

고분자 전해질 연료전지의 산소 환원 반응에 대한 질소 도핑된 탄소와 금속-질소-탄소 촉매의 최근 연구 동향

이재상¹ · 임정민¹ · 정원석^{1,2*}

¹한경국립대학교 식품생명화학공학과

²한경국립대학교 화학기술연구센터

(2026년 1월 12일 접수 : 2026년 2월 7일 수정 : 2026년 2월 9일 채택)

Recent Research Trends in Nitrogen-Doped Carbon and M-N-C Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Fuel Cells

Jae Sang Lee¹, Jeong Min Lim¹, and Won Suk Jung^{1,2*}

¹School of Food Biotechnology and Chemical Engineering Hankyong National University,
327 Jungang-ro, Anseong 17579, Korea

²Research Center of Chemical Technology, Hankyong National University, 327 Jungang-ro,
Anseong 17579, Korea

(Received January 12, 2026 : Revised February 7, 2026 : Accepted February 9, 2026)

초 록

고분자 전해질 연료전지는 높은 에너지 변환 효율과 환경친화적 특성으로 인해 지속 가능한 에너지 기술의 핵심으로 주목받고 있다. 하지만 산소 환원 반응의 느린 속도와 백금 기반 촉매의 고비용 및 제한된 내구성은 상용화의 주요 걸림돌로 작용하고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 비귀금속 촉매와 금속-질소-탄소 촉매가 유망한 대안으로 떠오르고 있다. 본 논문에서는 질소 도핑된 탄소와 M-N-C의 최신 연구 동향과 성능 개선 전략을 종합적으로 분석한다. 질소 도핑된 탄소는 질소 도핑을 통해 활성 부위의 밀도와 전자 전달 특성을 향상시키며, 특히 피리딘형 및 피롤형 질소가 산소 환원 반응 성능 향상에 중요한 역할을 한다. 한편, M-N-C는 M-N 결합을 통해 높은 촉매 활성과 내구성을 나타내며, 백금 기반 촉매에 비해 우수한 경제성과 안정성을 보여주고 있다. 또한, 금속-유기 골격체 기반 합성 전략과 *sacrificial support method*와 같은 혁신적인 접근법을 통해 촉매 성능을 극대화하고 있다. 본 논문은 이러한 촉매 설계 및 성능 향상 전략을 제안함으로써 고분자 전해질 연료전지의 상용화 가능성을 높이는 데 기여하고자 한다.

Abstract : Polymer electrolyte membrane fuel cells are gaining attention as a key technology for sustainable energy due to their high energy conversion efficiency and environmentally friendly characteristics. However, the slow kinetics of the oxygen reduction reaction, along with the high cost and limited durability of platinum-based catalysts, remain major obstacles to commercialization. To overcome these challenges, non-precious metal catalysts and metal-nitrogen-carbon(M-N-C) catalysts have emerged as promising alternatives. This paper provides a comprehensive analysis of recent research trends and performance enhancement strategies for nitro-

*E-mail: jungw@hknu.ac.kr

gen-doped carbon and M-N-C. Nitrogen-doped carbon improves the density of active sites and electron transfer properties through nitrogen doping, with pyridinic and pyrrolic nitrogen playing a crucial role in enhancing oxygen reduction reaction performance. Meanwhile, M-N-C, such as Fe-N-C and Co-N-C, exhibit high catalytic activity and durability through M-N bonding, offering superior cost-effectiveness and stability compared to platinum-based catalysts. Additionally, innovative approaches such as metal-organic framework-based synthesis strategies and the sacrificial method are being employed to maximize catalytic performance. In conclusion, nitrogen-doped carbon and M-N-C have the potential to replace platinum-based catalysts PEMFCs by leveraging their unique characteristics and complementary strengths. This paper aims to contribute to the commercialization of PEMFCs by proposing catalyst design and performance enhancement strategies.

Keywords : polymer electrolyte membrane fuel cells, non-precious metal catalyst, nitrogen-doped carbon, metal-nitrogen-carbon catalysts, oxygen reduction reaction

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지는 높은 에너지 변환 효율과 무공해 특성 덕분에 지속 가능한 에너지 기술의 핵심으로 주목받고 있다.^{1,2)} 고분자 전해질 연료전지는 저온에서 작동하며 차량, 가정용 전력 공급원, 휴대용 전원 장치 등 다양한 응용 분야에 적합한 잠재력을 보유하고 있다.^{3,4)} 그러나 고분자 전해질 연료전지의 핵심 반응 중 하나인 산소 환원 반응은 느린 반응 속도와 높은 과전압으로 인해 시스템 효율을 제한하는 주요 요인으로 작용한다.⁵⁾ 이를 해결하기 위해 상용 백금 기반 촉매는 높은 활성과 안정성을 제공하지만, 희귀성과 높은 비용, 그리고 메탄올 및 일산화탄소와 같은 중독 현상에 취약하다는 한계를 가져 고분자 전해질 연료전지의 대규모 상용화를 가로막는 주요 장애물로 판단되고 있다.⁶⁻⁸⁾ 그로 인해 현재 비용이 효율적이고 안정적인 대체 촉매 개발을 위해 비귀금속 촉매의 연구가 주목을 받고 있다.⁸⁾ 특히 질소 도핑된 탄소와 금속-질소-탄소(M-N-C) 촉매는 우수한 촉매 활성, 안정성, 경제성을 바탕으로 주목받고 있다.^{9,10)}

질소 도핑된 탄소는 질소 도핑을 통해 전자 밀도와 스핀 밀도를 변화시켜 산소 흡착과 활성화에 유리한 표면 특성을 형성하고 피리딘 및 피롤링 활성 부위는 산소 환원 반응 활성을 향상시키며, 특히 금속이 없는 촉매에서 4전자 전달 경로를 통한 높은 선택성과 안정성을 제공한다.¹¹⁾ M-N-C 촉매는 Fe, Co, Mn 등의 전이금속이 질소와 결합하여 형성된 강력한 활성 부위를 통해 높은 산소 환원 반응 성능이 발휘하는 촉매이다.¹²⁾ 그 중 Fe-N-C와 Co-N-C 그리고 Mn-N-C 촉매에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.^{13,14)} Fe-N-C 촉매는 높은 내구성과 전류 밀도를 제공하며, Co-N-C 및 Mn-N-C 촉매는 각각 안정성과 독성 저감을 바탕으로 추가적인 가능성을 제공한다.¹²⁻¹⁴⁾

이외에도 금속-유기 골격체를 기반으로 한 촉매, N, S 공동 도핑 탄소, 바이오매스 유래 탄소와 같은 다양한 비귀금속 촉매가 연구되고 있으며, 이들은 높은 비표면적과 다공성 구조를 통해 산소 환원 반응 활성 부위의 밀도를 극대화하고 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 또한, sacrificial support method와 같은 합성 전략은 촉매 구조를 최적화하여 전자 전달 효율성을 개선하는 데 기여하고 있다.¹⁸⁾

결론적으로, 질소 도핑된 탄소와 M-N-C는 고분자 전해질 연료전지에서 백금 기반 촉매를 대체할 수 있는 유망한 산소 환원 반응 촉매 대체제로 많은 주목을 받고 있다. 이러한 촉매의 설계 및 성능 향상 전략을 검토하고, 산소 환원 반응에서의 효율성과 내구성을 극대화하기 위한 연구는 고분자 전해질 연료전지의 상용화 가능성을 증가시킨다. 본 논문은 질소 도핑된 탄소와 M-N-C의 최근 연구 동향을 종합적으로 분석하며, 고분자 전해질 연료전지 성능 개선을 위한 새로운 가능성을 탐구하고자 한다.

2. 비귀금속 촉매 최신 연구 동향

2.1 질소 도핑된 탄소

질소 도핑된 탄소는 질소 원자를 탄소 구조에 도입하여 산소 환원 반응 활성을 높이는 비귀금속 촉매이다.¹¹⁾ 질소 도핑은 탄소 기관의 전자 구조를 변형시켜 탄소 전자 밀도를 증가시키며, 이는 산소 분자의 흡착 및 활성화, 그리고 O-O 결합의 절단을 촉진시킨다.¹⁹⁾ 이러한 특성은 산소 환원 반응 활성 향상에 핵심적인 역할을 한다.⁹⁾ 질소 도핑된 탄소의 주요 장점 중 하나는 전이금속을 사용하지 않아 비용을 절감할 수 있다는 점이다.²⁰⁾ 또한, 산성과 알칼리성 환경에서 우수한 내구성을 보이며 탄소 나노 튜브(carbon nanotube, CNT), 다공성 탄소 등 다양한 형태로 제조가 가능해

광범위한 응용 분야에서 활용될 수 있다.²¹⁾ 질소 도핑된 탄소 내의 질소 원자는 피리딘형, 피롤형, 그래핀형 등의 화학적 형태로 존재하며, 각 형태는 산소 환원 반응 활성에 서로 다른 영향을 미친다.^{9,11,19)} 피리딘형 질소는 루이스 염기성을 부여하여 산소 흡착을 강화하고 산소 분자의 활성화를 촉진시키며, 피롤형 질소는 산소 분자의 흡착과 환원에 유리한 반응성을 제공한다.²²⁾ 한편, 그래핀형 질소는 전자 전달 경로를 제공하여 촉매의 전도성 및 전자 전달 효율을 향상시키는 데 기여한다.²³⁾ 현재 질소 도핑된 탄소 중에서는 N-CNT와 N-계층적 메조다공성 탄소(hierarchical mesoporous carbon, HMPC)가 주요 연구 대상이다.^{24,25)}

2.1.1 N-CNT 촉매

N-CNT는 CNT의 벽면에 질소 원자가 도핑된 형태로, 질소 도핑은 탄소 원자의 양전하 밀도를 증가시켜, 산소 환원 반응 활성 부위로 작용하는 탄소 원자의 반응성을 향상시킨다.²⁴⁻²⁶⁾ 이러한 특성으로 인해 N-CNT는 산소 환원 반응 촉매로서 높은 잠재력을 지닌다. 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT) 분석 결과에 따르면, 특정 키랄 구조를 가진 N-CNT는 백금 기반 촉매보다 낮은 과전압을 나타내며 우수한 산소 환원 반응 활성을 입증하였다.^{26,27)} 예를 들어, (14.7), (12.6), (8.8) 키랄 구조의 N-CNT는 약 0.35 V의 과전압을 나타내며, 이는 Pt(111) 표면에서 나타나는 과전압보다 약 0.1 V 낮은 수치이다.²⁷⁾ 또한, N-CNT는 백금 기반 촉매와 비교하여 여러 우수한 특성을 보인다. 먼저, 교차 효과에 대한 저항성이 뛰어나 백금 기반 촉매보다 교차 효과에 강하며, 특히 알칼리성 연료전지 환경에서 우수한 성능을 발휘한다.²⁷⁾ 더불어 가속 내구성 시험 후에도 초기 활성을 대부분 유지하는 높은 장기 안정성을 확보하여 알칼리인 연료전지 환경에서 백금 기반 촉매를 대체할 수 있는 환경친화적 비귀금속 전기촉매로서의 잠재력을 뒷받침한다.²⁸⁾

2.1.2 N-HMPC 촉매

N-HMPC는 계층적 다공성 구조와 높은 질소 함량을 특징으로 하는 질소 도핑된 탄소로서, 상용 백금 촉매와 유사한 산소 환원 반응 활성을 나타낸다.²⁹⁾ 계층적 다공성 구조는 높은 비표면적을 제공하여, 산소와 전해질 이온의 확산을 촉진한다.³⁰⁾ N-HMPC는 질소 함량 조절이 가능하며, 이는 촉매 활성 부위의 밀도를 최적화하는 데 기여한다.³⁰⁾ 이러한 특성으로 인해 N-HMPC는 연료전지 응용에 적합한 특성을 지닌다. N-HMPC에서 질소 도핑은 피리딘형 질소를 주요 활성 부위로 형성하며, 이는 루이스 염기성을 갖는 탄

소 원자와 결합하여 산소 흡착과 전자 전달을 촉진한다.³¹⁾ 피리딘형 질소와 피롤형 질소의 비율은 산소 환원 반응의 선택성과 반응 속도에 중요한 영향을 미친다.²²⁾ N-HMPC는 메탄올 독성에 대해 높은 내성을 가지며, 장시간 안정적인 성능을 유지한다.³¹⁾

Eid 등은 HPMC에 질소 도핑을 함으로써 결합이 있는 활성 부위를 생성하고 더 높은 표면적에 기인한 산소 환원 반응 활성의 향상을 보고하였다.²⁹⁾ 또한, Cui 등은 N-HMPC의 DFT 시뮬레이션 결과, 산소 환원 반응 중간체의 흡착 에너지가 감소하여 반응 속도가 향상되고 높은 전류 밀도를 달성할 수 있음을 보고하였다.³²⁾ 알칼리성 매질에서는 산소의 자발적 해리 과정이 발생하며, 산성 매질에서는 OOH가 OH* 및 O*로 분해된다. 자유 에너지 다이어그램 분석 결과, N-HMPC는 산소 환원 반응의 활성화 에너지 장벽을 낮추어 효율적인 반응 경로를 제공한다.³²⁾ N-HMPC는 연료전지 작동 환경에서 높은 내구성을 보이며, 산성 및 알칼리성 매질에서 안정적인 성능을 나타낸다.^{30,31,32)} 특히, N-HMPC는 Fe, Co와 같은 전이금속을 도입하여 M-N-C 촉매로 활용될 수 있다.³³⁾ 이는 고분자 전해질 연료전지에서 높은 전력 밀도와 낮은 물질 전달 저항을 가능하게 하며, 백금 기반 촉매를 대체할 수 있는 유망한 선택지로 평가된다.³⁴⁾

2.2 M-N-C 촉매

M-N-C 촉매는 금속-질소-탄소 결합 구조를 기반으로 하며, 산소 환원 반응에서 백금 기반 촉매를 대체할 수 있는 유망한 비귀금속 촉매로 평가된다. 이 촉매는 M-N_x 구조와 탄소 매트릭스 간의 상호작용을 통해 활성 부위를 형성하며, 다양한 구조적 및 전기적 특성을 제공한다.^{33,34)} M-N-C 촉매는 산소의 흡착, 활성화, 환원 과정에서 중요한 역할을 하는 활성 부위인 M-N_x 구조를 제공하며, 특히 Fe-N₄ 구조는 산소 흡착과 O-O 결합 절단을 가능하게 하여 높은 반응 효율을 보인다.¹²⁾ 또한, M-N-C 촉매는 4전자 환원 경로를 선호하여 H₂O₂와 같은 부반응 생성물 발생을 억제함으로써 높은 선택성을 제공한다.¹²⁻¹⁴⁾

탄소 골격의 안정성과 금속-질소 활성 부위의 강한 결합으로 인해 M-N-C 촉매는 장기 안정성을 유지하며 산소 환원 반응 성능을 극대화한다.¹⁰⁾ 또한 비귀금속 재료로 제작되어 비용 효율적이며, 대량 생산이 가능하다는 점도 장점으로 꼽힌다.³⁵⁾ 이러한 특성 덕분에 M-N-C 촉매는 백금 기반 촉매 대비 내구성이 우수하며, 산성 및 알칼리성 매질에서 안정적인 성능을 보인다.¹²⁾

M-N-C 촉매는 Fe, Co, Mn 등 다양한 전이금속을 사용해 설계할 수 있으며, 특히 Fe-N_x 및 Co-N_x 활

성 부위는 금속 침출에 강하고 구조적 손상을 최소화하여 장기적인 산소 환원 반응 성능을 유지한다. 질소 도핑과 금속 결합을 통해 산소 환원 반응의 반응성이 크게 향상되며, 산성 및 알칼리성 조건에서도 높은 내구성을 나타낸다.³³⁻³⁵⁾

전이금속 기반 M-N-C 촉매, 특히 Fe, Co, Mn을 이용한 촉매는 활발히 연구되고 있으며, 연료전지 상용화에 중요한 역할을 할 수 있는 잠재력을 가지고 있다.¹²⁻¹⁴⁾

2.2.1 Fe-N-C 촉매

Fe-N-C 촉매는 Fe가 질소와 배위 결합을 이루는 Fe-N_x 구조를 기반으로 하며, M-N-C 촉매 중 가장 활발히 연구되고 있는 유형 중 하나이다. 일반적으로 금속-유기 프레임워크(Metal-Organic Framework, MOF) 또는 ZIF-8 기반 전구체를 사용하여 합성된다.³⁶⁾ Fe-N_x 구조는 산소 분자의 흡착을 촉진하며, 4전자 환원 경로를 선호하여 높은 선택성과 빠른 반응 속도를 나타낸다.³⁷⁾

또한, Fe/Fe₃C 나노입자는 Fe-N_x 부위와 상호작용하여 산소 환원 반응 활성을 더욱 향상시킨다.³⁸⁾ Fe-N-C 촉매는 열적 및 화학적 안정성이 뛰어나, 고분자 전해질 연료전지와 음이온 교환막 연료전지에서 Pt/C를 능가하는 산소 환원 반응 활성을 보이며, 특히 염기성 매질에서 우수한 내구성을 나타낸다.³⁹⁾

공용염 템플릿을 이용한 합성은 넓은 다공성과 높은 비표면적을 제공하며, 이를 통해 산소 및 전해질 이온의 확산이 촉진되고 산소 환원 반응 활성이 향상된다.⁴⁰⁾ 이러한 특성으로 Fe-N-C 촉매는 연료전지 응용에서 백금 기반 촉매를 대체할 수 있는 가능성을 더욱 높이고 있다.

2.2.2 Co-N-C 촉매

Co-N-C 촉매는 Co가 질소와 배위 결합을 이루는 Co-N_x 구조를 기반으로 하며, Co-N_x 구조는 전자 전달 속도를 증가시켜 높은 전기화학적 활성과 내구성을 제공한다.^{41,42)} Co-N-C는 Fe-N-C에 비해 산성 환경에서는 다소 낮은 활성을 보이지만, 알칼리성 조건에서 매우 안정적이다.⁴¹⁾ 또한, Fe-N-C는 산소 환원 반응 과정에서 Fenton 반응으로 인해 내구성이 저하되는 문제가 있지만, Co-N-C는 유사한 산소 환원 반응 활성을 유지하면서 Fenton 반응에 의한 영향이 작아 구조와 활성 부위를 더 안정적으로 유지할 수 있다.^{43,44)}

Co는 질소와 결합하여 Co-N₄ 구조를 형성하며, 이는 산소 흡착과 환원에 유리한 특성을 제공한다.⁴²⁾ 예를 들어, 희생 템플릿을 사용해 합성된 Co-N-C(Co-

120)는 우수한 전기화학적 안정성과 촉매 활성을 보여 준다.⁴⁵⁾ Co-N-C 촉매는 금속-공기 에너지 저장 시스템, 특히 Zn-공기 배터리에서 뛰어난 산소 환원 반응 성능을 보이며, Pt/C 대비 우수한 내구성을 나타낸다.^{41,42)} 또한 산성 조건에서 산소 환원 반응 성능이 개선된 사례도 보고되었다.^{43,44)} 이로 인해 Co-N-C는 다양한 연료전지 및 에너지 저장 응용 분야에서 중요한 촉매로 평가된다.

2.2.3 Fe-Zn-N-C 촉매

Fe-Zn-N-C 촉매는 Fe와 Zn이 함께 도핑된 M-N-C 촉매로, MOF로부터 유도된 다공성 구조를 특징으로 한다. Zn은 Fe 활성 부위의 균일한 분산을 촉진하며, 다공성과 높은 비표면적을 제공하여 촉매 성능을 향상시킨다.⁴⁶⁾ 또한, Zn은 낮은 전기음성도를 가지고 있기 때문에 Fe에 외부 전자를 제공하기 쉬우며 결과적으로, Zn과 Fe의 상호 작용은 전자 구조의 최적화와 흡착 반응물 및 탈착 반응 중간체의 최적 활성 부위 형성으로 이어진다.⁴⁷⁾ 이러한 Fe와 Zn의 조합은 시너지 효과를 발휘하고 산소 환원 반응에서 Pt/C와 유사한 성능을 나타내어, 고분자 전해질 연료전지와 같은 전기화학 장치에서 높은 효율성과 내구성을 보인다.^{46,47)}

Fe-Zn-N-C 촉매는 전압 및 전압 변화 측면에서 Pt/C 대비 각각 더 높은 출력과 더 낮은 전압 편차를 유지하였으며, 이를 통해 실제 구동 조건에서도 우수한 안정성과 성능을 발휘함을 확인할 수 있다.⁴⁷⁾

최근 연구에서는 Fe-Zn-N-C 촉매의 성능 향상시키기 위해 탄소 도핑 및 나노 구조화를 진행하고 있다. 이러한 전략은 산소 환원 반응 활성 부위의 밀도를 증가시키고 반응 효율을 극대화하는 데 기여한다.

2.3 비교 및 응용 가능성

질소 도핑된 탄소와 M-N-C 촉매는 모두 산소 환원 반응에서 백금 기반 촉매의 대체제로 주목받고 있다. 두 촉매는 각각의 독특한 구조적 특성과 장점을 통해 다양한 응용 가능성을 제시한다.

질소 도핑된 탄소는 금속-공기 배터리와 고분자 전해질 연료전지와 같은 전기화학 장치에서 활용 가능하며, 비귀금속 특성으로 인해 비용 효율성과 안정성이 뛰어나다. 금속을 포함하지 않아 산화 및 부식에 강하고, 우수한 내구성을 지닌다.^{28,31)}

M-N-C 촉매는 4전자 환원 경로에서 높은 활성도를 나타내며, 질소 도핑된 탄소를 능가하는 산소 환원 반응 활성을 나타낸다.^{37,38)} M-N-C 촉매는 M-N_x 구조와 탄소 매트릭스의 상호작용으로 활성 부위의 안정성이 유지되어 장기적 성능이 확보된다. M-N-C 촉매는 고분자 전해질 연료전지를 비롯한 다양한 응용 분

Table 1. Electrochemical performances of recent NPMCs for ORR

Catalysts	Loading [mg cm ⁻²]	Electrolytes	E _{onset} [V. vs RHE]	E _{1/2} [V. vs RHE]	Tafel slope [mV dec ⁻¹]	Ref.
N-CNS	0.75	0.1 M HClO ₄	-	0.60	167.00	[24]
N-PC	0.32-0.41	-	-	0.67	85.00	[30]
O-FeN ₄ C-O	0.24	0.1 M HClO ₄	0.87	0.78	74.00	[39]
Co-120	0.80	0.1 M HClO ₄	0.88	0.78	73.08	[45]
Fe/Zn-NC-900	0.23	0.1 M H ₂ SO ₄	0.79	0.71	69.58	[46]
FeNC ^{NaOH/HCl}	0.40	0.1 M HClO ₄	0.81	0.71	-	[48]
Co-NC@NC	0.60	0.1 M HClO ₄	0.92	0.76	52.22	[49]
M-Fe-ZnNC	-	0.1 M H ₂ SO ₄	0.99	0.80	71.10	[50]

야에서 Pt/C를 대체할 수 있는 높은 잠재력을 가지며, 장기 내구성과 우수한 전기화학적 특성을 통해 상용화 가능성이 높다.³⁷⁻³⁹⁾

Table 1에 제시된 촉매들의 전기화학적 성능을 비교하면, 질소 도핑 탄소 기반 촉매(N-CNS, N-PC)는 상대적으로 높은 Tafel 기울기와 낮은 반과전위(E_{1/2}) 값을 보여 활성에서 한계를 드러낸다.^{24,30)} 반면, O-FeN₄C-O, Co-120, Fe/Zn-NC-900과 같은 M-N-C 촉매들은 0.71-0.78 V의 높은 E_{1/2}와 70 mV dec⁻¹ 내외의 낮은 Tafel slope을 나타내어, 질소 도핑 탄소보다 우수한 산소 환원 반응 활성을 가진다.^{39,45,46)} 특히 Co-120과 O-FeN₄C-O 촉매는 0.88 V 수준의 높은 개시전위(E_{onset})를 보여 귀금속 기반 촉매에 근접한 성능을 발휘한다.^{39,45)} 이러한 비교는 M-N-C 촉매가 실제 연료전지 적용에서 높은 효율과 반응성을 제공할 수 있음을 뒷받침한다.

3. 결 론

질소 도핑된 탄소 촉매 중, N-CNT와 N-HMPC는 우수한 안정성과 우수한 전기촉매 활성을 바탕으로 산소 환원 반응에서 백금 기반 촉매의 유망한 대체재로 주목받고 있다. 이러한 촉매는 높은 활성 부위 밀도와 우수한 전도성을 제공하며, 금속을 포함하지 않는 구조적 특성으로 인해 비용 효율성과 장기 안정성 측면에서도 장점을 가진다. 특히 질소의 도핑 형태와 농도는 산소 환원 반응 성능을 결정하는 핵심 요소로, 이를 정밀하게 제어함으로써 연료전지 성능을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 또한 질소 도핑 구조와 결합 구조를 정교하게 조절하여 활성 부위 밀도를 높이고, 다공성 구조 설계를 통해 물질 전달 특성을 개선하는 전략이 중요하다.

한편 M-N-C 촉매는 구조적 다양성과 높은 촉매 활성으로 인해 백금 기반 촉매의 대안으로 활발히 연구되고 있다. Fe-N-C, Co-N-C, Fe-Zn-N-C와 같은

촉매는 각각 높은 촉매 활성, 우수한 안정성, 그리고 금속 간 상호작용에 따른 시너지 효과라는 장점을 지니며 다양한 연료전지 응용에 적합하다. 이들의 성능을 극대화하기 위해서는 전구체 설계와 합성 공정의 최적화가 필수적이며, 특히 금속-질소 활성 부위의 정밀한 제어와 금속 분산도 향상을 위한 연구가 향후 중요한 방향이 될 것으로 예상된다. 종합적으로, 질소 도핑된 탄소 촉매와 M-N-C 촉매는 서로 다른 특성과 장점을 바탕으로 산소 환원 반응 성능 향상에 있어 상호 보완적인 역할을 수행한다. 두 촉매는 백금 기반 촉매를 대체할 수 있는 상업적 촉매로 발전할 잠재력을 지니고 있으며, 향후 연구에서는 두 촉매의 조합과 정교한 구조 설계를 통해 성능 향상과 장기 내구성 확보, 그리고 응용 범위 확대를 실현하는 데 중점을 둘 필요가 있다. 이러한 연구의 진전은 고분자 전해질 연료전지의 상업화와 차세대 에너지 변환 시스템의 발전을 가속화할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2024학년도 한경국립대학교 연구년 경비 지원에 의한 것임.

참고문헌

1. A. Ullah, J. Hussain, M. Waqar, M. Humayun, and M. R. Khan, Optimizing oxygen reduction efficiency with a robust nickel nitrogen-doped carbon nanotube catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Results Chem.*, 102918 (2025).
2. C. Cambier, M.-A. Leroy, B. Ter-Ovanesian, J. Galipaud, M. Bugnet, C. Heau, and B. Normand, Role of oxygen on functional properties of TiO_xN_y coating for polymer electrolyte membrane fuel cell's bipolar plate, *Thin Solid Films*, **832**, 140829 (2025).
3. G. Kumar, D. Punetha, and S. K. Pandey, Performance analysis of polymer electrolyte membrane fuel cells:

- Insights from sensor-based monitoring and machine learning, *J. Power Sources*, **659**, 238337 (2025).
4. Y. Pang, R. Gao, Y. Song, H. Xu, and Y. Wang, Three-dimensional modeling with experimental validation of non-PGM polymer electrolyte membrane fuel cells, *eTransportation*, **26**, 100479 (2025).
 5. M. Janssen, P. Weber, and M. Oezaslan, Recent advances of various Pt-based catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs), *Curr. Opin. Electrochem.*, **40**, 101337 (2023).
 6. W. da S. Freitas, A. D'Epifanio, C. L. Vecchio, I. Gatto, V. Baglio, V. C. A. Ficca, E. Placidi, and B. Mecheri, Tailoring MOF structure via iron decoration to enhance ORR in alkaline polymer electrolyte membrane fuel cells, *Chem. Eng. J.*, **465**, 142987 (2023).
 7. B. Li and R. Jervis, Advancing Fe–N–C catalysts: synthesis strategies and performance enhancements for fuel cell applications, *Energy Adv.*, **4**, 1412–1425 (2025).
 8. M. S. Moghaddam, M. S. Kafshgari, A. Bahari, L. A. Kafshgari, and A. Jafari, Types, properties, and applications of non-precious oxygen reduction reaction electrocatalyst: A review, *J. Energy Chem.*, **107**, 305–344 (2025).
 9. W. Guo, Y. Wan, Z. Xiao, M. Zhang, and Y. Lin, Beyond the N-doping controversy: Molecularly deciphering the active origins in metal-free carbon for electrocatalytic oxygen reduction reaction, *J. Energy Chem.*, **111**, 420–429 (2025).
 10. R. Chen, X. Fang, D. Zhang, L. He, Y. Wu, C. Sun, K. Wang, and S. Song, *In-situ* construction of three-dimensional ordered cobalt-nitrogen-carbon nanotubes integrated self-supporting electrode for efficiently electrocatalyzing oxygen reduction reaction, *Chin. J. Catal.*, **61**, 237–246 (2024).
 11. G. A. Ferrero, A. B. Fuertes, M. Sevilla, and M.-M. Titirici, Efficient metal-free N-doped mesoporous carbon catalysts for ORR by a template-free approach, *Carbon*, **106**, 179–187 (2016).
 12. S. Shen, J. Chen, X. Yan, X. Cheng, L. Zhao, Z. Ren, L. Li, and J. Zhang, Insights into properties of non-precious metal catalyst (NPMC)-based catalyst layer for proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, **496**, 229817 (2021).
 13. M. Shoaib, S. Ishtiaque, A. A. Ghani, Z. Awan, A. Ali, A. Rubab, and M. Akhtar, Fe–N–C catalyst with atomic Fe dispersion and hierarchical porosity via PVP-assisted MOF synthesis for ORR in acidic media, *RSC Adv.*, **15**, 34524–34536 (2025).
 14. Y. Li, M.-Y. Chen, B.-A. Lu, H.-R. Wu, and J.-N. Zhang, Unravelling the role of hydrogen peroxide in pH-dependent ORR performance of Mn–N–C catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, **342**, 123458 (2024).
 15. K. A. Jannath, K. Shim, K.-D. Seo, Y.-B. Shim, D.-S. Park, and H. J. Kim, Construction of Co/Co₂N_{0.67} nanoparticles embedded S and N-doped carbon from a cobalt-complex as a bifunctional electrocatalyst for ORR and OER, *J. Colloid Interface Sci.*, **702**, 138938 (2026).
 16. Y. Zhang, Y. Tian, Y. Han, X. Wang, and Z. Ma, Fabrication of N, S co-doped lignin-based hierarchical porous carbon nanocages loaded with binary metal sulfides as high-performance ORR/OER cathode materials for Zn-air batteries, *J. Energy Storage*, **114**, 115822 (2025).
 17. G. Li, Y. Tang, T. Fu, Y. Xiang, Z. Xiong, Y. Si, C. Guo, and Z. Jiang, S, N co-doped carbon nanotubes coupled with CoFe nanoparticles as an efficient bifunctional ORR/OER electrocatalyst for rechargeable Zn-air batteries, *Chem. Eng. J.*, **429**, 132174 (2022).
 18. A. Cosenza, L. Delafontaine, A. Ly, H. Wang, E. Murphy, Y. Liu, S. Specchia, and P. Atanassov, Novel acid-free process intensification for the synthesis of non-precious metal-nitrogen-carbon electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources*, **556**, 232382 (2023).
 19. Z. Hu, T. Fan, X. Wang, E. Meng, C. Li, Z. Wang, D. Li, and H. Zhao, N-doping activated carbon cathodes for electro-fenton regeneration of benzene-loaded activated carbon: Mechanistic insights and performance enhancement, *J. Environ. Chem. Eng.*, **13**(6), 120407 (2025).
 20. L. Zhao, M. Mazzucato, S. Lanzalaco, M. Parnigotto, P. L. Cabot, C. Durante, and I. Sirés, Complete antihistamine degradation in wastewater matrix using a metal-free N-doped carbon with superior electrocatalytic performance for in-situ H₂O₂ production, *Sep. Purif. Technol.*, **361**(3), 131590 (2025).
 21. Y. Han, D. Yan, Z. Ma, Q. Wang, X. Wang, Y. Li, and G. Sun, Lignin-derived sulfonate base metal-free N, S co-doped carbon microspheres doped with different nitrogen sources as catalysts for oxygen reduction reactions, *Int. J. Biol. Macromol.*, **244**, 125363 (2023).
 22. S. Ravichandran, A. Kausalya, X. Ji, S. Lakshmi pathi, H. Su, D. Chen, and J. Yu, Defect engineering coupled with N/O Co-doping in lignin-derived carbon for enhanced ORR in anion exchange membrane fuel cells, *Carbon*, **247**, 121057 (2026).
 23. R. Takada, Y. Shu, Y. Taniguchi, X. Yang, K. Miyake, Y. Uchida, and N. Nishiyama, Facile synthesis of carbon co-doped with nitrogen and phosphorus as metal-free electrocatalyst with precisely controlled pore structure and dual heteroatoms for oxygen reduction reaction, *Carbon*, **218**, 118719 (2024).
 24. J. Zhong, T. Li, Y. He, F. Yue, S. Du, and Y. Zhu, Synthesis of a carbon nanotube and carbon sphere coexisting catalyst for enhanced oxygen reduction reaction and its applications, *J. Colloid Interface Sci.*, **702**, 138920 (2026).
 25. W. Huang, Y. Chen, G. Deng, C. Xu, and J. Cheng, High performance CuMn–N–C@MXene+CNT catalyst toward oxygen reduction reaction for AEMFC, *Int. J. Hydrog. Energy*, **88**, 1003–1009 (2024).
 26. O. V. Korchagin, I. E. Vernigor, M. V. Radina, and V. N.

- Andreev, Effect of N, S-doping on the characteristics of functionalized CNTs as a cathodic catalyst for anion-exchange membrane fuel cells, *Mater. Chem. Phys.*, **332**, 130289 (2025).
27. P. M. Gíslason and E. Skúlason, Catalytic trends of nitrogen doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction, *Nanoscale*, **11**(40), 18683–18690 (2019).
28. J. Briceño, D. Rosas-Medellín, I. L. Alonso-Lemus, and B. Escobar, Nitrogen-doped carbon nanotubes with high-surface-area as electrocatalysts in alkaline media: Enhanced performance and life cycle assessment, *Int. J. Hydrog. Energy*, **141**, 1153–1164 (2025).
29. K. Eid, A. A. Abdelhafiz, S. Abdel-Azeim, R. S. Varma, and M. F. Shibl, Scalable nitrogen-enriched porous sub-100 nm graphitic carbon nanocapsules for efficient oxygen reduction reaction in different media, *Green Chem.*, **25**(17), 6748–6758 (2023).
30. H. Li, Y. Hou, R. Zhou, Q. Zou, K. Zhang, P. Li, C. Wang, and X. Yang, Preparation of nitrogen-doped porous carbon by pyrolysis of Zn-MOF for electrocatalysis of oxygen reduction reaction, *J. Electroanal. Chem.*, **997**, 119485 (2025).
31. S. Narimisa, A. Mouradzadegan, B. Zargar, and M. R. Ganjali, High nitrogen-doped porous carbon material from porous aromatic framework; an approach to bifunctional Metal-free electrocatalyst, *Inorg. Chem. Commun.*, **167**, 112793 (2024).
32. J. Cui, Q. Chen, X. Li, and S. Zhang, Recent advances in non-precious metal electrocatalysts for oxygen reduction in acidic media and PEMFCs: an activity, stability and mechanism study, *Green Chem.*, **23**(18), 6898–6925 (2021).
33. L. Zhang, Y. Yang, Z. Zhong, F. Yang, H. Su, J. Wang, and W. Wang, Molten NaCl-assisted preparation of Fe and Co co-modified N-doped porous carbon derived from ZIFs as ORR/OER bifunctional catalyst for zinc-air batteries, *Electrochim. Acta*, **544**, 147521 (2025).
34. Q. Wang, J. Guo, J. Zhao, W. Wang, S. Lu, J. Qie, M. H. Rummeli, and R. Yang, Coupled soft-hard template-derived hierarchical porous Fe-N/C electrocatalysts facilitating efficient oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells, *Carbon*, **246**, 120928 (2026).
35. L. Zhang, L. Zhang, D. Li, H. Qin, H. Ni, H. Chi, J. He, and Y. He, Metal-organic framework derived Co@N/C with enhanced oxygen reduction reaction in direct borohydride fuel cells, *Chem. Eng. Sci.*, **303**, 120953 (2025).
36. L. Kong and V. Degirmenci, Bimetallic melamine doped ZnCo-ZIF-8 derived carbons as bifunctional ORR/OER electrocatalysts for zinc-air batteries, *Mater. Adv.*, **6**, 7779–7790 (2025).
37. Z. Shen, Y. Liu, J. Du, Q. Wang, T. Zhang, and L. Wang, Synthesis and characterization of Fe-N-C catalysts derived from ZIF-L using aqueous solution system for oxygen reduction reaction in microbial fuel cell, *J. Environ. Chem. Eng.*, **14**(1), 120538 (2026).
38. Y. Wang, Y. Hao, Z. Zhang, Y. Jin, H. Shen, Y. He, and J. Gao, Ultra-thin carbon shells encapsulating Fe/Fe₃C clusters for high stable oxygen reduction catalysts for zinc-air batteries, *Appl. Surf. Sci.*, **715**, 164598 (2026).
39. P. Sun, K. Qiao, D. Li, X. Liu, H. Liu, L. Yang, H. Xu, Z. Zhuang, Y. Yan, and D. Cao, Designing oxygen-doped Fe-N-C oxygen reduction catalysts for proton- and anion-exchange-membrane fuel cells, *Chem Catal.*, **2**(10), 2750–2763 (2022).
40. X. Wang, J. Shou, D. Su, C. Tang, J. Zhou, S. Fang, and Y. Xiao, Efficient production of Fe-N-C and Fe clusters heterogeneous catalyst for rapid oxygen reduction and flexible Zinc-air batteries, *Mater. Chem. Phys.*, **334**, 130428 (2025).
41. Y.-T. Ren, Y.-Y. Yuan, Y. Xiang, H. Zhao, H.-G. Hao, H.-Y. Ma, S.-N. Wang, and Y.-W. Li, Coupling of metallic Co with atomic Co-N-C as efficient bifunctional oxygen electrocatalyst for rechargeable zinc-air battery, *J. Alloys Compd.*, **1044**, 184447 (2025).
42. L. Zhang, N. Chen, Z. Gao, R. He, X. Zhang, Y. Wang, and K. Xiong, Exploring the synergistic regulation mechanism of N/C coordination and OH ligands on the bifunctional oxygen electrode activity in Co-N-C doped graphene, *Appl. Surf. Sci.*, **702**, 163298 (2025).
43. R. Wang, P. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, K. Zaghbi, and Z. Zhou, ZIF-derived Co-N-C ORR catalyst with high performance in proton exchange membrane fuel cells, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, **30**(6), 855–860 (2020).
44. Y. Han, S. Yin, Y. Chen, C. Chen, W. Yan, X. Cheng, Y. Li, T. Zhang, J. Yang, Y. Jiang, and S. Sun, Experimental and DFT studies of oxygen reduction reaction promoted by binary site Fe/Co-N-C catalyst in acid, *J. Electroanal. Chem.*, **914**, 116322 (2022).
45. T. Liu, F. Sun, M. Huang, and L. Guan, Atomically dispersed Co-N-C electrocatalysts synthesized by a low-speed ball milling method for proton exchange membrane fuel cells, *Mater. Adv.*, **3**, 1565–1573 (2022).
46. H. Guo, D. Zheng, Z. Hao, Y. Wang, R. Huang, Y. Huang, R. Zhong, L. Dong, R. Zhu, J. Zang, P. Li, and J. Li, Electrospun Fe/Zn co-doped porous carbon nanofibers: Dual-functional catalysts for high-efficiency oxygen reduction and ultra-stable supercapacitors, *Electrochim. Acta*, **540**, 147135 (2025).
47. Z. Yang, X. Zhang, K. Huang, M. Waqas, X. Peng, L. Wang, X. Liu, D. Huang, Q. Huang, D.-H. Chen, Y. Fan, and W. Chen, M-N_x-C (M=Fe, Zn) bi-active sites booting oxygen reduction reaction and zinc-air battery performance, *J. Electroanal. Chem.*, **967**, 118475 (2024).
48. G. Gianola, A. Cosenza, C. Roiron, C. F. Pirri, S. Specchia, P. Atanassov, and J. Zeng, Effect of silica leaching treatment during template-assisted synthesis on the performance of FeNC catalysts for oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta*, **525**, 146085 (2025).
49. W. Xi, W. Liu, A. Yu, M. Mu, W. Gu, and L. Shi, Core-shell Co-NC@NC nanomaterial for efficient oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrog. Energy*, **72**, 141–148

- (2024).
50. Y. Zhan, T. Zhao, X. X. Wu, X. Gao, R. Huang, Z. Zhang, P. Li, X. Guan, C. Chen, X. Liu, X. Tang, N. Wang, and H. Meng, Strengthening the oxygen reduction stability and activity of single iron active sites via a simultaneously electronic regulation and structure design strategy, *Appl. Catal. B Environ.*, **357**, 124254 (2024).