

활성탄소에 담지된 백금나노입자의 전기화학적 거동에 대한 그래파이트 나노섬유 첨가효과

조원빈 · 오미순 · 김주현 · 김 석[†]

부산대학교 화공생명공학부
609-735 부산광역시 금정구 장전동 산 30
(2010년 4월 22일 접수, 2010년 5월 12일 채택)

Effect of Graphite Nanofibers Addition on the Electrochemical Behaviors of Platinum Nanoparticles Deposited on Activated Carbons

Wonbin Jo, Misoon Oh, Juhyun Kim and Seok Kim[†]

School of Chemical and Biomolecular Engineering, Pusan National University,
San 30, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea
(Received 22 April 2010; accepted 12 May 2010)

요 약

본 연구에서는 탄소지지체로 활성탄소를 주요재료로 사용하고 여기에 그래파이트 나노섬유(graphite nanofibers)를 함량별로 혼합시킨 후, 백금전구체를 포함하는 용액에 분산시키고, 화학적인 환원반응을 통해서 백금입자를 담지하여 제조하였다. 첨가하는 GNF의 함량을 조절하면서, 백금입자의 결정 크기와 담지함량을 제어할 수 있었다. GNF 함량이 15 wt%인 혼합지지체를 사용한 백금입자의 경우, 최대의 전기활성 특성을 나타내었다. 또한, GNF 함량을 0%에서 15%로 증가시키에 따라 전기전도도가 10^{-4} S/cm에서 10^{-1} S/cm로 증가하였다. 첨가제 GNF를 10%까지 도입한 경우, 백금입자의 전기활성은 크게 증가하는 경향을 보이지만, 15%에서는 그 증가경향이 작아져서 포화되는 현상이 보였다. 이런 결과는 전기활성도의 변화가 혼합지지체의 전기전도도 변화와 백금이 담지된 함량, 그리고, 담지형태와 관련성이 있음을 알 수 있었다.

Abstract – In the present study, mixed carbon-supported platinum(Pt) nanoparticles were prepared by a chemical reduction method of Pt precursor solution on two types of carbon materials such as activated carbons(ACs) and graphite nanofibers(GNFs). Average crystalline sizes and loading levels of Pt metal particles could be controlled by changing a content of GNFs. The highest electroactivity for methanol oxidation was obtained by preparing the carbon supports having 15 wt% GNFs. Furthermore, with an increase of GNFs content from 0% to 15%, an electrical conductivity was changed from 10^{-4} S/cm to 10^{-1} S/cm. By an introduction of 10 wt% GNFs additive, the electroactivity of platinum particles was enhanced, but was saturated in the case of 15 wt% GNFs contents. This was related with the fact that the electroactivity change was dependent on the electrical conductivity of mixed carbon supports and Pt particle deposition content or deposition morphology.

Key words: Carbon Supports, Graphite Nanofibers, Activated Carbons, Platinum Nanoparticles, Electrochemical Behaviors

1. 서 론

연료전지는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 전기에너지로 직접 바꾸어주는 매우 효율적인 에너지 변환 장치이다. 기존 에너지보다 효율이 높고 유해물질의 방출이 거의 없어 청정에너지원으로서 다양한 형태의 연료 사용이 가능하다[1-5]. 실용화를 위한 필수적인 연구로는 전극과 전해질 막(membrane)의 개발, 적층기술, 값싼 연

료 및 산화제의 사용, 직류/교류 변환기술, 전체 시스템의 구성 등을 들 수 있다. 이 중에서 전극개발의 목적은 전기화학 반응에서 일어나는 여러 가지 과전압(over-potential)을 줄이는데 있다. 즉, 높은 교환 전류밀도를 갖는 촉매를 사용하거나 활성촉매의 면적을 넓혀줌으로써 활성화 과전압(activation over-potential)을 줄이고[6,7], 이온 전도성(ion conduction)이 뛰어난 막을 사용하거나 막 및 전극의 두께를 줄임으로써 저항 과전압을 줄일 수 있다. 또 반응물과 생성물의 이동을 쉽게 하기 위하여 전극과 막/전극 어셈블리(membrane/electrode assembly, MEA)의 구조를 최적화함으로써 과전압을 최소화하기도 한다[8-10].

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: seokkim@pusan.ac.kr

[‡]이 논문은 부경대학교 천재기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

다공성 전극은 촉매층과 기체 확산층(gas diffusion layer)으로 구성되어 있는데 이 촉매층에서는 3상(phase) 계면을 형성하여 산화 환원반응이 일어나는 활성 부위가기 때문에 가능한 표면적이 넓어야 한다[11-13]. 촉매층의 구성재료로서는 전도성 지지체와 촉매 등으로 이루어지며 대개 지지체로서는 넓은 표면적을 갖는 카본블랙이 주로 사용되고 이 지지체 위에 각종 촉매를 여러 방법으로 분산하여 형성시킨다. 그러므로 전극성능을 개선시키기 위해서는 같은 양의 백금촉매를 사용하더라도 3상 계면에 존재하는 백금촉매의 입자 크기를 균일하게 미립화 시키고 또한 잘 분산시켜야만 백금/카본 촉매의 전체표면적이 넓어져 전극성능을 더욱 향상시킬 수 있다[14,15].

이러한 탄소지지체의 종류 및 성분에서 촉매입자의 담지 반응 및 형태를 제어할 수 있기 때문에, 여러 가지 종류의 탄소재료 연구되어 왔다[16-20]. 특히, 카본블랙(carbon blacks)이 넓은 표면적과 분산성이 우수하여 사용되었고, 최근에는 카본 나노튜브(carbon nanotubes), 그래파이트 나노섬유(GNF), 메조기공 탄소(mesoporous carbons) 등이 검토되고 있다. 활성탄소는 비표면적이 넓어 우수한 지지체가 될 수 있으나, 전기전도도가 낮은 단점이 있다.

본 연구에서는 비표면적이 넓은 활성탄소 지지체에 그래파이트 나노섬유(graphite nanofibers, GNF) 함량을 변화시키면서 추가하였을 때, 백금 나노입자의 담지 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 서로 다른 탄소지지체를 사용하여 제조된 나노입자의 결정 크기, 담지량, 그리고 전기전도도를 조사하여 그 담지 정도를 분석하여 최종적으로 전류-전압곡선 실험을 수행하여 그 전기화학적 거동을 분석하였다. 즉 활성탄소의 넓은 비표면적과 전도도 특성이 우수한 그래파이트 나노섬유를 동시에 사용하는 탄소 지지체의 최적조건을 결정하여 전기화학적 활성이 향상된 나노입자 전극소재를 제조하고 평가하는 방법을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 백금담지된 탄소지지체 제조

본 연구에서 사용된 탄소지지체의 구성재료는 동양탄소(Dong Yang Tanso Co., Korea) 구입한 석탄(coal)을 기체로 한 활성탄소를 사용하였다. 활성탄소의 비표면적은 500 m²/g의 수치를 보였다. 활성탄소를 사용하기 전에 35 wt% 황산과 20 wt% 질산을 혼합한 강산에서 세척하는 공정을 수행하였다. 그래파이트 나노섬유(GNF)는 Showa Denko Co.(Japan)에서 제공해 주는 것을 사용하였다. 이 GNF는 약 100~150 nm의 직경을 가지고 있고, 평균길이는 5~50 μm 정도이어서 매우 큰 가로세로비율(aspect ratio)을 가진다. 또한 약 30 m²/g 정도의 비표면적을 가진다.

촉매의 담지를 위해 먼저 염화백금산(H₂PtCl₆, Aldrich)과 에틸렌 글리콜(C₂H₄OH₂, 99 wt%, Aldrich)을 사용하였으며, 염화백금산을 포함하는 에틸렌글리콜에 탄소지지체를 분산시켰다. 아르곤 가스 분위기에서 교반하면서 환원제로 포르말린(HCHO 35 wt%, Samchun)을 투입하였다. 백금의 환원반응에 의해서 탄소지지체에 백금이 담지되고 난 후, 6시간 교반을 시킨 후, 필터링을 수행하고, 탄소-백금 입자를 60 °C 오븐에서 24시간 건조시켰다. 혼합 탄소지지체에 GNF의 함량을 무게 당량비로 0, 5, 10, 15%로 변화시킨 샘플을 각각 GNF0, GNF5, GNF10, GNF15로 명명하였다. 염화백금산의 첨가량은 탄소지지체의 총합 무게를 기준으로 10 wt%로 일정하게 도입하려고 그 농도를 조절하였다.

2-2. 구조 및 형태학 분석

백금이 도입된 탄소지지체 촉매의 변화된 표면의 미세구조 및 특성을 관찰하기 위해 X-ray diffraction(XRD) 분석을 하였으며, 발생원으로 CuKα를 장착한 Rigaku Model D/MAX-III B를 사용하였다.

백금 담지된 형태학(morphology)과 담지정도를 분석하기 위해서 SEM(JEOL JSM-840A SEM/LINK system AN-10000/85S Energy Dispersive X-Ray Spectrometer) 분석장비에 연결되어 있는 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석법을 사용하여 성분 분석을 수행할 수 있었다. 이와 별도로 금속 백금담지량을 측정하기 위해서 Jobin-Yvon Ultima-C Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer(ICP-AES) 분석기기를 사용하여 성분분석을 수행하였다.

2-3. 전류전압곡선 및 전기전도도 측정

혼합탄소 지지체에 백금을 담지시킨 촉매의 선형전류전압 곡선 (Linear sweep voltammetry, LSV)를 측정하기 위해 전기화학 측정 장치로 Autolab with PGSTAT 30(Eco Chemie B. V.; Netherlands)를 사용하였다. 작업전극은 glassy carbon 전극에 Nafion[®] polymer를 이용하여 일정량의 촉매를 부착시켜 사용하였다. 기준전극은 Ag/AgCl를 사용하였고, 상대전극은 Pt mesh를 사용하였다. 측정 전해질은 1.0 M CH₃OH와 0.5 M H₂SO₄ 혼합 수용액을 사용하였다. 전위 주사속도(scan rate)는 20 mV/sec의 속도를 가지고 실험을 수행하였다.

백금이 담지된 혼합탄소지지체의 전기전도도(electrical conductivity) 측정을 위해서 입자 형태의 샘플을 펠렛(pellet)으로 제조하여 Resistivity Meter(MCP-T600, Mitsubishi Chemical Co., Japan) 분석기기를 사용하여 4-탐침법(4-probe method)에 의해 측정하였다. 이 방법으로 비저항(resistivity)을 측정하고 Ohm의 법칙(Ohm's Law)를 이용하여 최종적인 전기전도도를 측정하였다. 오차를 줄이기 위해 샘플당 5회 측정하고 평균값을 구하고, 그 표준편차를 에러바(error bar)로 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 혼합지지체에 담지된 백금의 구조적 특성

혼합탄소 지지체에 백금입자 담지 반응을 수행하고 난 다음, 탄소-백금 복합체 내의 백금입자 평균 결정크기(crystalline size)를 조사하기 위해서, XRD 실험을 수행하였다. Fig. 1에 GNF 함량을 0, 5, 10, 그리고 15 wt%로 변화시키면서, 담지된 백금 입자의 XRD 패턴(pattern) 그래프를 표시하였다. GNF의 함량이 증가함에 따라, 26°에서 강도가 큰 피크, 그리고, 54°에서 강도가 작은 피크가 점점 강도가 증가하는 현상이 관찰되었다. 이러한 GNF 함량에 따른 결정성 피크가 증가하는 현상이 관찰되는 것으로부터, GNF가 혼합 탄소지지체에서 효과적으로 지지체내에서 존재하고 있음을 예시해 준다. 즉, 혼합 탄소지지체에 높은 결정성 구조를 가지는 GNF의 함량을 증가시키면, 효과적으로 지지체의 조성을 제어하는 것이 가능하게 되었다. 백금입자가 담지되고 난 후, 전형적인 백금 원소에 의한 Pt(111), Pt(200), Pt(220) 그리고 Pt(311)의 피크가 40°, 46°, 67° 그리고 80° 부근에서 관찰되었다. 이러한 피크는 모든 샘플에 대해서 관찰됨에 따라서, 백금담지가 모든 샘플에 대해서 성공적으로 이루어짐을 알 수 있었다. 환언하면, 혼합 탄소지지체의 혼합비에 상관없이 백금입자가 담지되었다는 사실을 증명해 주면서, 담지정도와 결정성 구조에 있어서는 차이가 존재할 것이라는 것을 예측할 수 있다.

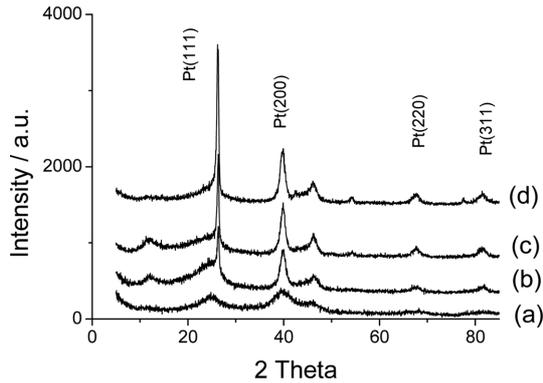


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of Pt particles deposited on (a)GNF0, (b)GNF5, (c)GNF10, and (d)GNF15.

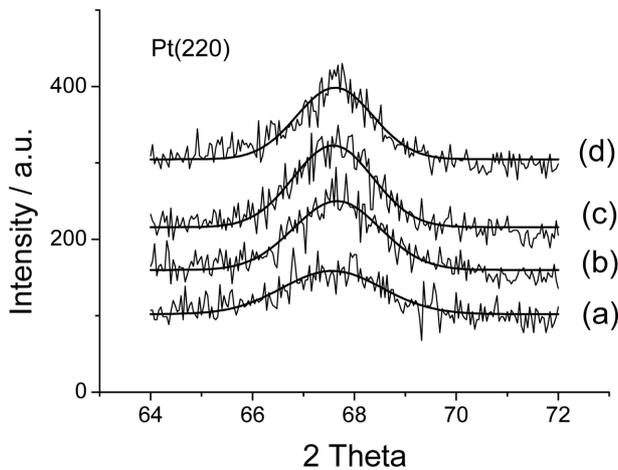


Fig. 2. Detailed Pt (220) peaks in the powder XRD patterns of Pt particles deposited on (a)GNF0, (b)GNF5, (c)GNF10, and (d)GNF15.

Table 1. Average crystalline sizes for platinum nanoparticles deposited on various carbon materials

Carbon Samples	Crystalline Size (nm)
GNF0	3.95
GNF5	4.12
GNF10	4.62
GNF15	4.78

보다 정확하게 백금입자의 평균 결정크기를 조사하기 위해, Fig. 1의 XRD 그래프 중에서 Pt(220) 피크를 확대하여 Fig. 2에 표시하였다. 백금입자의 평균 결정 크기는 이미 알려진 (1)식과 같은 Scherrer equation[21]을 통해서 계산되었고, 이것의 결과를 Table 1에 표시하였다.

$$L = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

L: crystalline size, K: Scherrer constant (=0.89), λ =0.154 nm, B: half-height width of the (220) diffraction peak, θ : Bragg angle in radian unit.

그 계산치를 살펴보면, GNF의 함량이 0에서 15%로 증가함에 따라, 평균 결정 크기가 3.95에서 4.78 nm로 증가하였다. 이러한 경향은 Fig. 2에서 GNF의 함량이 증가함에 따라서, 피크가 점점 날카롭

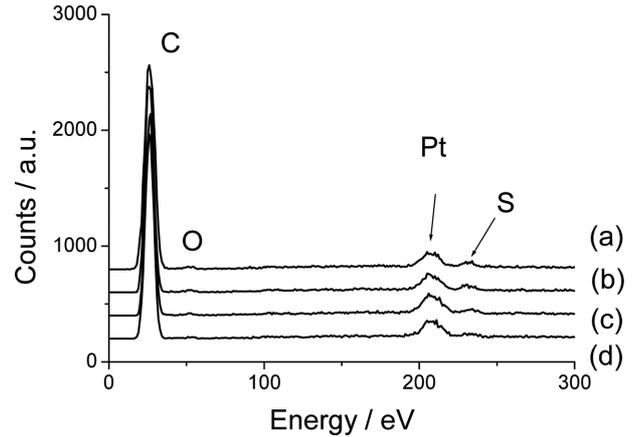


Fig. 3. EDS spectra of Pt particles deposited on (a)GNF0, (b)GNF5, (c)GNF10, and (d)GNF15.

게 변하는 특성으로부터 알 수 있다. 즉, 피크의 날카로움(sharpness)이 증가함에 따라, Scherrer equation에 의해서, 결정 크기는 커지게 된다. 즉, GNF 함량을 추가하여도, 3~5 nm의 결정 크기를 가지는 백금입자를 담지하는 것이 가능하였다는 사실을 증명해준다.

GNF의 함량이 점점 늘어남에 따라서, 혼합 탄소지지체의 비표면적은 단일 활성탄소 지지체에 비해서, 비표면적이 감소한다. 즉, 활성탄소의 경우에는 약 500 m²/g 정도의 높은 비표면적 수치를 가지고 있고, GNF의 경우에는 30 m²/g 정도의 낮은 비표면적 수치를 가진다. 하지만, 활성탄소의 경우, 비표면적이 매우 크기 때문에 소량의 GNF를 첨가하여도 백금이 담지되어야 할 비표면적을 충분하다고 예상할 수 있다. 결과적으로 정리하면, GNF를 도입하여도, 활성탄소 지지체에 비해서 비표면적이 변화하지만, 여기에 백금입자가 효과적으로 담지될 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 혼합된 탄소지지체에 담지된 백금입자의 EDS 스펙트럼(spectrum) 그래프를 나타내었다. 그래프는 30 eV에서 탄소원자와 관련된 강한 강도(intensity)의 피크와 210 eV에서는 백금원소와 관련된 약한 강도의 피크를 보여주고 있다. 백금 담지량을 카본 강도를 기준으로 하여, 원소비율을 통해서 그 상대적인 양을 피크 강도를 통해서 계산할 수 있다. 이러한 담지량 수치를 Table 2에 정리하였다. GNF0인 경우, 백금 담지량은 7.8%의 수치를 보인다. GNF 함량을 10%까지 늘린 경우, 백금 함량은 9.3%까지 증가하였다. 그러나, GNF 함량이 15%인 경우, 담지량이 감소하여 8.9%의 수치를 보였다. 이러한 담지 효율은 백금 환원반응의 조건과 카본 지지체의 표면 성질과 관련이 높을 것이라 생각된다. 다시 말하면, 담지량은 백금환원 반응과 관련된 표면 화학 관능기에 영향을 받을 것이고, 비

Table 2. Platinum nanoparticles and sulfur contents of catalysts(Content was referenced to the total weight of catalysts)

Carbon Samples	Pt Loading level ^a (wt.%)	Pt Loading level ^b (wt.%)	Sulfur Content ^c (wt.%)
GNF0	7.8	8.4	1.3
GNF5	8.5	8.9	1.1
GNF10	9.3	9.4	0.7
GNF15	8.9	9.1	0.6

^aEDS method

^bICP-AES method

표면적 변화와 밀접하게 관련되어 있다고 할 수 있다. 추가적으로, 산소(oxygen)와 황(sulfur)의 작은 피크가 관찰되는 데, 산으로 전처리 하여 세척했음에도 불구하고, 주로 활성탄소의 표면 부산물로 존재하는 것으로 생각할 수 있다. 특히, 황과 같은 부산물은 촉매 작용의 부반응으로 작용할 수 있는 가능성이 높기 때문에 되도록이면 그 함량을 줄여야 하는 것으로 판단된다.

백금의 담지량을 보다 정밀하게 분석하기 위해서, ICP-AES 법으로 사용하여 별도로 측정되어, Table 2에 정리하였다. 이러한 수치는 위에서 언급한 EDs에 의한 수치와 측정방법의 차이에 의한 편차가 존재하지만, 상대적인 크기의 변화 경향은 유사한 특징을 보였다. 특히, EDs의 경우에는, 샘플의 일부분에 치우쳐서 분석하기 때문에 샘플의 비균일적인 성분 분포하는 경우, 오차가 생길 수 있는 것이라고 생각된다.

3-2. 혼합지지체에 담지된 백금의 전기화학적 특성

Fig. 4는 혼합 탄소지지체에 담지된 백금입자의 전류-전압 곡선을 나타내고 있다. 이 그래프는 기존에 보고된 메탄올 수용액에서 백금 입자의 일반적인 전류-전압 곡선과 유사한 경향 그래프가 표시되고 있다[22,23]. 메탄올에 의한 산화 피크가 약 600~740 mV에서 관찰되고 있다. 산화 피크의 전류수치와 전압수치가 Table 3에 정리되어 있다. GNF 함량이 0에서 15%까지 증가함에 따라서, 피크 전류값이 0.287에서 0.540 mA/cm²로 증가하는 경향을 보였다. 따라서, GNF가 전혀 도입되지 않은 샘플에 비해서, GNF가 도입된 탄소지지체를 사용한 백금 입자의 전기활성이 증가하였음을 알 수 있다. 즉, 피크 전류 값이 0.287에서 0.426 mA/cm²로 크게 증가하였다. 또한, 메탄올 산화반응이 쉽게 일어나고 있음을 증명해 주는, 산화 피크가 낮

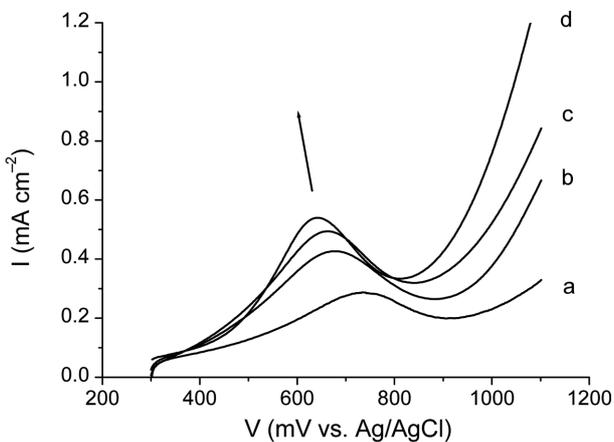


Fig. 4. Linear sweep voltammograms of Pt particles deposited on (a)GNF0, (b)GNF5, (c)GNF10, and (d)GNF15, which is measured in 0.5 M H₂SO₄ + 1.0 M CH₃OH (Sweep rate: 20 mV sec⁻¹, each graph is obtained at first sweep of multiple sweeps).

Table 3. Electrochemical peak parameters of catalysts measured by a linear sweep voltammetry

Carbon Samples	Peak Potential ^a (mV)	Peak Current ^a (mA cm ⁻²)
GNF0	736	0.287
GNF5	676	0.426
GNF10	660	0.495
GNF15	641	0.540

은 수치로 이동하는 정도도 커서 736에서 676 mV로 이동하였다. 이에 비해서, GNF의 함량이 5에서 10%로 증가하는 경우와 10에서 15%로 증가하는 경우에는 비록 산화피크의 전류 수치도 증가하고, 산화피크전위도 왼쪽으로 이동하긴 하지만, 그 변화 정도가 작아지는 경향을 보였다. 정리하면, GNF 함량이 증가시킴에 따라 전기활성이 증가하는 정도를 살펴 보면, 그 GNF 도입에 의한 효과가 10% 정도까지는 그 효과가 명확하게 보이지만, 그 효과에 의한 영향이 점점 작아지고 있음을 알 수 있다. 따라서, GNF 도입에 의한 전기활성을 증가시킬 수 있는 최적점이 존재하고 이러한 경향은 최적점에 포화되어 있음을 알 수 있다. 이러한 탄소 지지체의 변화에 따라서, 촉매 전기활성이 변화하는 현상은 백금 입자의 분포 및 비표면적과 탄소 지지체 자체의 전기 전도 특성에 변화가 존재함을 예상할 수 있다.

3-3. 혼합지지체에 담지된 백금의 형태학 및 전기특성

Fig. 5는 GNF의 함량에 따른 혼합지지체의 형태학(morphology)을 조사하기 위해서 SEM 이미지(image) 사진을 표시하였다. 그림에서 쉽게 알 수 있듯이, GNF를 포함하는 탄소지지체의 경우, 섬유(fiber) 상 구조를 가지고 있는 GNF가 혼합지지체 내에서 잘 분산되어 있는 형태를 관찰 할 수 있다. GNF 함량이 증가함에 따라서, 점점 GNF 섬유가 점점 많이 관찰되고 있는 현상으로부터, 도입하는 GNF 함량 변화에 따라, 효과적으로 지지체내에서 응집(aggregation) 되는 현상 없이 잘 분산되어 있는 형태로 존재함을 알 수 있다.

Fig. 6은 혼합 탄소지지체에 담지된 백금입자의 전기전도도를 4-탐침법(4-probe method)을 사용하여 분석한 결과를 보여주고 있다. GNF를 전혀 포함하지 않는 활성탄소의 경우에는 예상대로, 10⁻⁴ S/cm 정도의 낮은 전기 전도도 수치를 보였다. 하지만, GNF를 5% 도입한 탄소지지체의 경우에는 전기전도도가 비약적으로 증가하여 약 3*10⁻¹ S/cm의 전도도 수치를 나타내었다. 또한 10% GNF를 포함하는 샘플의 경우에는 전도도가 증가하여 6*10⁻¹ S/cm의 수치를 보였다. 15% GNF를 포함하는 샘플의 경우에는, 전도도가 거의 일정한 수치를 보이는 것으로 판단하면, 약 10~15%의 GNF를 포함한 탄소 지지체의 전기전도도는 더 이상 증가하지 않고 일정하게 포화

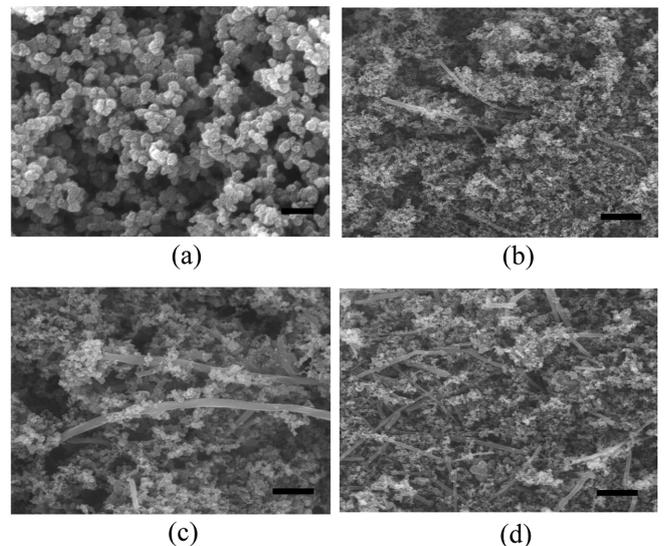


Fig. 5. SEM micrographs of Pt particles deposited on (a) GNF0, (b) GNF5, (c) GNF10, and (d) GNF15 ((a) scale bar means 100 nm length and (b)-(d) scale bar means 1 μm length).

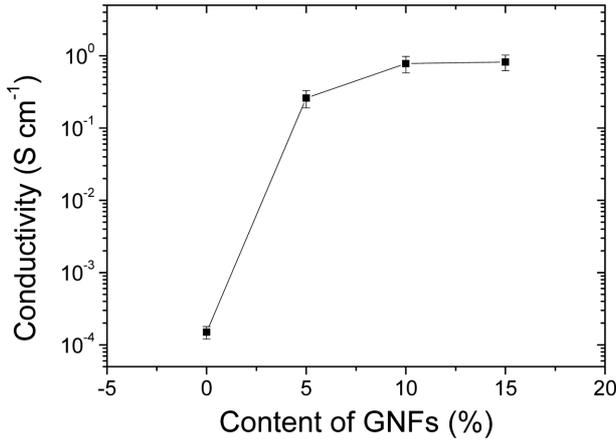


Fig. 6. Electrical conductivity changes of Pt particles deposited on (a)GNF0, (b)GNF5, (c)GNF10, and (d)GNF15.

(saturation)되는 현상이 생긴다고 생각할 수 있다. 즉, 전기전도도의 증가를 위해서 첨가제를 도입하는 경우, 그 함량 변화에는 퍼콜레이션 한계점 (percolation threshold)가 존재하고 있음을 알 수 있다.

이러한 결과를 SEM 사진과 함께 고려해 보면, GNF 함량이 10% 이상으로 존재하게 되면, 섬유상 형태의 GNF 도입에 의해서 충분히 전기 전도가 가능한 통로(path)가 잘 연결될 수 있는 형태학을 가지고 있기 때문에 전기전도도 측면에서 우수해 짐을 알 수 있다. 그리하여, 촉매 입자의 전기활성에도 직접적인 영향을 주어서, 피크전류가 증가하고, 피크전위를 낮은 전위로 감소하는 현상과 관련된 주요 원인이라고 할 수 있다.

4. 결 론

탄소지지체에 담지된 백금입자의 제조 및 전기화학적 거동에 탄소종류가 미치는 영향을 조사하기 위해, 활성탄소를 주요재료로 사용하였고, 여기에 일정비율의 그래파이트 나노섬유(GNF)를 첨가하여 혼합된 탄소지지체를 구성하였다. 혼합 탄소지지체를 제조한 후, 백금 담지결과를 분석한 결과, GNF를 도입한 함량에 상관없이 백금 입자가 담지되었다는 사실이 증명되었다. GNF의 도입량에 따라서, 백금입자의 결정 크기는 증가하는 결과를 보였고, 백금 담지량은 GNF를 도입함에 따라서, 증가하는 현상으로 보아, 백금 담지반응이 보다 용이함을 말해주었다. 백금 담지량의 정량분석을 위해서 EDS와 ICP-AES 두 가지 분석방법을 사용한 결과, GNF의 함량이 늘어남에 따라, 8.4에서 9.4%로 담지량이 증가하는 현상이 관찰되었다. 즉, GNF 지지체가 활성탄소에 비해 백금담지 반응이 용이하게 일어나는 것을 말해주며, 이러한 경향은 10 wt% 이상의 함량에서는 이러한 경향이 보이지 않았다.

혼합탄소지지체에 도입된 백금입자의 전기활성을 분석하기 위해 수행한 전류-전압곡선의 결과로부터, GNF를 도입함에 따라, 피크전류가 증가하고, 피크전위는 낮은 전위값으로 이동한 결과로부터 알 수 있듯이, 전기화학활성이 증가하였음을 증명해 준다. 이러한 경향은 10 wt%까지는 그 증가량이 크지만, 그 이후의 함량에서는 증가량이 감소한다. 즉, 10 wt% 이상의 함량에서는 GNF 첨가효과가 포화상태에 도달하였음을 말해준다. 이러한 결과는 SEM 사진에서 살펴본 바와 같이 GNF가 혼합지지체 내에서 잘 분산되어 있어, 전자

이동 통로가 잘 확보되어 있는 것과 관련성이 있다. 이러한 결과는 전기 전도도의 경향이 GNF가 10 wt%까지는 크게 증가하다가 그 이후로는 일정하게 포화되는 현상과 관련되어 있음을 보여주었다.

감 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단-신기술융합형 성장동력사업의 지원(No. 2009-0093655)과 2009학년도 부산대학교 신입교수연구 정착금 지원을 받아 수행된 연구입니다.

참고문헌

- Joo, S. H., Choi, S. J., Oh, H., Kwak, J., Liu, Z., Terasaki, O. and Ryoo, R., "Ordered Nanoporous Arrays of Carbon Supporting High Dispersions of Platinum Nanoparticles;" *Nature*, **412**(6843), 169-172(2001).
- Park, K. W. and Sung, Y. E., "Design of Nanostructured Electrocatalysts for Direct Ethanol Fuel Cells;" *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**(2), 165-174(2006).
- Kwak, C., Park, T. J. and Suh, D. J., "Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen-rich Gas over Platinum-cobalt-alumina Aerogel Catalysts;" *Chem. Eng. Sci.*, **60**(5), 1211-1217 (2005).
- Kuk, S. T. and Wieckowski, A., "Methanol Electrooxidation on Platinum Spontaneously Deposited on Unsupported and Carbon-supported Ruthenium Nanoparticles;" *J. Power Sources*, **141**(1), 1-7(2005).
- Chen, C. Y., Yang, P., Lee, Y. S. and Lin, K. F., "Fabrication of Electrocatalyst Layers for Direct Methanol Fuel Cells;" *J. Power Sources*, **141**(1), 24-29(2005).
- Kim, T., Takahashi, M., Nagai, M. and Kobayashi, K., "Preparation and Characterization of Carbon Supported Pt and PtRu Alloy Catalysts Reduced by Alcohol for Polymer Electrolyte Fuel Cell;" *Electrochim. Acta*, **50**(2-3), 813-817(2004).
- Zhou, W. J., Song, S. Q., Li, W. Z., Sun, G. Q., Xin, Q., Kontou, S., Poulianitis, K. and Tsiakaras, "Pt-based Anode Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cells;" *Solid State Ion.*, **175**(1-4), 797-803 (2004).
- Fritts, S. D. and Gopal, R., "Report of the Electrolytic Industries for the Year 1992;" *J. Electrochem. Soc.*, **140**(11), 3337-3341(1993).
- Statti, P., Poltarzewski, Z., Alderucci, V., Maggio, G. and Giordano, N., "Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell (SPEFC) Research and Development at the Institute CNR-TAE of Messina;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **19**(6), 523-527(1994).
- Appleby, A. J., "Fuel Cell Technology and Innovation;" *J. Power Sources*, **37**(1), 223-239(1992).
- Park, S. J., Jung, H. J. and Na, C. H., "Adsorption Properties of Fuel-Cell Electrode Produced from Activated Carbon Fibers in Three Phase Distribution;" *Polym.(Korea)*, **27**(1), 46-51(2003).
- Lin, C. W., Thangamuthu, R. and Yang, C. J., "Proton-conducting Membranes with High Selectivity from Phosphotungstic Acid-doped Poly(vinyl alcohol) for DMFC Applications;" *J. Membr. Sci.*, **253**(1-2), 23-31(2005).
- Lee, C. S. and Yi, S. C., "Numerical Methodology for Proton

- Exchange Membrane Fuel Cell Simulation using Computational Fluid Dynamics Technique; *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(6), 1153-1160 (2004).
14. Guo, J. W., Zhao, T. S., Prabhuram, J. and Wong, C. W., "Preparation and the Physical/electrochemical Properties of a Pt/C Nanocatalyst Stabilized by Citric Acid for Polymer Electrolyte Fuel Cells; *Electrochim. Acta*, **50**(10), 1973-1983(2005).
 15. Rao, R. K. and Trivedi, D. C., "Chemical and Electrochemical Depositions of Platinum Group Metals and their Applications; *Coord. Chem. Rev.*, **249**(5-6), 613-631(2005).
 16. Kim, S. and Park, S. J., "Effect of Acid/Base Treatment to Carbon Blacks on Preparation of Carbon-Supported Platinum Nanoclusters; *Electrochim. Acta.*, **52**(9), 3013-3021(2007).
 17. Kim, S., Jung, Y. and Park, S. J., "Preparation and Electroactivities of Carbon Nanotubes-Supported Metal Catalyst Electrodes Prepared by a Potential Cycling; *Carbon Lett.*, **10**(3), 213-216 (2009).
 18. Wang, H. J., Yu, H., Peng, F. and Lv, P., "Methanol Electro-catalytic Oxidation on Highly Dispersed Pt/Sulfonated-Carbon Nanotubes Catalysts; *Electrochem. Commun.*, **8**(3), 499-504(2006).
 19. Park, S. S., Rhee, J. K., Jeon, Y. K., Choi, S. W. and Shul, Y. G., "Preparation of Pt Catalysts Supported on ACF with CNF via Catalytic Growth; *Carbon Lett.*, **11**(1), 38-40(2010).
 20. Kim, S. and Park, S. J., "Preparation and Electrochemical Behaviors of Platinum Nanoparticles Impregnated on Binary Carbon Supports as Catalyst Electrodes of Direct Methanol Fuel Cells; *J. Solid State Electrochem.*, **11**(1), 821-828(2007).
 21. Kinoshita, K., *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley & Sons, New York, 31-40(1988).
 22. Arico, A. S., Srinivasan, S. and Antonucci, V., "DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development; *Fuel Cells*, **1**(2), 133-161(2001).
 23. Kim, S. and Park, S. J., "Effects of Chemically Modified Carbon Supports on Electrochemical Behaviors of Platinum Catalysts of Fuel Cells; *J. Power Sources*, **159**(1), 42-45(2006).