

Hybrid type Na-air battery를 위한 촉매들의 제조 및 전극 계면 반응 성능 비교

김경호[†]

동의과학대학교 화학공학과

(2020년 11월 19일 접수, 2021년 01월 07일 수정, 2021년 01월 08일 채택)

Preparation of Electrocatalysts and Comparison of Electrode Interface Reaction for Hybrid Type Na-air Battery

Kyoungho Kim[†]

Department of Chemical Industry, Dong-Eui Institute of Technology (DIT), Republic of Korea

(Received November 19, 2020; Revised January 07, 2021; Accepted January 08, 2021)

요약: 신재생 에너지 발전을 통한 안정적인 전력 공급을 위해 대용량 에너지 저장 장치의 중요성이 최근 부각되고 있다. 이러한 관점에서 차세대 이차 전지인 Na-air battery (NAB)는 풍부하고 저렴한 원재료를 통해 대용량을 구현할 수 있어 많은 관심을 받고 있다. 본 연구에서는 Hybrid type Na-air battery를 위한 활성탄 기반 촉매들을 제조하여 이들의 특성을 비교 분석하였다. 특히, 자원 재활용의 관점에서 버려진 오렌지 껍질을 사용하여 활성탄(Orange-C)과 이를 질소를 이용하여 도핑한 활성탄(N-doped-Carbon, Nd-C)을 제조하였으며, 널리 사용되고 있는 Vulcan카본과 성능을 비교하였다. 또한, 제조한 활성탄(Nd-C)이 지지 촉매로 활용 가능한지 확인하기 위해 수정된 폴리올법을 사용하여 Pt/C 촉매(homemade-Pt/C, HM-Pt/C)를 합성하였으며, 상용화된 Pt/C 촉매(Commercial Pt/C)와 전기화학적 성능을 비교하였다. 제조된 Orange-C와 Nd-C는 전형적인 H3 타입 BET isotherm을 보였으며, 이는 마이크로 기공과 메조기공이 존재한다는 증거이다. 또한, HM-Pt/C의 경우, 활성탄(Nd-C) 지지 촉매 위에 Pt 입자가 고르게 분포하고 있음을 TEM 분석을 통해 확인할 수 있었다. 특히, HM-Pt/C 기반의 NAB의 경우, 1st galvanostatic charge-discharge 시험에서 가장 작은 Voltage gap (0.224V)과 우수한 Voltage efficiency (92.34%)를 보였다. 또한, 20사이클 동안 진행된 사이클 성능 시험에서도 가장 안정적인 성능을 보였다.

Abstract: The importance of high capacity energy storage devices has recently emerged for stable power supply through renewable energy generation. From this point of view, the Na-air battery (NAB), which is a next-generation secondary battery, is receiving huge attention because it can realize a high capacity through abundant and inexpensive raw materials. In this study, activated carbon-based catalysts for hybrid type Na-air batteries were prepared and their characteristics were compared and analysed. In particular, from the viewpoint of resource recycling, activated carbon (Orange-C) was prepared using discarded orange peel, and performance was compared with Vulcan carbon, which is widely used. In addition, a Pt/C catalyst (homemade-Pt/C, HM-Pt/C) was synthesized using a modified polyol method to check whether the prepared activated carbon can be used as a supported catalyst, and a commercial Pt/C catalyst (Commercial Pt/C) and electrochemical performance were compared. The prepared Orange-C exhibited a typical H3 type BET isotherm, which is evidence that micropore and mesopore exist. In addition, in the case of HM-Pt/C, it was confirmed through TEM analysis that Pt particles were evenly distributed on the activated carbon supported catalyst. In particular, the HM-Pt/C-based NAB showed the smallest voltage gap (0.224V) and good voltage efficiency (92.34%) in the 1st galvanostatic charge-discharge test. In addition, the cycle performance test conducted for 20 cycles showed the most stable performance.

Keywords: Electrocatalyst, Hybrid type Na-air battery, Next generation secondary batteries, Voltage efficiency, Activated carbon

[†] Corresponding author: Kyoungho Kim (kkim@dit.ac.kr)

1. 서론

화석연료의 고갈로 신재생 에너지를 통한 전력 수요가 증가하고 있으며, 안정적인 전력 공급을 위해 저렴하고 높은 에너지 밀도를 가지면서 안전한 에너지 저장 장치에 대한 관심이 높아지고 있다 [1,2]. 이와 관련한 노력들은 Advanced lithium ion battery (Advanced LIB) 개발과 차세대 이차 전지 개발로 양분되고 있다 [3-9]. Advanced LIB 개발의 주된 연구 방향은 새로운 전극 재료의 개발을 통한 고에너지 밀도와 안정성을 확보하는 것이다. Zhang 등은 spinel 구조를 가지는 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 양극재를 제조하고 코팅하여 고에너지 밀도를 가지는 LIB 제조에 성공하였다 [3]. 특히, spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 양극재 코팅을 통해 oxygen framework의 불안정성과 산소의 이탈을 방지하여, 촉매 부반응 및 상 전환을 억제하였으며, 그 결과 0.2C에서 300 cycle 동안 83.1%라는 우수한 capacity retention과 전압 안정성을 확보하였다고 보고하였다. 또한, Kim 등은 olivine 구조를 가지는 음극 활물질을 제조하고 이들의 전기화학적 특성을 비교함으로써, 안정적인 사이클 특성을 가지는 LIB를 구현하고자 하였다 [5]. Sol-gel 방법으로 합성한 olivine 화합물 (LiMPO_4 , M = Fe, Mn, Co)들은 동일한 orthorhombic olivine 구조와 다른 전이 금속의 치환으로 인한 local geometric changes를 가짐을 확인하였다. 합성된 3가지 olivine 화합물 중에서 LiMnPO_4 에서 PO_4 tetrahedra distortion이 발생하는 것을 관찰하였고, LiFePO_4 는 우수한 전기 화학적 성질을 나타내지만, LiCoPO_4 는 낮은 가역 용량 특성과 불안정한 cycle 특성을 나타냄을 보고하였다.

차세대 이차 전지로는 Lithium-air battery (LAB), Sodium-air battery (NAB), Seawater battery (SWB) 등이 거론되고 있으며, NAB와 SWB의 경우 저렴하고 풍부한 sodium을 원재료로 사용하여 저렴하면서 높은 에너지 밀도를 가지는 전지를 구현할 수 있어 각광을 받고 있다. 특히, LAB, NAB, 그리고 SWB는 모두 촉매의 성능에 의해 전지의 성능이 결정되는 전기화학 전지로서, 귀금속 촉매 개발 혹은 카본 촉매 개발 등 다양한 전기화학 촉매 개발에 많은 연구들이 집중되고 있다 [6-13]. Kim 등은 $538.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 비표면적을 가지는 mesoporous carbon (MPC) 촉매를 제조하고 이를 hybrid type LAB에 적용하여 특성을 분석한 결과, vulcan 촉매에 비해 우수한 voltage efficiency와 안정된 사이클(20 cycle, 480 hrs) 특성을 나타냄을 보고하였다 [6]. Joo 등은 Fe를 도핑한 graphite nanoshell mesoporous carbon (GNS/MC) 촉매를 제조하였으며, 이를 hybrid type NAB에 적용하여 특성을 분석한 결과, Pt/C 촉매보다 높은 활성을 가지며, 사이클 특성에서 우수한 특성을 보임을 보고하였다 [9]. Kim

등은 SWB의 voltage efficiency와 cycle 성능을 향상시키기 위해 mesoporous carbon based on waste biomass (MCWB) 와 Polypyrrole (PPY) hydrogel 촉매를 성공적으로 제조하였고 이들을 적용한 SWB의 성능을 비교하였다. MCWB와 PPY hydrogel 촉매들은 전형적인 H3 타입 BET isotherm을 보였으며, PPY hydrogel 기반 SWB는 galvanostatic charge-discharge 시험에서 우수한 voltage efficiency 성능과 안정적인 충/방전 특성 (20 cycle, 480 hrs)을 나타냄을 보고하였다 [14]. 본 연구에서는 Hybrid type NAB를 위한 활성탄 기반 촉매들을 제조하여 이들의 특성을 비교 분석하였다. 특히, 자원 재활용의 관점에서 버려진 오렌지 껍질을 사용하여 활성탄(Orange-C)을 제조하였으며, 활성탄의 특성 향상을 위해 질소를 사용해 활성탄(Nd-C)을 도핑하였다 [15]. 그리고 널리 사용되고 있는 Vulcan 카본과 상기 두 카본의 성능을 비교하였다. 또한, 제조한 활성탄(Nd-C)이 지지 촉매로 활용 가능한지 확인하기 위해 수정된 폴리올법 [16]을 사용하여 Pt/C 촉매(HM-Pt/C)를 합성하였으며, 상용화된 Pt/C 촉매(Commercial Pt/C) 와 전기화학적 성능을 비교하였다. 제조된 Orange-C와 Nd-C는 전형적인 H3 타입 BET isotherm을 보였으며, 이는 마이크로 기공과 메조 기공이 존재한다는 증거이다. 또한, HM-Pt/C의 경우, 활성탄 지지 촉매 위에 Pt 입자가 고르게 분포하고 있음을 TEM 분석을 통해 확인할 수 있었다. 특히, HM-Pt/C 기반의 NAB의 경우, 1st galvanostatic charge-discharge 시험에서 가장 작은 Voltage gap과 우수한 Voltage efficiency를 보였다. 또한, 20 cycle 동안 진행한 사이클 성능 시험에서도 가장 안정적인 성능을 보였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 폐 오렌지 껍질 기반 활성탄(Orange-C) 제조

폐 오렌지 껍질 기반 활성탄(waste orange peel based activated carbon, Orange-C)은 hydrothermal activation 법과 열처리법을 사용하여 제조하였다. 폐 오렌지 껍질은 잘 세척한 후, $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 크기의 작은 조각으로 자른다. 그 후 폐 오렌지 껍질 : KOH = 1 : 5의 무게비로 혼합하고, 여기에 폐 오렌지 껍질이 잠길 정도로 증류수를 넣어 hydrothermal activation 과정을 위해 약 24 시간 동안 교반해주었다. 이후, 질소분위기 내에서 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 의 온도로 약 5시간 동안 열처리해 주었다. 열처리된 폐 오렌지 껍질 기반 활성탄은 매우 고온 파우더 형태로 잘 갈아준 후, HCl을 사용하여 중화시켰다. 이후, 증류수를 사용하여 잘 씻어낸 후, 70°C 의 온도로 약 24시간 동안 건조하여 사용하였다.

2.2. 폐 오렌지 껍질 기반 도핑 활성탄(Nd-C) 제조

제조된 Orange-C에 질소를 이용하여 도핑하기 위해, Orange-C : Melamine = 1 : 1의 무게비로 혼합한 후, 적당량의 증류수를 넣고 80°C의 온도로 약 12시간 동안 교반해 주었다. 이후, 여과 장치를 이용하여 여러 번 세척한 후, 100°C의 온도로 약 24시간 동안 건조하고, 막자사발을 이용해 고운 분말 형태로 가공하여 사용하였다.

2.3. 폐 오렌지 껍질 기반 도핑 활성탄 Pt/C (HM-Pt/C) 촉매 제조

Nd-C 60mg을 Ethylene Glycol 20mL에 넣고 초음파 세척기를 사용하여 20분간 혼합한 후, PtCl₄ 0.04g을 추가하여 다시 초음파 세척기를 이용하여 20분간 혼합해 주었다. 이후 0.1M 농도의 NaOH 20mL를 추가한 후 다시 초음파 세척기를 이용하여 20분간 혼합해 주었다. 혼합한 용액을 200°C의 온도로 약 2시간 동안 Reflux 시킨 후, pH가 2가 될 때까지 H₂SO₄를 혼합해 주었다. 이후, 증류수를 이용하여 세척한 후 80°C의 온도로 약 24시간 동안 건조하여 HM-Pt/C 촉매를 제조하였다.

2.4. 전기화학 촉매 전극의 제조

전기화학 촉매 전극을 제조하기 위해, HM-Pt/C 분말, Super P, 그리고 polyvinylidene fluoride (Sigma-Aldrich)를 N-methyl-2-pyrrolidone (Sigma-Aldrich)에 넣고 mortar에서 30분 동안 혼합하였다. 이후, 2 cm²의 면적을 가지도록 재단한 Carbon Felt (Fuel Cell Store)를 앞서 제조한 전극 용액에 담겨 코팅하고 100°C의 온도로 약 24시간 동안 건조하여 전기화학 촉매 전극을 제조하였다.

2.5. 전기화학 촉매의 물리적/화학적 특성 분석

Vulcan, Orange-C, Nd-C의 morphology는 10 kV에서 전계 방출 주사 전자 현미경(SEM) (FE-SEM, Hitachi, Tokyo, Japan, S-4800)에 의해 관찰되었다. Commercial-Pt/C와 HM-Pt/C의 투과 전자 현미경(TEM) 분석은 JEOL JEM 2100 고분해능 투과 전자 현미경(200 kV)을 사용하여 수행되었다. Vulcan, Orange-C, Nd-C의 BET isotherm profile 분석은 Micromeritics ASAP 2020 nitrogen adsorption apparatus로 질소(N₂) 흡착에 의해 분석하였다. N₂ 흡착 측정 전에 샘플을 120°C에서 12시간 동안 탈기시켰다. 이 시험의 모든 샘플은 증류수로 헹구고 진공 오븐에서 건조하여 준비하였다.

2.6. 전기화학 촉매의 전기화학적 성능 시험

NAB 시험 키트, 코인 셀은 4 to 1 Energy Company, Ltd에서 구입하여 전기 화학적 테스트를 수행하였다.

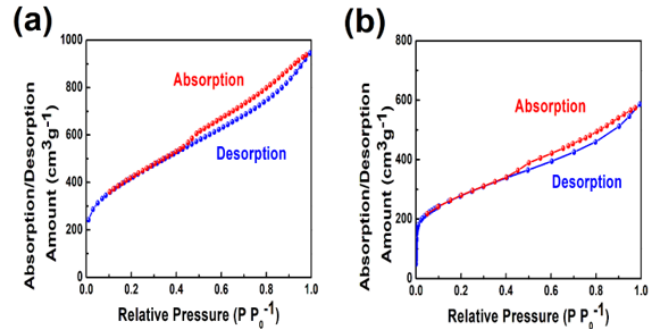


Figure 1. BET isotherm profiles of electrocatalysts; (a) Orange-C, (b) Nd-C.

코인 셀을 NAB 테스트 키트에 조립하고 전해액으로 0.1M NaOH 용액을 사용하였으며, 테스트 키트를 테스트 스테이션(WBCS 3000L 배터리 테스터 WonAtech)에 연결하여, 정전류 충전-방전 시험을 20 cycle 동안 원하는 전류 속도로 수행되었다.

3. 결과 및 토의

3.1. 전기화학 촉매(Orange-C, Nd-C & HM-Pt/C)의 물리적/화학적 특성 분석

제조된 폐 오렌지 껍질 기반 활성탄(Orange-C)와 이를 N₂ 소스를 사용하여 도핑한 활성탄(Nd-C)의 비표면적 및 기공 형태를 분석하기 위해, N₂ absorption/desorption 법을 활용한 BET 측정실험을 수행하였으며, 이를 Vulcan 카본과 비교하였다. 일반적으로 BET isotherm profile은 입자 및 기공의 구조와 형태에 따라 H1, H2, H3, 그리고 H4 type의 4가지 유형으로 나뉘는 것으로 알려져 있다 [17]. Fig. 1에서 보여지는 것과 같이, 폐 오렌지 껍질을 활용하여 제조한 Orange-C 와 이를 도핑한 Nd-C의 경우(Fig. 1(a), (b)), 전형적인 H3 type을 보였는데, H3 type은 평판 또는 슬릿형의 기공 구조로 마이크로 및 메조 기공을 가지고 있는 경우 나타나는 isotherm profile 형태이다. 따라서 본 연구를 통해 제조된 Orange-C와 Nd-C는 마이크로 및 메조 기공을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 이들의 비표면적과 평균 기공 직경을 BET 분석을 통해 진행한 결과, Orange-C의 경우 1,486.4 m²g⁻¹의 비표면적과 3.934 nm의 평균 기공 직경을 가지고 있었으며, Nd-C의 경우 993.9 m²g⁻¹의 비표면적과 1.826 nm의 평균 기공 직경을 가짐을 확인할 수 있었다.

Orange-C 와 Nd-C의 표면 morphology 특성을 SEM 분석을 통해 분석하였으며, Fig. 2에 SEM 이미지를 도시하였다. Orange-C의 경우(Fig. 2(c)), 약 2~3 um가량

의 입자들이 균일한 기공을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 또한, Nd-C의 경우(Fig. 2(d)), 1 um 이하의 지름을 가지는 기공이 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 이들의 morphology를 상용화되어 가장 널리 사용되고 있는 카본 촉매인 Vulcan과 비교하였다. Fig. 2(b)에서 알 수 있듯이, Vulcan의 경우, 균일하게 배열된 1 um 미만의 지름을 가지는 기공이 매우 균일하게 정렬하여 있음을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 2(a)는 제조한 Orange-C와 Nd-C 활성탄을 촉매 전극으로 제조하기 위해 사용할 지지체로서 열처리한 Carbon Felt의 SEM 이미지이다. Fig. 2(a)에서 보여지는 것과

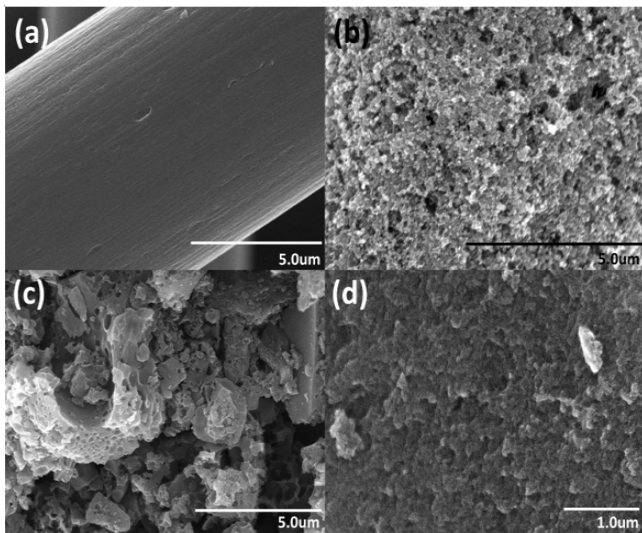


Figure 2. SEM images of electrocatalysts; (a) Carbon felt, (b) Vulcan, (c) Orange-C, (d) Nd-C.

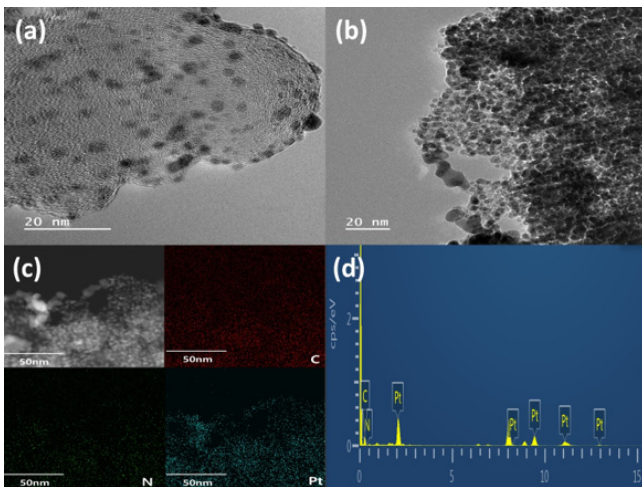


Figure 3. (a) TEM image of commercial Pt/C, (b) TEM image of HM-Pt/C, (c) EDS mapping images of HM-Pt/C, (d) Atomic percentage information of HM-Pt/C.

같이 약 5 um 가량의 지름을 가지는 와이어 형태의 Carbon 와이어가 불규칙하게 나열되어 있음을 확인할 수 있었으며, 이러한 carbon wire 위에 제조된 활성탄이 코팅되어 촉매 전극 역할을 충실히 수행할 수 있을 것임을 추정해 볼 수 있었다.

폐 오렌지 겹질 기반 도핑 활성탄(Nd-C) 이 지지 촉매로 활용 가능한지 확인하기 위해 수정된 폴리올법을 사용하여 Pt/C 촉매(HM-Pt/C)를 합성하였으며, HM-Pt/C의 morphology를 상용화된 Pt/C 촉매(Commercial Pt/C)와 비교하기 위해 TEM 분석을 실시하였다. Fig. 3(a)는 상용화된 Pt/C 촉매의 TEM 이미지이며, Fig. 3에서 보이는 것처럼 검정색 점 형태의 Pt 입자가 활성탄 입자 위에 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한, HM-Pt/C촉매의 경우(Fig. 3(b))도, 제조된 Nd-C활성탄 위에 Pt 입자가 고르게 분포하고 있음을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 Pt/C촉매가 잘 제조되었음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

3.2. 전기화학 촉매들의 전기화학적 특성 분석

제조된 Orange-C, Nd-C, 그리고 HM-Pt/C 촉매의 전기화학적 특성을 알아보기 위해 제조된 전기화학 촉매 기반의 hybrid type NAB를 제조하였으며, 이들의 전기화학적 특성을 분석하였다. Fig. 4는 전극재료를 나트륨 금속과 촉매를 사용하고 고체 전해질 막인 NASICON (Na Super Ionic Conductor)을 사용하는 Hybrid type NAB의 개략도 이다. Hybrid type NAB의 충전 및 방전 과정은 다음과 같다. 방전과정에서 Na metal은 산화되어 Na^+ 이온을 생성하고(Equation (1)), 음극부분에서 양극부분으로 NASICON을 통해 이동한다. 양극부분에서는 산소가 환원되어 환원되고 H_2O 와 반응하여 OH^- 를 생성한다(ORR, Oxygen reduction reaction, Equation

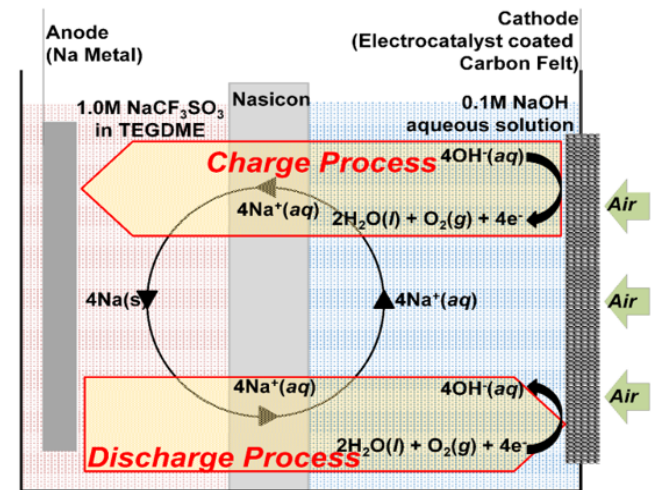
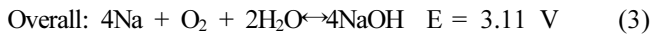
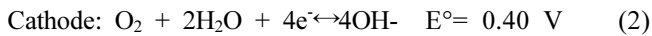


Figure 4. Schematic illustration of Hybrid type NAB.

(2). 충전과정에서는 위에 서술한 반응이 반대로 진행된다. 즉, Na^+ 이온들이 NASICON을 통해 양극부에서 음극부로 이동하게 되어 Na metal이 생성되고 (Equation(1)), 양극부에서는 산소가 생성되는 반응 (OER, Oxygen evolution reaction)이 진행된다(Equation (2)). 상기에 서술한 방전 및 충전 과정에서 양극과 음극에서 발생하는 전기화학 반응들은 아래의 식으로 서술할 수 있다.



제조된 전기화학 촉매들의 전기화학적 특성 분석을 위해 hybrid type NAB에 적용하여 galvanostatic charge-discharge test를 실시하였으며, 그 결과를 Vulcan과 상용화된 Pt/C 촉매와 비교하여 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5에 도시된 바와 같이, 20 mA g^{-1} 의 전류로 수행된 초기 충전-방전 프로파일은 모두 안정적이었으며, 가역적으로 충전 및 방전되었음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 galvanostatic charge-discharge profile에서 충전 전압과 방전 전압의 차이를 voltage gap이라고 칭하며, 이 수치가 작으면 전지의 과전압이 낮은 것이기 때문에 voltage gap이 작을수록 촉매의 성능이 우수한 것으로 알려져 있다. Orange-C와 Nd-C의 voltage gap은 각각 0.371 V와 0.370 V로 Vulcan의 0.764 V에 비해 월등히 우수한 것으로 확인되었으며, 이는 Orange-C와 Nd-C의 비표면적이 Vulcan에 비해 월등히 넓고, 마이크로 및 메조 기공이 많아 전기화학 반응 사이트가 많아졌기 때문인 것으로 추정된다. HM-Pt/C의 경우, voltage gap이 0.224 V로 상용화된 Pt/C 촉매의 0.344

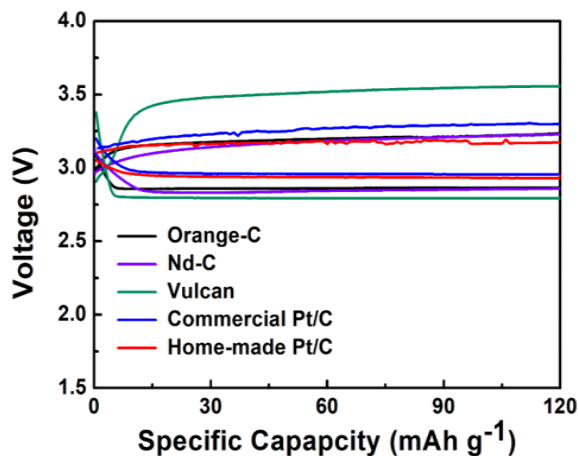


Figure 5. Galvanostatic charge-discharge profiles of various electrocatalysts at the first cycle.

V보다 우수함을 확인하였으며, 이 역시도 지지 촉매로 사용한 Nd-C의 넓은 비표면적과 마이크로 및 메조 기공의 역할인 것으로 사료된다. 일반적으로 상용화된 Pt/C의 지지 촉매는 Vulcan을 사용하거나 $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이하의 활성탄을 사용하는 것으로 알려져 있다.

Fig. 6은 제조된 촉매들과 Vulcan, 그리고 상용화된 Pt/C를 적용한 hybrid-type NAB의 20 cycle 동안 진행한 charge-discharge profile을 도시한 그래프이다. Fig. 6에서 알 수 있듯이, 5종류의 촉매를 적용한 배터리 모두가 가역적으로 충전 및 방전되었음을 확인할 수 있었다. 먼저 탄소 계열 촉매들의 사이클 특성을 분석해 보면, Orange-C의 충전 전압 안정기는 3.39~3.58 V 범위를 보였고, 방전 전압 안정기는 2.86~2.89 V 범위를 보였다. 앞서 서술한 hybrid type NAB의 이론적 충전-방전 전압 안정기가 3.11V임을 감안하면, 충전 시 0.28~0.47 V 범위의 과전압을 가짐을 알 수 있으며, 방전 시는 0.22~0.25 V 범위의 과전압을 보임을 계산할 수 있다. 이로부터 Orange-C 촉매의 경우, 충전 시보다 방전 시에 더 우수한 촉매 성능을 보임을 확인할 수 있었으며, 이로부터 OER보다는 ORR에 더 효과적인 전기화학 촉매 활성을 가지고 있음을 알 수 있었다. Nd-C의 경우, 충전 전압 안정기는 3.39~3.54 V이고, 방전 전압 안정기는 2.91~2.92 V 범위를 보임을 확인하였다. 이로부터 과전압을 계산해 보면, 충전 시 0.28~0.43 V 범위의 과전압을, 방전 시는 0.19~0.20 V 범위의 과전압을 보임을 계산할 수 있었다. 따라서, Nd-C 역시 OER보다는 ORR에 더 효과적인 전기화학적 촉매 활성

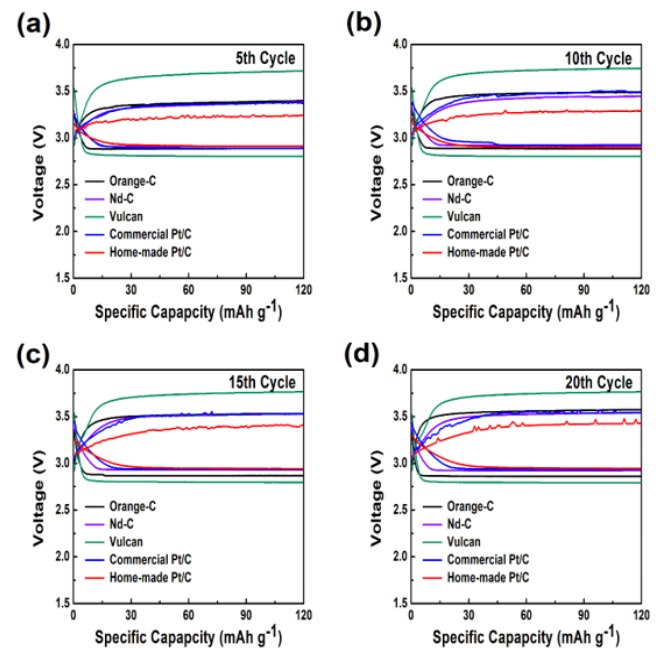


Figure 6. Cycle performances of various electrocatalysts.

을 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한, Orange-C와 Nd-C의 촉매 활성을 비교하면 ORR 및 OER 모두에서 Nd-C가 우수한 성능을 보임을 확인하였다. 이는 일반적으로 질소 도핑에 의해 활성탄의 전기전도도가 향상된 결과라고 유추해 볼 수 있을 것이다. 반면, Vulcan의 경우, 충전 전압 안정기는 3.72~3.77 V, 방전 전압 안정기는 2.79~2.80 V 범위를 보였으며, 과전압은 충전 시 0.61~0.66 V 범위의 과전압을, 방전 시는 0.31~0.32 V 범위의 과전압을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 앞선 초기 충전-방전 테스트 결과와 동일한 경향의 결과로 촉매들 간의 비표면적과 기공의 구조 차이에 기반한 결과라고 사료된다. Pt/C 계열 촉매들의 사이클 특성을 같은 방식으로 분석한 결과, HM-Pt/C의 경우, 충전 전압 안정기는 3.25~3.43 V 범위를 보였고, 방전 전압 안정기는 2.91~2.94 V 범위를 보였다. 이로부터 과전압을 계산해 보면, 충전 시 0.14~0.32 V 범위의 과전압을, 방전 시는 0.17~0.20 V 범위의 과전압을 보임을 계산할 수 있었다. 결과적으로는 HM-Pt/C 역시 OER보다는 ORR에 더 효과적인 전기화학적 촉매 활성을 가지고 있음을 확인할 수 있었으나, 특이점은 5회 사이클 테스트까지는 충전 시 과전압이 방전 시 과전압보다 낮음을 확인할 수 있었으며, 이로부터 ORR보다 OER 촉매 활성이 우수함을 확인할 수 있었다. 하지만 사이클 횟수가 증가될수록 과전압이 커져 OER보다 ORR 활성이 우수해짐을 확인할 수 있었다. 이는 일반적으로 알려져 있는 Pt/C 촉매의 열화 특성에 기인한 것으로 추정된다. 즉, Pt/C 촉매의 OER 활성은 사이클이 진행됨에 따라 열화 현상을 보이는데, 이는 Pt 산화물 생성, Pt의 용해 현상, 그리고 Carbon corrosion 현상에 기인한다고 알려져 있다 [18]. 또한, 상용화된 Pt/C의 경우, 충전 전압 안정기는 3.37~3.54 V 범위를 보였고, 방전 전압 안정기는 2.89~2.93 V 범위를 보였다. 이로부터 과전압을 계산해 보면, 충전 시 0.26~0.43 V 범위의 과전압을, 방전 시는 0.18~0.22 V 범위의 과전압을 보임을 계산할 수 있었다. 이 결과로부터 HM-Pt/C의 전기화학적 촉매 활성이 상용화된 Pt/C의 전기화학적 촉매 활성보다 우수함을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 제조된 전기화학 촉매들과 Vulcan 및 상용화된 Pt/C 촉매를 적용한 hybrid type NAB의 20 cycle 동안 voltage efficiency와 coulombic efficiency 변화를 도시한 그래프이다. Fig. 7(a)에서 알 수 있듯이, 5종류의 전기화학 촉매를 적용한 hybrid type NAB의 voltage efficiency는 20 cycle이 진행되는 동안 모두 감소하는 경향을 보였다. 이는 사이클이 진행됨에 따라 촉매의 열화 현상에 기인한 것으로 사료된다. 구체적으로 살펴보면 Orange-C의 voltage efficiency는 88.55%에서 80.02%로 약 9.63% 감소함을 확인하였다. 반면, Nd-C

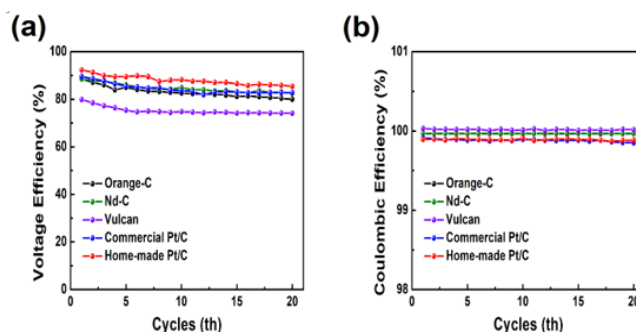


Figure 7. Voltage efficiency and coulombic efficiency of various electrocatalysts.

의 경우, 88.54%에서 82.61%로 약 6.70% 감소하였고, Vulcan의 경우, 79.95%에서 74.15%로 약 7.25% 감소하였다. 카본 계열 촉매들 중에서는 Nd-C의 감소량이 가장 적어 성능이 가장 우수한 것을 확인하였다. HM-Pt/C의 voltage efficiency는 92.34%에서 85.49%로 약 7.42% 감소하였고, 상용화된 Pt/C의 경우는, 89.57%에서 82.52%로 약 7.87% 감소하였다. 이 결과로부터 Pt/C 촉매들의 경우, HM-Pt/C의 성능이 상용화된 Pt/C에 비해 조금 우수함을 확인할 수 있었다. Fig. 7(b)에서 보이듯이, coulombic efficiency의 경우, 20 cycle 동안 모두 일정하게 유지됨을 알 수 있었으며, Orange-C의 경우는 99.96~99.97%, Nd-C의 경우는 99.97~99.97%, Vulcan의 경우는 99.43~100.00%, HM-Pt/C의 경우는 99.88~99.89%, 그리고 마지막으로 상용화된 Pt/C의 경우는 99.85~99.91% 범위에서 유지되었다.

4. 결론

우리는 폐 오렌지 껍질을 사용하여 다공성의 활성탄인 Orange-C와 Nd-C를 성공적으로 제조하였으며, Nd-C를 지지 촉매로 사용하여 HM-Pt/C를 제조하는데 성공하였다. 제조된 Orange-C와 Nd-C는 전형적인 H3 type의 BET isotherm profile을 보였으며, 비표면적은 각각 $1,486.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 와 $993.93 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 로 Vulcan에 비해 매우 넓은 비표면적을 가짐을 확인하였다. 또한, TEM 분석을 통해 HM-Pt/C 촉매의 경우, Nd-C위에 Pt입자가 고르게 분포함을 확인하였으며, 이로써 Pt/C 촉매가 잘 합성되었음을 간접적으로 확인하였다. 제조된 전기화학 촉매들의 전기화학적 특성을 확인하기 위해 hybrid type NAB에 촉매를 적용하여 galvanostatic charge-discharge test를 수행한 결과, 초기 충전-방전 프로파일에서의 voltage gap은 Orange-C의 경우, 0.371 V였고, Nd-C의 경우, 0.370 V였으며, HM-Pt/C의 경우는 0.224 V였다. 이는 Vulcan의 0.764 V와 상용화된 Pt/C의

0.344 V보다 우수함을 알 수 있었으며, 이는 Orange-C와 Nd-C의 넓은 비표면적과 기공 구조에 기인한 것으로 사료된다. 20 cycle 동안의 사이클 특성 및 과전압 특성에서도 Nd-C와 HM-Pt/C의 경우, 안정적인 충전 및 방전 특성을 보였으며, OER보다는 ORR활성이 우수함을 확인할 수 있었다. Voltage efficiency 특성에서도 Nd-C와 HM-Pt/C의 경우, 6.70% 및 7.42%의 성능 열화를 보여 Vulcan의 9.63%와 상용화된 Pt/C의 7.87%보다 우수한 성능을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 상기의 결과로부터 넓은 비표면적을 가지는 폐 오렌지 껍질 기반 활성탄 촉매(Orange-C와 Nd-C)와 이를 지지 촉매로 사용한 Pt/C(HM-Pt/C) 촉매를 제조하는데 성공하였음을 확인할 수 있었으며 Nd-C의 경우 지지 촉매로 활용 가능성을 확인하였다. 상기 연구 결과는 차세대 이차 전지를 위한 비귀금속 촉매 개발에 기여를 할 수 있을 것이라 사료된다.

References

1. V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra and D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3243 (2011)
2. H. Yadegari, L. Yongliang, M.N. Banis, X. Li, B. Wang, Q. Sun, R. Li, T.-K. Sham, X. Cui, X. Sun, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3747 (2014)
3. P. K. Nayak, E. M. Erickson, F. Schipper, T. R. Penki, N. Munichandraiah, P. Adelhelm, H. Sclar, R. Amalraj, B. Markovsky, and D. Aurbach, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1702397 (2018)
4. X. D. Zhang, J. L. Shi, J. Y. Liang, Y. X. Yin, J. N. Zhang, X. Q. Yu, and Y. G. Guo, *Adv. Mater.*, **30**, 1801751 (2018)
5. K. Kim, and J. K. Kim, *Materials Letters*, **176**, 244 (2016)
6. K. Kim, M. P. Kim and W. G. Lee, *New J. Chem.*, **41**, 8864 (2017)
7. W. J. Kwak, Z. H. Chen, C. S. Yoon, J. K. Lee, K. Amine and Y. K. Sun, *Nano Energy*, **12**, 123 (2015)
8. P. He, Y. G. Wang and H. S. Zhou, *Electrochem Commun.*, **12**, 1686 (2010).
9. J. Y. Cheon, K. Kim, Y. J. Sa, S. H. Sahgong, Y. Hong, J. Woo, S-D Yim, H. Y. Jeong, Y. Kim, and S. H. Joo, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1501784 (2016)
10. P. Hartmann, C.-L. Bender, M. Vracar, A.-K. Durr, A. Garsuch, J. Janek, P. Adelhelm, *Nat. Mater.*, **12**, 228 (2013)
11. K. Hayashi, K. Shima, F. Sugiyama, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1467 (2013)
12. K. Kim, S. Hwang, J. Park, J. Han, J. Kim, Y. Kim, *J. Power Sources*, **313**, 46 (2016)
13. H. Kim, J. Park, S. Sahgong, S. Park, J. Kim, Y. Kim, *J. Mater. Chem. A.*, **2**, 19584 (2014)
14. S. Konwer and S. Dolui, *Mater. Chem. Phys.*, **124**, 738 (2010)
15. K. Kim, Y. Na, M. Lee, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **21**, 61 (2018)
16. H. N. Thi Le, H. K. Jeong, *New Physics: Sae Mulli*, **65**, 86 (2015)
17. J. Yang, C. Chu, Y. Kwon, *J. Ener. Eng.*, **23**, 157 (2014)
18. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985)
19. J. Zhang, *Springer* (2008)