

백금 나노입자전극의 전기화학적 거동에 대한 카본나노튜브 지지체의 산소-불소 처리효과

김 석[†] · 이재락 · 박수진*

한국화학연구원 화학소재연구단
305-600 대전시 유성구 장동 100
*인하대학교 화학과
402-751 인천시 남구 용현동 253
(2007년 9월 28일 접수, 2007년 10월 15일 채택)

An Oxyfluorination Effect of Carbon Nanotubes Supports on Electrochemical Behaviors of Platinum Nanoparticle Electrodes

Seok Kim[†], Jae-Rock Lee and Soo-Jin Park*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
*Department of Chemistry, Inha University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea
(Received 28 September 2007; 15 October 2007)

요 약

본 연구에서는 multi-walled nanotubes(MWNTs)를 산소-불소 혼합가스로 처리하여, 표면 관능기를 분석하고, 그 처리효과를 조사하였다. 산소-불소 처리된 MWNTs의 표면특성은 FT-IR 그리고 XPS로 분석하였다. 처리된 탄소지지체에 백금 나노입자를 담지시킨 후, 입자 결정성크기와 담지함량을 조사하였다. 위 탄소지지체에 담지된 촉매의 전기화학적 특성은 전류-전압 곡선을 측정하여 분석하였다. 표면분석의 결과로부터, 산소 및 불소를 포함한 화학관능기가 탄소지지체에 도입된 사실을 알 수 있었다. 산소-불소 함량은 처리온도가 100 °C 일때 최고값을 나타냈다. Pt/100-MWNTs 샘플의 경우, 3.5 nm의 최소의 결정성 크기를 보였고, 9.4%의 가장 높은 담지율을 나타냈다. 그러나, 이보다 높은 온도에서 처리된 샘플의 경우, 결정성 크기가 증가하였고, 담지율은 감소하였다. 이러한 결과를 통해, 결정성 크기와 담지율을 산소-불소 처리온도를 변화시켜 제어할 수 있었음을 제시하였다. 이와 관련하여, 촉매의 전기화학적 활성이 100 °C 처리까지는 증가하다가, 200 °C와 300 °C의 경우에는 감소하였다. Pt/100-MWNTs 샘플은 비교샘플 중에서 최고의 비전류밀도(specific current density)인 120 mA/mg 수치를 나타냈다.

Abstract – In the present study, the effect of oxyfluorination treatment on multi-walled nanotubes (MWNTs) supports was investigated by analyzing surface functional groups. The surface characteristics were determined by Fourier transformed-infrared (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). After the deposition of platinum nanoparticles on the above treated carbon supports, a crystalline size and a loading level had been investigated. Electrochemical properties of the treated MWNTs-supported Pt (Pt/ MWNTs) catalysts were analyzed by current-voltage curve measurements. From the results of surface analysis, an oxygen and fluorine-containing functional group had been introduced to the surface of carbon supports. The oxygen and fluorine contents were the highest value at the treatment of 100 temperature. The Pt/100-MWNTs showed the smallest particle crystalline size of 3.5 nm and the highest loading level of 9.4% at the treatment of 100 temperature. However, the sample treated at the higher temperature showed the larger crystalline size and the lower loading level. This indicated that the crystalline size and the loading level could be controlled by changing the temperature of oxyfluorination treatment. Accordingly, an electrochemical activity was enhanced by increasing the temperature of treatment upto 100, and then decreased in the case of 200 and 300. The highest specific current density of 120 mA/mg had been obtained in the case of Pt/100-MWNTs.

Key words: Oxyfluorination Treatment, Multi-Walled Nanotubes, Platinum, Electrochemical Properties

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sunnykim@kriect.re.kr

‡이 논문은 KAIST 정인재 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

2. 실 험

연료전지는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 전기에너지로 직접 바꾸어주는 매우 효율적인 에너지 변환 장치이다[1]. 연료전지는 연료의 연소과정과 열에너지를 기계적 에너지로 변환하는 과정이 없어 기존 에너지 보다 효율이 높고 유해물질의 방출이 거의 없어 무공해 청정에너지원으로서 다양한 연료의 사용 가능하며, 에너지 밀도가 리튬 이차전지의 10배에 달해 미래의 휴대기기 전원용 뿐만 아니라, 수송용 전원, 분산발전용 전원 등으로 응용이 가능한 차세대 에너지원으로 미국, 일본 및 유럽 등에서 치열하게 연구개발이 진행되고 있다[2-10].

연료전지의 실용화를 위한 필수적인 연구로는 전극과 전해질 막의 개발, 적층기술, 값 싼 연료 및 산화제의 사용, 직류/교류 변환기술, 전체 시스템의 구성 등을 들 수 있다. 이 중에서 전극은 촉매층과 기체 확산층으로 구성되어 있는데 이 촉매층에서는 3상 계면을 형성하여 산화 환원반응이 일어나는 활성 부분이기 때문에 가능한 표면적이 넓어야 한다[11, 12]. 촉매층의 구성재료로서는 탄소지지체와 금속 촉매 등으로 이루어지며 대개 지지체로서는 넓은 표면적을 갖는 카본블랙이 주로 사용되고 이 지지체 위에 각종 촉매를 여러 방법으로 분산하여 형성시킨다. 카본블랙 이외에도 탄소섬유 혹은 그래파이트 나노섬유(carbon fibers or graphite nanofibers)[13, 14] 그리고, 카본 나노튜브(carbon nanotubes) [15, 16]가 새로운 탄소 지지체로서 연구되었다. 이러한 탄소 지지체는 높은 전기전도도, 내산화성, 넓은 비표면적, 기공의 발달 등의 조건이 요구되어 진다. 현재는 Vulcan XC-72(Cabot International)와 같은 카본블랙이 일반적으로 사용되고 있다.

한편으로, 표면을 변화시켜 재료가 갖는 성능을 향상시키거나 새로운 기능을 부여하는 표면처리는 물리 화학적 성질을 변화시킬 수 있는데, 이중 특히, 불소를 포함하는 혼합가스 처리는 처리조건에 따라 친수성, 발수성 및 접착성 등의 다양한 기능을 표면에 부여할 수 있는 장점이 있다[17-19].

산소-불소처리된 탄소표면의 경우, 친수성/소수성 제어, 우수한 lubricity, 정전기적 특성과 같은 성능을 부여할 수 있다. 산소-불소화(oxyfluorination)는 불소화(fluorination)에서의 결과와는 달리 -COF기 및 -COOH기를 도입하는 것이 가능하다. 즉, 불소원소가 자유 라디칼 메커니즘(free radical mechanism)에 의해 탄소 라디칼을 형성시키고, 이에 산소가 반응하여 peroxide기가 생성된다. 또한, Z. Hruska 등은[20] oxyfluorination 처리는 코로나 방전(corona discharge) 처리에 비해 친수성이 장기간 유지되는 것을 연구하였다.

산소-불소화는 불소 혼합가스를 재료의 표면에 직접 흘려 넣음으로써 재료의 표면에 불소 및 이중 원소를 삽입 혹은 치환시키는 반응으로 처리된 재료의 표면은 다양한 기능을 갖게 된다. 이러한 처리는 방수 발수성, 저 굴절성, 우수한 전기적 특성, 비접착성, 내열성 등의 특성을 나타내어 폭 넓은 분야에서 사용 되고 있다[21-23].

본 연구에서는 탄소지지체의 표면을 산소-불소 처리하여 새로운 표면 관능기를 도입시킨 후, 백금 입자를 분산시켜 담지 시킴으로써 백금/MWNTs 촉매를 제조하여 전기화학적 활성을 향상시키는 방법에 대하여 고찰하였다. 산소-불소 처리하는 공정온도를 상온, 100, 200, 그리고 300 °C로 조절함에 따른 처리 강도를 제어하여, 이것이 촉매의 담지량, 결정성 크기, 전기화학적 활성에 미치는 영향을 연구하고자 하였다.

2-1. 시료 및 시약

본 연구에서 사용된 전극의 구성재료는 MWNTs(multi-walled nanotubes, ILJIN Nanotech Co. Korea)를 추가적인 처리 없이 사용하였으며, 촉매의 담지를 위해 먼저 염화백금산(H_2PtCl_6 , Aldrich)과 에틸렌글리콜($C_2H_4OH_2$ 99 wt%, Aldrich)을 사용하였으며, 환원제로 포르말린 수용액(HCHO 35 wt%, Samchun Chemical, Korea)을 사용하였다.

2-2. 탄소지지체의 산소-불소 처리

불소가스는 미량의 HF와 질소를 함유한 순도 99.8% 제품을 사용하였고 불순물의 제거를 위하여 반응전 100 °C 이상의 온도에서 가열시킨 NaF 펠렛(pellet)을 통과시켜 HF를 제거하였으며, 산소가스는 99.9% 이상의 고순도 가스를 사용하였다. 또한 반응 후에 F_2 gas는 Al_2O_3 펠렛을 사용하여 제거하였다.

불소가스는 일반적으로 금속재료와 반응성이 높기 때문에 반응장치의 재질은 SUS판을 사용하였고, 반응기는 니켈을 사용하였다. 실험 전 반응기의 불순물을 제거하기 위하여 순수 질소가스로 1시간 퍼징(purging)하고 상온까지 유지시킨 후 실험을 행하였으며, 불소가스와 산소가스의 혼합가스의 혼합은 buffer tank에 충전한 후 균일하게 혼합되도록 1일간 정치하였다. 먼저 불소와 산소의 혼합비율에 의한 표면개질을 살펴보기 위하여 상온에서 혼합가스의 총 압력을 60 kPa에서 불소 및 산소의 온도를 상온, 100, 200, 300 °C로 변화시켜 처리하였으며, 불소와 산소의 비율을 1:1로 일정하게 유지하면서 처리하였다. 각각 처리된 시료명은 RT-MWNTs, 100-MWNTs, 200-MWNTs, 그리고 300-MWNTs으로 명명하였다.

2-3. 백금촉매담지

촉매담지는 환원제를 사용한 담지법을 문헌대로 사용하였다[24]. 표면처리된 탄소지지체 500 mg을 에틸렌글리콜 400 ml 용액과 혼합하여 20분 동안 초음파 발생기를 사용하여 분산시켰다. 탄소 무게에 대해 10 wt.% 백금 함량으로 담지하기 위해서 104 mg의 백금 전구체인 염화백금산을 녹인 에틸렌글리콜 용액을 상기 탄소 분산 용액에 서서히 도입하여 4시간 교반시켰다. 혼합 용액에 pH 조절을 위해서 0.1 M NaOH 용액 100 ml를 첨가한 후, 140 °C에서 3시간 가열하였다. 모든 제조공정은 아르곤 가스 분위기에서 수행하였으며, 고체 분말을 여과하고, 증류수 2 L로 세척한 후, 70 °C에서 24시간 건조하여 촉매를 얻었다.

2-4. 표면 분석

처리된 MWNTs의 표면 관능기의 변화를 확인하기 위하여 FT-IR 분광기(Digital FRS-80, Bio-Rad, scan range: 500-4,000 cm^{-1})를 이용하여 분석을 실시하였다. 표면처리 전후의 MWNTs 표면의 관능기의 변화를 관찰하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 사용하였고, source로는 MgK α 를 이용하여 측정하였으며, chamber 내의 압력은 10^{-9} ~ 10^{-6} torr로 조절하여 측정하였다.

백금이 담지된 후의 Pt/MWNTs 촉매의 변화된 표면의 미세구조 및 특성을 관찰하기 위해 X-ray diffraction(XRD) 분석을 하였으며, 발생원으로 CuK α 를 장착한 Rigaku Model D/MAX-III B를 사용하였다. 백금의 담지량을 측정하기 위해, 일반적으로 금속함량을 측정

하는 데 이용되는 Jobin-Yvon Ultima-C Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer(ICP-AES)를 사용하여 정량 분석을 수행하였다.

2-5. 전류-전압곡선 측정

표면처리된 MWNTs에 백금을 담지시킨 촉매의 전류-전압 곡선 (current-voltage curves)을 측정하기 위해 전기화학 측정 장치로 Autolab with PGSTAT 30(Eco Chemie B. V.; Netherlands)을 사용하였다. 작업전극은 glassy carbon 전극에 Nafion® 고분자를 이용하여 일정량의 촉매를 부착시켜 사용하였다. 기준전극은 Ag/AgCl을 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/sec로 고정하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 산소-불소 표면처리된 MWNTs의 구조분석

Fig. 1은 탄소지지체의 혼합 불소가스 처리 따른 FT-IR 분석결과를 4,000~500 cm⁻¹의 범위에서 나타낸 것이다. 결과에 나타낸 바와 같이 3,000~2,840 cm⁻¹에서 CH₂ stretching vibration 피크와 CH bending vibration에 의한 특성피크가 다소 미약하지만 나타났으며, 미처리 시편에는 없었던 1,750 cm⁻¹에서의 카르보닐 그룹들에 기인하는 C=O, C-O 에 관련된 피크의 세기가 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, 산소-불소 처리에 의해 C-C 결합의 파괴현상은 증가하였고 1,300~1,000 cm⁻¹에서의 넓게 분포된 C-F stretching bend는 증가하였는데, 이는 fluorine radical에 의해 활성화된 carbon radical이 먼저 생성된 후 O₂와의 반응이 일어나기 때문이라고 생각된다. 이러한 표면처리에 따라 MWNTs 표면에 관능기가 도입될 수 있는 활성점(active site)과의 결합 가능성이 높아지기 때문이라고 생각된다. 따라서, 혼합 불소가스를 이용하여 MWNTs 표면처리를 하고자 할 때 혼합가스의 표면처리 온도를 이용하여 산소관능기 및 불소관능기의 도입정도를 조절할 수 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 산소-불소 혼합가스를 이용한 표면처리할 경우에 표면처리 온도에 따른 MWNTs 표면의 XPS survey spectra이다. 미처리된

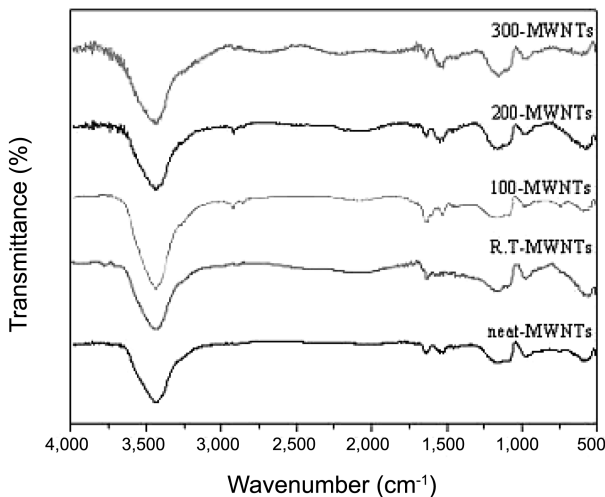


Fig. 1. FT-IR spectra of the oxyfluorinated MWNTs as a function of treatment temperature.

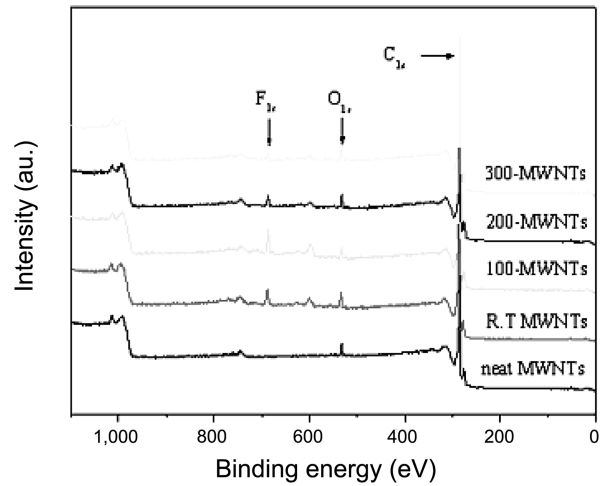


Fig. 2. XPS spectra of the oxyfluorinated MWNTs as a function of treatment temperature.

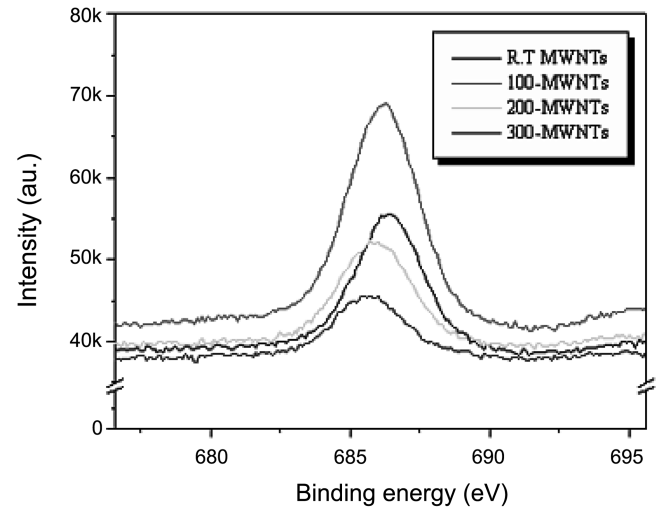


Fig. 3. F_{1s} spectra of the oxyfluorinated MWNTs as a function of treatment temperature.

MWNT의 작용기들은 주로 탄소들로만 구성되어 있기 때문에 결합 에너지 284.7 eV 부근에서 높은 강도의 탄소피크만 관찰되었다. 그러나 혼합 불소가스 처리 처리된 시편들의 경우 탄소피크는 일반적으로 감소하였으며, 표면처리 온도가 증가함에 따라 532 eV 부근에서 산소 특성피크는 약간 증가하였다.

반면, 미처리 시편에는 없었던 686 eV 부근에서의 불소 특성피크는 100 °C에서 처리한 100-MWNTs 샘플의 경우 크게 증가하였고, 그 보다 높은 온도에서 처리한 샘플의 경우 약간 감소하였다.

불소 특성피크를 좀더 자세하게 조사하기 위해서 Fig. 3은 산소-불소 혼합가스 처리온도를 달리하여 표면처리된 MWNTs의 XPS F_{1s} core level spectra를 나타낸 것이다. 그림에 나타낸 바와 같이 상온에서 처리한 샘플과 비교해 볼 때, 100 °C에서 처리한 샘플의 불소피크는 크게 증가하였다. 즉, 처리하는 온도를 상온으로부터 상승시킴에 따라, 산소-불소가 도입될 수 있는 활성점이 개체수가 증가함을 예상할 수 있다. 하지만, 표면처리 온도가 그 이상으로 증가할수록 피크세기는 감소하였고, 또한, 피크의 결합에너지(binding energy)도 낮은 수치로 이동하는 것을 알 수 있다. 즉, 높은 온도에서는 처리효과가 감소하고, 오히려 산소 및 불소 작용기를 도입하

Table 1. Elemental analysis results of oxyfluorinated multi-walled nanotubes

Sample	Elemental contents (wt.%)		
	C	O	F
Neat MWNTs	96.4	1.8	0
RT-MWNTs	93.6	2.2	2.8
100-MWNTs	92.8	2.3	3.4
200-MWNTs	95.2	2.2	1.4
300-MWNTs	95.7	2.1	0.7

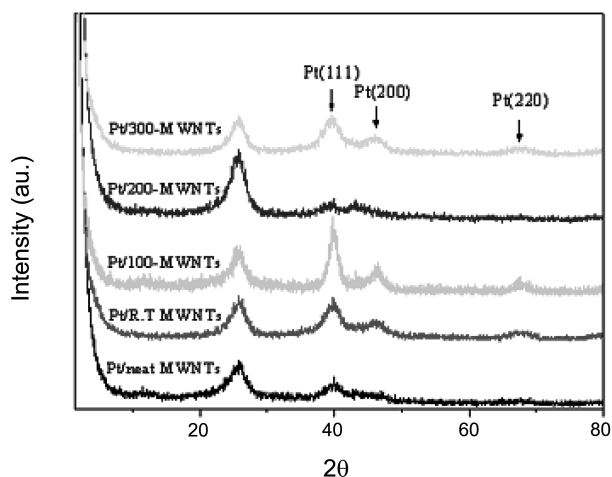


Fig. 4. XRD spectra of the Pt/MWNTs as a function of treatment temperature.

Table 2. Crystalline average size and content of platinum catalysts deposited on various carbon materials

Sample	Crystalline Size by XRD (nm)	Pt contents by ICP (wt.%)
Neat MWNTs	6.7	5.3
RT-MWNTs	5.8	7.0
100-MWNTs	3.5	9.4
200-MWNTs	4.2	8.5
300-MWNTs	4.6	7.3

기 어려워 지고 있음을 말해 준다. 300 °C에서는 가장 낮은 수치의 불소 관능기가 도입된 것을 확인할 수 있다. 따라서, 산소-불소 혼합가스 표면처리에 있어서 최대의 표면 개질 효과를 얻을 수 있는 최적의 온도가 존재하고 있음을 의미하는 것이라고 해석할 수 있다.

Table 1은 산소-불소 처리에 의해 표면에 형성된 불소의 함량과 도입여부를 확인하기 위하여 XPS 분석을 수행한 후, 피크 정량분석을 통해 함량을 계산한 것을 나타내었다. 처리 온도가 증가함에 따라서 불소함량이 증가하였으며, 100 °C에서 3.4%의 가장 높은 불소 함량을 나타내었다. 이 결과는 산소-불소 처리를 수행함에 있어서 상온보다는 100 °C에서 산소 및 불소가 도입될 수 있는 활성점이 많음을 예시한다. 그러나, 200 °C 및 300 °C와 같이 고온에서의 산소-불소 처리를 수행하는 경우, 산소 및 불소가 새롭게 도입될 수 있는 효과가 감소하고 있음을 보여주었다.

3-2. 표면처리된 탄소지지체에 담지된 촉매

산소-불소 처리된 MWNTs에 백금을 담지시킨 후 XRD를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. XRD 결과로부터 40, 46 및 67° 부근에서

Pt(111), Pt(200), Pt(220)의 주요 피크를 발견할 수 있어서, 백금이 담지된 것을 확인할 수 있으며, 담지량을 확인하기 위하여 ICP/AES를 이용하여 정량분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 백금 담지량을 비교해 보면, 미처리한 탄소의 경우, 백금 담지량이 5.3 %이었고, 100°C에서 표면 처리된 촉매가 9.4 wt%의 가장 높은 담지율을 보였다. 이것은 상기 설명한 바와 같이 산소-불소 처리에 의한 -COOH, -COO, -CF 등과 같은 관능기와 친수성이 부여되면서 백금 담지율을 높인 것으로 판단된다. 처리온도를 이보다 더 높은 경우는 담지율이 약간 감소하였다. 또한, 처리된 MWNTs의 백금 결정성 크기(crystalline size)는 Scherrer 방정식을 이용한 식 (1)과 같은 방법으로 구할 수 있다[25]. 이러한 평균 결정성 크기는 Table 2에 제시되었다.

미처리한 샘플의 경우, 결정성 크기가 6.7 nm이었으며, 상온에서 처리된 샘플, RT-MWNTs에 담지된 입자의 결정성 크기가 5.8 nm로 약간 감소하였다. 100°C에서 처리한 탄소지지체에 도입된 백금 입자의 경우, 결정성 크기가 3.5 nm 정도로 다른 입자에 비하여 가장 작은 결정성 크기로 측정되었다. 이 보다 높은 온도에서 처리한 샘플의 경우, 결정성 크기가 약간씩 증가하였다. 즉, 결정성 크기가 가장 작은 백금입자를 얻을 수 있는 지지체는 100°C에서 처리한 MWNTs이다. 이 결과로부터, 100°C에서 처리한 탄소지지체에 담지하는 경우, 산소 및 불소 작용기의 도입이 용이하여, 가장 작은 크기의 결정성 입자와 높은 담지율을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

$$L_c = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \tag{1}$$

(L_c : 백금 결정성 크기, K: Scherrer constant (=0.89), λ =0.154 nm, B: (220) diffraction의 half-height width: radian unit.)

3-3. 촉매 전극의 전기화학적 성질

Fig. 5는 산소-불소 처리를 상온, 100, 200, 300 °C에서 처리한 MWNTs 촉매의 전류전압곡선을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 산소-불소 처리 온도가 상온, 100, 200, 300 °C로 증가함에 따라서 메탄올이 산화되는 피크가 약 800~900 mV에서 명확하게 나타났으며, 100 °C 이상이 되면 오히려 미처리한 백금/MWNTs 촉매의 전기화학적 활성이 더 우수하게 나타난 것을 확인할 수 있다. 이것은 산소-불소 처리에 의해 MWNTs의 표면에 -COOH, -COO, -CF 등과 같은 새로운 염기성 관능기가 도입되어, 백금 담지량에도

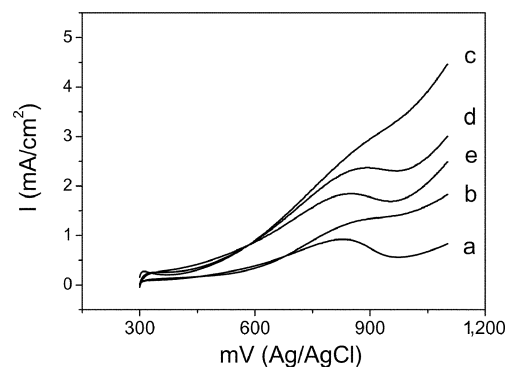


Fig. 5. Current-voltage curves of the (a) Pt/neat MWNTs, (b) Pt/RT-MWNTs, (c) Pt/100-MWNTs, (d) Pt/200-MWNTs, and (e) Pt/300-MWNTs measured in 1.0 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄.

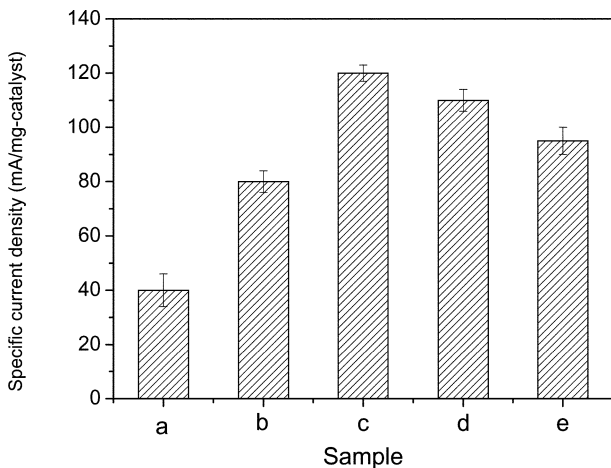


Fig. 6. Specific current density of the (a) Pt/neat MWNTs, (b) Pt/RT-MWNTs, (c) Pt/100-MWNTs, (d) Pt/200-MWNTs, and (e) Pt/300-MWNTs.

영향을 미쳐 촉매의 전기화학적 활성을 크게 변화시키는 것으로 판단된다.

게다가, 산화피크 전류 값이 증가하기 시작하는 전위(개시전위, onset-potential)도 (a)와 (b)의 경우, 약 600 mV의 수치를 나타내는데, 보다 높은 온도인 (c), (d), (e)의 경우, 개시전위가 약 450 mV로 낮아져서, 전기화학적으로 반응이 훨씬 용이하게 일어나고 있음을 말해 준다. 이것은 도입된 백금의 결정성 크기 및 분산정도, 그리고, 백금 촉매의 표면특성 등과 관련되고 있음을 예상할 수 있다.

각각 촉매의 전기화학적 특성을 보다 정량적으로 분석하기 위해서, 각 촉매의 질량 단위로 동일한 900 mV 전위에서 산화 전류 밀도 값을 계산하였다. 이렇게 계산된 비전류밀도(specific current density)를 Fig. 6에 제시하였다. 결과에서 보이는 것 처럼, 상온에서 표면처리에 의해서도 비전류밀도가 증가하였으며, 100 °C에서 처리된 지지체에 담지된 촉매의 경우, 약 120(mA/mg)의 촉매 활성을 나타내었다. 이보다 높은 온도에서 처리된 지지체에 담지된 촉매의 경우, 그 수치가 감소하지만, 비처리 샘플이나, 상온에서 처리된 샘플 보다는 높은 촉매 활성 수치를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 산소-불소 처리온도를 변화시키면서, 표면처리를 수행한 MWNTs의 표면특성이 백금 나노입자 결정성크기 및 담지량에 미치는 영향을 살펴보았으며, 궁극적으로는 메탄올 연료전지의 촉매로의 응용가능성을 조사하기 위해 전기 화학적인 특성을 조사하였다. 그 결과, 산소-불소 처리를 통해서 MWNTs에 산소 및 불소를 포함하는 새로운 관능기를 각각 최대 2.3 및 3.4 wt.%까지 도입하고, 표면특성을 변화시킬 수 있었다. 처리온도를 변수로 하여, 관능기의 도입량을 제어하였는데, 산소 및 불소의 함량이 100 °C에서 처리한 경우, 가장 높은 수치를 나타내어 효과적인 표면처리가 이루어짐을 얻었다. 이에 따라, 각각의 처리된 탄소지지체에 백금 나노입자를 화학적으로 환원시켜 도입하였다. 백금입자의 결정성 크기 측면에서, 가장 우수한 전기활성을 얻을 것으로 예상되는, 최소의 입자 결정성 크기(3.5 nm)를 100 °C에서 처리한 MWNTs에서 얻을 수 있었다. 또한, 담지율의 함량 측면에서도 마찬가지로 100 °C

에서 처리한 MWNTs에서 최대의 담지 함량 9.4%를 얻을 수 있었다. 이러한 결과로부터, 백금을 담지한 반응이 표면처리 효과가 높은 100-MWNTs에서 활발하게 발생하였음을 예상할 수 있다. 즉, 표면에 산소 및 불소 관능기가 많이 도입된 경우, 백금이 담지될 수 있는 활성점이 많이 존재하여, 담지양도 크고, 입자 크기도 작았던 것으로 생각된다. 이러한 효과에 의해서 Pt/100-MWNTs의 경우, 전기화학적 활성을 나타내는 메탄올 산화 피크의 세기가 가장 높았으며, 비전류 밀도 수치 또한 가장 우수한 120(mA/mg) 수치를 나타내었다. 이러한 긍정적인 표면처리 효과는 처리온도가 더 높았던 Pt/200-MWNTs와 Pt/300-MWNTs에서는 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. Arico, A. S., Srinivasan, S. and Antonucci, V., "DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development," *Fuel Cells*, **1**(2), 133-161(2001).
2. 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).
3. 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).
4. Gotz, M. and Wendt, H., "Binary and Ternary Anode Catalyst Formulations Including the Elements W, Sn and Mo for PEM-FCs Operated on Methanol or Reformate Gas," *Electrochim. Acta*, **43**(24), 3637-3644(1998).
5. Zhou, Z., Wang, S., Zhou, W., Wang, G., Jiang, L., Li, W., Song, S., Liu, J., Sun, G. and Xin, Q., "Novel Synthesis of Highly Active Pt/C Cathode Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cell," *Chem. Commun.*, **2003**(3), 394-395(2003).
6. 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).
7. Park, K. W. and Sung, Y. E., "Design of Nanostructured Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells," *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**(2), 165-174(2006).
8. Kim, D., Sauk, J., Kim, H., Lee, K. S. and Sung, J. Y., "Preparation of Composite Nafion/polyphenylene Oxide(PPO) with Heteropoly Acid(HPA) Membranes for Direct Methanol Fuel Cells," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(2), 187-192(2006).
9. 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).
10. 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 Electrochemistry*, **11**(6), 821-828(2007).
11. 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," *Polymer (Korea)*, **27**(1), 46-51(2003).
12. Kim, S. and Park, S. J., "Effect of Acid/Base Treatment to Carbon Blacks on Preparation of Carbon-Supported Platinum Nanoclusters," *Electrochimica Acta*, **52**(9), 3013-3021(2007).
13. Park, I. S., Park, K. W., Choi, J. H., Park, C. R. and Sung, Y. E.,

- “Electrocatalytic Enhancement of Methanol Oxidation by Graphite Nanofibers with a High Loading of PtRu Alloy Nanoparticles,” *Carbon*, **45**(1), 28-33(2007).
14. Yang, W., Yang, S. Guo, J., Sun, G. and Xin, Q., “Comparison of CNF and XC-72 Carbon Supported Palladium Electrocatalysts for Magnesium Air Fuel Cell,” *Carbon*, **45**(2), 397-401(2007).
15. Frackowiak, E., Lota, G., Cacciaguerra, T. and Beguin, F., “Carbon Nanotubes with Pt-Ru Catalyst for Methanol Fuel Cell,” *Electrochemistry Comm.*, **8**(1), 129-132(2006).
16. Wang, H. J., Yu, H., Peng, F. and Lv, P., “Methanol Electrocatalytic Oxidation on Highly Dispersed Pt/Sulfonated-Carbon Nanotubes Catalysts,” *Electrochemistry Comm.*, **8**(3), 499-504(2006).
17. Toit, F. J. and Sanderson, R. D., “Surface Fluorination of Polypropylene. 1. Characterization of Surface Properties,” *J. Fluor. Chem.*, **98**(2), 107-114(1999).
18. Chtourou, H., Riedl, B. and Kokta, B.V., “ESCA and FTIR Study of Synthetic Pulp Fiber Modified by Fluorinated Gases and Corona Discharge,” *J. Colloid Interface Sci.*, **158**(1), 96-104 (1993).
19. Nakajima, T., Gupta, V., Ohzawa, Y., Koh, M., Singh, R.N., Tressaud, A. and Durnad, E., “Electrochemical Behavior of Plasma-fluorinated Graphite for Lithium Ion Batteries,” *J. Power Sources*, **104**(1), 108-114(2002).
20. Hruska Z. and Lepot, X., “Ageing of the Oxyfluorinated Polypropylene Surface: Evolution of the Acid-Base Surface Characteristics with Time,” *J. Fluor. Chem.*, **105**(1), 87-93(2000).
21. Gupta, V., Nakajima, T., Ohzawa, Y. and Iwata, H., “Electrochemical Characteristics and Structures of Surface-fluorinated Graphites with Different Particle Sizes for Lithium ion Secondary Batteries,” *J. Fluor. Chem.*, **112**(2), 233-240(2001).
22. Kiplinger, C. L., Persico, D. F., Lagow, R. J. and Paul, D. R., “Gas Transport in Partilly Fluorinated Low-Density Polyethylene,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**(8), 2617-2626(1986).
23. Nakajima, T., “Fluorine-containing Energy Conversion Materials,” *J. Fluor. Chem.*, **105**(2), 229-238(2000).
24. Li, W., Liang, C., Qiu, J., Zhou, W., Han, H., Wei, Z., Sun, G. and Xin, Q. “Carbon nanotubes as Support for Cathode Catalyst of a Direct Methanol Fuel Cell,” *Carbon*, **40**(5), 791-794(2002).
25. Kinoshita, K., “Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties,” John Wiley, New York, 31-40(1988).