적절한 비율을 찾거나 [56,60,62,63,66] 지지체 [55,58,59,65,66] 또는 열

Fig. 6. TEM images of (a) commercial Pt/C, (b) PtFe ASP, (c) PtFe 700_Ar, (d) PtFe 700_H₂, (e) PtFe 900_Ar, and (f) PtFe 900_H₂. The insets show the extended images for PtFe nanoparticles coated with carbon shells. Reproduced from Ref. 53 with permission.

처리 조건 [63]을 달리하는 등의 방법으로 촉매 성능을 개선하였다.

Beyhan 그룹의 연구에 따르면, Pt-Sn/C은 Pt-Ni/C, Pt-Sn-Ni/C에 비해 전기화학적 성능이 우수했다 [38]. 이는 Pt-Sn/C에서 적절한 양으로 존재하는 SnO₂로 인해 물과 산소의 흡착이 ORR에 유리하게 작용했기 때문이다. 1-D 탄소 나노튜브와 2-D 그래핀 하이브리드 탄소 hetero-structure를 이용하여 높은 표면적과 전기전도성이 우수한 지지체를 사용한 Pt-Sn/PCNT에 대한 연구 결과가 소개되었다 [55]. PCNT는 카본 나노 튜브에 더 많은 결합을 만들었고, 이러한 성질은 카본 나노튜브 고유의 장점과 더불어 많은 anchoring sites를 생성하여 촉매 이용률을 향상시켰다. 또한 Pt-Sn/PCNT는 Pt-Sn/CNT에 비해 에탄올 산화 반응에서의 중간 산물의 양이 더 적었다. Pt와 Sn의 질량비를 80/20(PtSn-A), 65/35(PtSn-B), 50/50(PtSn-C)로 다르게 하여 비교하는 연구가 보고 되었다 [56]. Sn 함금 시 Sn 산소함유종의 형성으로 산화를 억제할 수 있고 인접한 Pt의 unoccupied d-band를 낮출 수 있었다. Sn의 함량이 가장 높은 PtSn-C의 촉매 활성이 가장 우수하였으나, 음전하의 Sn 산소함유종이 양전하의 Pt를 끌어당겨 Pt 나노 로드 구조를 파괴하여 내구성 시험에서 안정성이 가장 낮았다. 반면에, PtSn-A에서 1-D Pt 나노 와이어의 농도가 가장 높았고 내구성 시험에서 가장 우수한 안정성을 보였다.

다양한 지지체를 사용하여 PtCu 촉매를 합성한 연구가

Table 3. Pt-Fe 촉매의 ORR 활성 비교

Electrocatalysts	Electrolyte	rpm	E _{1/2} (V vs.RHE)	E _{onset} (V vs.RHE)	Mass activities (at 0.9 V vs. RHE)	Specific activities (at 0.9 V vs. RHE)	Ref.
Pt _{4.8} Fe/PCNF	0.1 M HClO ₄	1600	0.824	0.978	13.67 mA mg _{Pt} ⁻¹	0.04 mA cm _{Pt} ⁻²	[22]
Pt _{6.1} Fe/PCNF	0.1 M HClO ₄	1600	0.746	0.944	4.08 mA mg _{Pt} ⁻¹	0.017 mA cm _{Pt} ⁻²	[22]
Pt _{9.4} Fe/PCNF	0.1 M HClO ₄	1600	0.715	0.919	2.04 mA mg _{Pt} ⁻¹	0.008 mA cm _{Pt} ⁻²	[22]
PtFe	0.1 M KOH	1600	0.88	0.95	-	-	[40]
PtFe	0.1 M HClO ₄	1600	0.70	0.75	-	-	[40]
PtFe/C-A	0.1 M HClO ₄	2000	0.92	-	84.7 mA g _{Pt} ⁻¹	0.145 mA cm _{Pt} ⁻²	[48]
PtFe/C-N	0.1 M HClO ₄	2000	0.90	-	68.3 mA g _{Pt} ⁻¹	0.132 mA cm _{Pt} ⁻²	[48]
Fe-Pt/CNFs-500	0.1 M KOH	-	-	0.78	-	-	[51]
Fe-Pt/CNFs-600	0.1 M KOH	-	-	0.73	-	-	[51]
Fe-Pt/CNFs-700	0.1 M KOH	-	-	0.75	-	-	[51]
Fe-Pt/CNFs-800	0.1 M KOH	-	-	0.81	-	-	[51]
Fe-Pt/CNFs-900	0.1 M KOH	-	-	0.99	-	-	[51]
Fe-Pt/CNFs-1000	0.1 M KOH	-	-	0.95	-	-	[51]
Fe/CNFs-900	0.1 M KOH	-	-	0.88	-	-	[51]
Pt/CNFs-900	0.1 M KOH	-	-	0.89	-	-	[51]
CNFs-900	0.1 M KOH	-	-	0.84	-	-	[51]

Fig. 7. (a) Super-cell illustration, (b) fcc lattice parameters of Pd_{1-x}Cu_x for different compositions x , and the relationship between surface binding strength and position of the d-band center for ORR intermediates: (c) OH species on the top sites and (d) oxygen atoms on fcc and hcp hollow sites. Reproduced from Ref. 67 with permission.

보고되었다 [58]. 연구에 사용된 지지체는 카본 나노 섬유 (CNFs), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs), Vulcan XC72 탄소이다. 합성된 촉매들은 PtCu/C와 Pt/C보다 우수한 CO 내성을 가졌으며, 이들 중 CNF와 MWCNT에 담지한 PtCu 합금 촉매가 각각 가장 높은 mass activity와 specific activity를 보였다. 그리고 두 촉매는 Pt의 양을 50% 줄여 사용했을 경우에도 높은 안정성을 보였다. Geboes 그룹은 갈바닉 공정을 포함한 간단한 2 단계 실험법으로 Pt-Cu/C를 합성했다 [57]. Pt-Cu의 낮은 분산도로 인해 Pt-Cu/C의 ECSA값은 상용 Pt/C의 값보다 낮았으나 리간드 효과로 인해 specific activity는 상용 Pt/C 보다 높았다.

CNT의 분산도가 촉매에 미치는 영향을 연구하기 위해 음이온성 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate (SDS)와 양이온성 계면활성제 cetrimonium bromide (CTAB)를 사용하여 Pt-Pd/CNT-S와 Pt-Pd/CNT-C를 각각 합성되었다 [59]. 계면활성제는 Pt-Pd의 입자 크기에는 영향을 미치지 않았으나 MWCNT의 분산에 영향을 주었다. 두 계면활성제 중에서 음이온성 계면활성제의 경우, MWCNT 다발을 분산시키고 Pt-Pd 나노입자를 균일하게 분산시키는 것을 도왔다. 양이온성 계면활성제의 경우에는 반대로 MWCNT 다발과 입자 분산에 도움을 주지 않았다. 이러한 영향을 바탕으로 Pt-Pd/CNT-S는 높은 안정성과 촉매활성을 보였다. Pt-Pd의 Pt 질량비(1-7%)와 polybenzimidazole (PBI) wt%(10-40 wt%)를 조정하여 Pt-Pd/C를 합성하였을 때,

PBI 30 wt%이고 Pt:Pd의 질량비가 5:95인 촉매가 가장 좋은 촉매활성을 보였다 [60]. 지나치게 높은 PBI 40 wt%는 많은 양의 중합체로 인해 반응물 이동을 저해시켜 촉매 활성이 감소시켰다.

Ruiz-Camacho 그룹은 sonochemical 공정을 이용하여 Pt-Ag/C를 합성하였다 [61]. Pt/C와 Ag/C보다 뛰어난 촉매 활성을 보였으며, 산성 전해질에서 Pt/C ORR 촉매 활성의 1.5배 높은 활성을 보였다. Ag와 Pt의 비율을 조정하여 코어-셸 구조의 Ag@Pt/C를 합성하였다 [62]. 실험결과 Ag:Pt의 질량비가 1:1, 1:3, 1:9인 샘플들 중 1:3의 질량비를 가진 촉매의 촉매 활성이 가장 뛰어났으며, 이는 상용 Pt/C의 개시전위(0.629 V)보다 높은 값(0.712 V)을 보였다.

Pt와 Cr의 원자비를 1:1에서 5:1까지 조절하고 열처리 조건을 달리하여 PtCr/C를 합성한 연구에서, Pt의 원자비가 증가함에 따라 PtCr의 합금화도는 낮아졌으며 이 중 Pt:Cr가 3:1인 샘플의 촉매 활성이 가장 뛰어났다 [63]. 열처리는 촉매의 안정성과 합금화 정도 등에 영향을 주었는데, 질소 분위기에서 열처리 한 촉매의 경우 촉매 열처리 하지 않은 촉매에 비해 안정성과 합금화도가 증가하였다.

셸의 원자층 수를 1, 1.5, 2로 조절하여 코어-셸 구조의 Mn@Pt/C를 합성한 연구도 있었다 [64]. CV 데이터를 통해 Mn 코어가 Pt 셸의 산소 친화성을 증가시키는 것과 Pt 함량이 증가할 때 촉매 표면에 형성된 산화물의 안정성이 증가하는 것을 확인하였다. 또한 만들어진 촉매 중에서 셸의 원자층 수가 1.5인 샘플의 specific activity와 mass activity가 가장 높았으며, 셸의 원자층 수가 2인 샘플의 안정성이 가장 높았다. Mn@Pt이 높은 ORR 활성을 보인 원인은 Mn의 열린 구조와 연성이며, Pt 셸의 두께에 따라 Mn 코어의 구조적 결함과 원자 충전 밀도가 달라진다. 이에 따라 Pt 셸도 압축, 변형되고 표면에 있는 Pt 사이트의 5d-오비탈이 3D 상에서 서로 겹치거나 다른 방향을 가져 다른 TM@Pt와는 다른 ORR 활성도를 보일 수 있다. 이러한 영향으로 O₂의 결합 에너지가 높아져 OH, OOH 중의 결합 강도를 증가시키지 않고 산소 간의 결합을 끊어 ORR 효율을 높인다. 제일원리 계산 밀도범함수 이론 (Density functional theory, DFT)에 기반하여 Pd_{1-x}Cu_x@Pd 위에 Pt 단일층으로 구성된 촉매의 활성, d-band 에너지, 반응중간물의 결합 에너지 등을 분석한 연구를 통해 PdCu 합금 조성에 따른 ORR에 미치는 영향이 보고되었다 [67]. 그림 7에서 보인 것과 같이, d-band center 에너지와 촉매 표면의 반응성 사이에 선형의 관계가 존재한다고 주장하였다. 이는 페르미 준위에서 먼 d-band center 에너지에 대해 표면의 반응성이 떨어진다는 것을 의미한다. 이에 따라

Table 4. Pt-M 촉매의 ORR 활성 비교

Electrocatalysts	Electrolyte	Rpm	$E_{1/2}$ (V vs.RHE)	E_{onset} (V vs.RHE)	Mass activities (at 0.9 V vs. RHE)	Specific activities (at 0.9 V vs. RHE)	Ref.
Pt-Sn/C	0.1 M HClO ₄	1600	-	-	0.059 mA $\mu\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ at 0.75 V vs. RHE	4.32 mA $\text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ at 0.75 V vs. RHE	[38]
Pt-Sn-Ni/C	0.1 M HClO ₄	1600	-	-	0.053 mA $\mu\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ at 0.75 V vs. RHE	4.43 mA $\text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ at 0.75 V vs. RHE	[38]
Pt-Cu/C	0.5 M H ₂ SO ₄	2500	-	0.85	1.44E4 mA $\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ at 0.80 V vs. RHE	-	[57]
Pt-Cu/C	0.5 M H ₂ SO ₄	2500	-	0.85	7.59E3 mA $\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ at 0.85 V vs. RHE	-	[57]
Pt-Pd/CNT	-	-	-	0.967	51 mA $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	-	[59]
Pt-Pd/CNT-C	-	-	-	0.933	21 mA $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	-	[59]
Pt-Pd/CNT-S	-	-	-	1.003	84 mA $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	-	[59]
10 wt% Pt-Pd/C	0.5M H ₃ PO ₄	-	0.68	0.84	-	-	[60]
20 wt% Pt-Pd/C	0.5M H ₃ PO ₄	-	0.72	0.90	-	-	[60]
30 wt% Pt-Pd/C	0.5M H ₃ PO ₄	-	0.78	0.92	-	-	[60]
40 wt% Pt-Pd/C	0.5M H ₃ PO ₄	-	0.72	0.89	-	-	[60]
Pt-Ag/C	0.5 M H ₂ SO ₄	900	-	-	0.097 mA $\mu\text{g}^{-1}_{\text{metal}}$ at 0.8 V vs. RHE	0.025 mA $\text{cm}^{-2}_{\text{real}}$ at 0.8 V vs. RHE	[61]
Ag@Pt/C (1:1)	0.5 M H ₂ SO ₄	1600	-	0.659	-	-	[62]
Ag@Pt/C (1:3)	0.5 M H ₂ SO ₄	1600	-	0.712	-	-	[62]
Ag@Pt/C (1:9)	0.5 M H ₂ SO ₄	1600	-	0.583	-	-	[62]
Pt ₂ Cr/C	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	-	9.33 mA $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	-	[63]
Pt ₃ Cr/C	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	-	32 mA $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	-	[63]
Pt ₄ Cr/C	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	-	28 mA $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	-	[63]
Pt ₅ Cr/C	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	-	25.3 mA $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	-	[63]
Pt ₃ Cr/C(H ₂)	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	-	37.3 mA $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	-	[63]
Pt ₃ Cr/C(N ₂)	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	-	36 mA $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	-	[63]
Mn@Pt	0.1 M HClO ₄	1600	-	-	992.7 mA $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	1170.1 $\mu\text{A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	[64]
Mn@1.5Pt	0.1 M HClO ₄	1600	-	-	1186.1 mA $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	1270.6 $\mu\text{A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	[64]
Mn@2Pt	0.1 M HClO ₄	1600	-	-	1127.1 mA $\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	1003.6 $\mu\text{A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	[64]
Pt-Au/rGO	0.5 M H ₂ SO ₄	1600	0.83	-	-	-	[65]

Pt/Pd/Pd_{0.875}Cu_{0.125} 촉매가 반응성에 대해서 최적의 조성이라고 한다.

역 마이크로 에멀전법을 이용하여 환원 그래픽 옥사이드(rGO)에 Pt-Au를 담지한 연구가 보고됐다 [65]. Pt/rGO에 비해, Pt-Au/rGO는 50,000 사이클 후 촉매 성능이 매우 안정함을 보였다. 그래핀 지지체는 생성된 H₂O를 제거하는데 적합하지 않고 GDL 구조는 가스 확산에 적합하지 않기 때문에 스페이서를 도입하였다. 스페이서의 도입은 GDL의 구조, 촉매 분산도, 음 저항의 개선에 도움을 주었고 스페이서로써 CNT와 Pt-Au/CNT가 사용되었을 때 Pt-Au/rGO 촉매의 최대 전력 밀도가 급격히 증가하였다.

3. 결 론

본 논문에서는 최근 발표된 백금 기반 2원 합금 촉매들을 소개하였다. Pt-M은 Pt 촉매에 비해 비슷하거나 높은 성능을 보였으며, 내구성과 안정성을 개선하였다. Pt-M 중 Pt-Ni, Pt-Fe, Pt-Co는 ORR 과정 중 산소 흡탈착에 대한 산소 결합 에너지가 적절하기 때문에 다른 Pt-M에 비해 우수한 촉매 성능을 보인 것으로 요약할 수 있다. 이로 인해, Pt-Ni, Pt-Fe, Pt-Ni 촉매 합성에 관한 연구가 가장 활발히 이루어졌으며, 그 중 Pt-Fe 촉매가 가장 우수한 촉매 활성을 가지는 것으로 보인다. 많은 연구에서 Pt-M의

비율을 조절하여 최적의 비율을 찾기 위해 노력하였다. Ni, Co, Fe는 각각 PtNi₃, PtCo₃, PtFe₂, PtFe₃의 원자비를 가질 때 촉매 성능이 가장 우수한 것으로 보이며, 그 외의 M의 경우 Pt:M가 PtSn(질량비 1:1) PtPd(질량비 5:95), PtAg(질량비 3:1), Pt₃Cr, PtB₃ 일 때 성능이 우수하였다.

Pt 대 M 비율을 조절하는 방법 외에도 Pt-M에 카본 블랙 외의 다양한 지지체(CNT, MWCNT, CNF, CNC, rGO, Gr 등)를 적용하거나 전구체 종류, 산처리, 열처리 조건을 달리하는 연구들, 촉매의 구조와 형태를 조절하여 성능을 개선시키는 연구들이 있었다.

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구과제(No. 2020R1C1C1004206)이며, 이에 감사드립니다. 최명호군의 초기 자료 수집 도움에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W. Gong, Z. Jiang, R. Wu, Y. Liu, L. Huang, N. Hu, P. Tsiakaras, and P. K. Shen, *Appl. Catal. B Environ.* **246**, 277 (2019).
2. P. R. Kumar, P. L. Suryawanshi, S. P. Gumfekar, B. A. Bhanvase, and S. Sonawane, *Surfaces and Interfaces* **12**, 116 (2018).
3. H. Yang, Y. Ko, W. Lee, A. Züttel, and W. Kim, *Mater. Today Energy* **13**, 374 (2019).
4. A. Khan, B. K. Nath, and J. Chutia, *Energy* **90**, 1769 (2015).
5. A. Bonakdarpour, R. Löbel, R. T. Atanasoski, G. D. Vernstrom, A. K. Schmoeckel, M. K. Debe, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **153**, A1835 (2006).
6. J. Zhang and R. Datta, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1423 (2002).
7. S. M. Golabi and A. Nozad, *Electroanalysis* **15**, 278 (2003).
8. V. Tripković, E. Skúlason, S. Siahrostami, J. K. Nørskov, and J. Rossmeisl, *Electrochim. Acta* **55**, 7975 (2010).
9. K. Wikander, H. Ekström, A. E. C. Palmqvist, and G. Lindbergh, *Electrochim. Acta* **52**, 6848 (2007).
10. J. Zhao, Z. Tu, and S. H. Chan, *J. Power Sources* **488**, 229434 (2021).
11. K. J. J. Mayrhofer, J. C. Meier, S. J. Ashton, G. K. H. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, and M. Arenz, *Electrochem. Commun.* **10**, 1144 (2008).
12. T. Y. Jeon, S. J. Yoo, Y. H. Cho, S. H. Kang, and Y. E. Sung, *Electrochem. Commun.* **12**, 1796 (2010).
13. E. B. Fox and H. R. Colon-Mercado, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 3280 (2010).
14. H. Wu, D. Wexler, and H. Liu, *Mater. Chem. Phys.* **136**, 845 (2012).
15. Y. Liu, Z. Li, S. Xu, Y. Xie, Y. Ye, X. Zou, and S. Lin, *J. Colloid Interface Sci.* **554**, 640 (2019).
16. M. Escudero-Escribano, P. Malacrida, H. M. Hansen, U. Vej-Hansen, A. Velazquez-Palenzuela, V. Tripkovic, J. Schiøtz, J. Rossmeisl, I. E. L. Stephens, and I. Chorkendorff, *Science* **352**, 73 (2016).
17. W. S. Jung and B. N. Popov, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 23679 (2017).
18. W. kyo Suh, P. Ganesan, B. Son, H. Kim, and S. Shanmugam, *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 12983 (2016).
19. E. Antolini, *Appl. Catal. B Environ.* **123**, 52 (2012).
20. B. Seger and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **113**, 7990 (2009).
21. N. G. Sahoo, Y. Pan, L. Li, and S. H. Chan, *Adv. Mater.* **24**, 4203 (2012).
22. L. Mao, K. Fu, J. Jin, S. Yang, and G. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 18083 (2019).
23. Y. Shao, J. Sui, G. Yin, and Y. Gao, *Appl. Catal. B Environ.* **79**, 89 (2008).
24. S. H. Hsieh, M. C. Hsu, W. L. Liu, and W. J. Chen, *Appl. Surf. Sci.* **277**, 223 (2013).
25. Y. Chen, J. Wang, X. Meng, Y. Zhong, R. Li, X. Sun, S. Ye, and S. Knights, *J. Power Sources* **238**, 144 (2013).
26. C. W. B. Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, A. L. B. Marques, E. P. Marques, H. Wang, and J. Zhang, *J. Power Sources* **173**, 891 (2007).
27. N. Chaisubanan, W. Maniwan, and M. Hunsom, *Energy* **127**, 454 (2017).
28. K. W. Park, J. H. Choi, B. K. Kwon, S. A. Lee, Y. E. Sung, H. Y. Ha, S. A. Hong, H. Kim, and A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B* **106**, 1869 (2002).
29. Y. Huang, J. Cai, and Y. Guo, *Appl. Catal. B Environ.* **129**, 549 (2013).
30. Y. Du and C. Wang, *Mater. Chem. Phys.* **113**, 927 (2009).
31. A. M. Remona and K. L. N. Phani, *Fuel Cells* **11**, 385 (2011).
32. C. A. Campos-Roldán, L. Calvillo, G. Granozzi, and N. Alonso-Vante, *J. Electroanal. Chem.* **857**, 113449 (2020).
33. G. Rosado, Y. Verde, A. M. Valenzuela-Muñoz, R. Barbosa, M. Miki Yoshida, and B. Escobar, *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 23260 (2016).

34. W. S. Jung, *J. Colloid Interface Sci.* **514**, 30 (2018).
35. I. Khalakhan, L. Supik, M. Vorokhta, Y. Yakovlev, M. Dopita, D. J. S. Sandbeck, S. Cherevko, K. Veltruská, and I. Matolínová, *Appl. Surf. Sci.* **511**, 145486 (2020).
36. V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, and N. M. Markovic, *Nat. Mater.* **6**, 241 (2007).
37. J. Wang, B. Li, D. Yang, H. Lv, and C. Zhang, *Electrochim. Acta* **288**, 126 (2018).
38. S. Beyhan, N. E. Şahin, S. Pronier, J. M. Léger, and F. Kadirgan, *Electrochim. Acta* **151**, 565 (2015).
39. C. A. Cortés-Escobedo, R. D. G. González-Huerta, A. M. Bolarín-Miró, F. Sánchez De Jesús, Q. Zhu, S. E. Canton, K. Suarez-Alcantara, and M. Tufiño-Velazquez, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 16722 (2014).
40. N. Wang, Y. Li, Z. Guo, H. Li, S. Hayase, and T. Ma, *J. Alloys Compd.* **752**, 23 (2018).
41. A. Schenk, C. Grimmer, M. Perchthaler, S. Weinberger, B. Pichler, C. Heinzl, C. Scheu, F. A. Mautner, B. Bitschnau, and V. Hacker, *J. Power Sources* **266**, 313 (2014).
42. P. Yu, M. Pemberton, and P. Plasse, *J. Power Sources* **144**, 11 (2005).
43. B. Li, Z. Yan, Q. Xiao, J. Dai, D. Yang, C. Zhang, M. Cai, and J. Ma, *J. Power Sources* **270**, 201 (2014).
44. W. S. Jung, W. H. Lee, H. S. Oh, and B. N. Popov, *J. Mater. Chem. A* **8**, 19833 (2020).
45. W. S. Jung and B. N. Popov, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 9809 (2017).
46. S. Hu, Z. Wang, H. Chen, S. Wang, X. Li, X. Zhang, and P. K. Shen, *J. Electroanal. Chem.* **870**, 114194 (2020).
47. W. Jung, T. Xie, T. Kim, P. Ganesan, and B. N. Popov, *Electrochim. Acta* **167**, 1 (2015).
48. Q. Wang, H. Tao, Z. Li, and G. Wang, *J. Alloys Compd.* **814**, 152212 (2020).
49. Y. H. Chung, D. Y. Chung, N. Jung, H. Y. Park, Y. E. Sung, and S. J. Yoo, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 14751 (2014).
50. Y. Qin, L. Chao, J. J. He, Y. Liu, F. Chu, J. Cao, Y. Kong, and Y. Tao, *J. Power Sources* **335**, 31 (2016).
51. L. Liu, H. Liu, X. Sun, C. Li, and J. Bai, *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 15112 (2020).
52. Z. Wu, W. Zhang, and S. Sun, *Comput. Mater. Sci.* **125**, 278 (2016).
53. Y. Kim, A. A. Jeffery, J. Min, and N. Jung, *Nanomaterials* **9**, (2019).
54. L. S. R. Silva, F. E. López-Suárez, M. Perez-Cadenas, S. F. Santos, L. P. da Costa, K. I. B. Eguiluz, and G. R. Salazar-Banda, *Appl. Catal. B Environ.* **198**, 38 (2016).
55. P. Chandran, D. Puthusseri, and S. Ramaprabhu, *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 4951 (2019).
56. S. Y. Yan, C. W. Liu, T. H. Huang, Y. Z. Guo, S. W. Lee, J. H. Wang, and K. W. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 14427 (2018).
57. B. Geboes, I. Mintsouli, B. Wouters, J. Georgieva, A. Kakaroglou, S. Sotiropoulos, E. Valova, S. Arnyanov, A. Hubin, and T. Breugelmans, *Appl. Catal. B Environ.* **150**, 249 (2014).
58. J. Garcia-Cardona, I. Sirés, F. Alcaide, E. Brillas, F. Centellas, and P. L. Cabot, *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 20582 (2020).
59. A. Bharti and G. Cheruvally, *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 14729 (2018).
60. M. S. M. Yusof, A. A. Jalil, A. Ahmad, S. Triwahyono, M. H. D. Othman, T. A. T. Abdullah, M. L. Firmansyah, H. D. Setiabudi, A. Johari, and W. Nabgan, *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 20760 (2019).
61. B. Ruiz-Camacho, O. Martínez Álvarez, H. H. Rodríguez-Santoyo, P. A. López-Peréz, and R. Fuentes-Ramírez, *Electrochem. Commun.* **61**, 5 (2015).
62. A. Esfandiari, M. Kazemeini, and D. Bastani, *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 20720 (2016).
63. W. Maniwan, K. Poochinda, and M. Hunsom, *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 21404 (2016).
64. M. A. Matin, J. Lee, G. W. Kim, H. U. Park, B. J. Cha, S. Shastri, G. Kim, Y. D. Kim, Y. U. Kwon, and V. Petkov, *Appl. Catal. B Environ.* **267**, (2020).
65. M. Beltrán-Gastélum, M. I. Salazar-Gastélum, J. R. Flores-Hernández, G. G. Botte, S. Pérez-Sicairos, T. Romero-Castañón, E. Reynoso-Soto, and R. M. Félix-Navarro, *Energy* **181**, 1225 (2019).
66. H. N. Yang and W. J. Kim, *Electrochim. Acta* **209**, 430 (2016).
67. A. Peles, M. Shao, and L. Protsailo, *Catalysts* **5**, 1193 (2015).
68. M. Zeng, X. X. Wang, Z. H. Tan, X. X. Huang, and J. N. Wang, *J. Power Sources* **264**, 272 (2014).