

# 마이크로웨이브를 이용한 고분자 전해질 연료전지용 복합 탄소 촉매 지지체 (ACF/Graphene)의 합성과 전기화학적 거동

조용일<sup>1</sup> · 전유권<sup>1</sup> · 박대환<sup>1</sup> · 전소미<sup>1</sup> · 김태연<sup>1</sup> · 오경석<sup>2</sup> · 설용건<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 화공생명공학과, <sup>2</sup>인하공업전문대학 화공환경과

## Synthesis and Electrochemical Behaviors of Hybrid Carbon (ACF/Graphene) as Supports by Microwave-irradiation Method for Polymer Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC)

YONGIL CHO<sup>1</sup>, YUKWON JEON<sup>1</sup>, DAE-HWAN PARK<sup>1</sup>, SO-ME JUON<sup>1</sup>, TAE-EON KIM<sup>1</sup>  
KYEONGSEOK OH<sup>2</sup>, YONG-GUN SHUL<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University,  
262 Seongsanno, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, South Korea

<sup>2</sup>Department of Chemical and Environmental Technology, Inha Technical College  
Inha-ro 100, Nam-gu, Incheon 402-752, South Korea

**Abstract** >> Carbon materials are mainly used as catalyst supports for polymer exchange membrane fuel cell (PEMFC). Catalyst supports are required specific characteristics of the carbon materials, such as large surface area and high electrical conductivity. Attempted were to improve electrical conductivity and to maintain high surface area of carbon materials using a microwave treatment. Microwave treatment, as a relatively new technique, takes short reaction time and reduce the consumption of the gases used for carbon treatment compared to a traditional heat treatment. Hybrid carbon (ACF/Graphene) as catalyst supports by microwave-irradiation method for PEMFC increase the cell performance because of increased electrical conductivity resulting in triple-phase contact and reduced the interfacial resistance. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-Ray Diffraction (XRD) were employed to analyze carbon materials. The performance of microwave-treated carbon materials was evaluated by measuring current-voltage (I-V) characteristics and electrode impedance.

**Key words** : PEMFC(고분자 전해질 막 연료전지), Microwave(마이크로웨이브), ACF(활성탄소섬유), Graphene(그래핀)

### 1. 서 론

전세계적으로 화석연료의 고갈 위기와 환경오염

문제가 부각됨에 따라서 기존의 화석원료를 대신하고 환경오염의 피해를 주지 않는 연료전지 시스템이 각광을 받고 있다. 연료전지(Fuel Cell)는 기존의 에너지 변환 방식과는 달리 화학 에너지를 전기 에너지로 직접 변환시키는 시스템으로써 고효율, 고출력, 무공해 및 무소음의 특징을 지니고 있다. 또한 이산

<sup>†</sup> Corresponding author : shulyg@yonsei.ac.kr

[ 접수일 : 2013.3.5 수정일 : 2013.4.18 게재확정일 : 2013.4.26 ]

Copyright © 2013 KHNES

화탄소를 배출하지 않는 무공해 발전 방식으로 지구 온난화의 문제를 크게 저감시킬 수 있다는 기대감을 갖게 한다<sup>1,2)</sup>. 연료전지 중 PEMFC(고분자 전해질 연료전지)는 수소를 연료로, 공기 중의 산소를 산화제로 사용하여 약 60~100°C의 온도범위에서 작동되며, 운전 중에 물과 열을 발생시킨다. PEMFC는 100°C 이하의 온도 범위에서 운전할 수 있다는 장점과 함께 출력 밀도가 크면서도 에너지 변환 효율이 높다는 장점을 갖고 있다. 따라서, PEMFC는 이동 교통수단에 적용된 새로운 에너지 동력원으로서 주목을 받고 있다<sup>3,4)</sup>. PEMFC를 구성하는 요소들 중에는 촉매지지체가 있으며, 이 촉매지지체는 주로 탄소물질로 이루어져 있기에 탄소지지체라고도 한다. 탄소지지체는 PEMFC의 핵심구성 요소로서 촉매의 성능, 내구성, 그리고 효율을 좌우한다. 결국, PEMFC의 성능향상은 탄소지지체의 기공도, 표면적, 전기전도도, 그리고 촉매와의 결합력 등의 신중한 조절을 통해 이루어진다<sup>5)</sup>. 현재 탄소지지체로는 다공성탄소, 탄소나노튜브(CNT), 나노다이아몬드, 탄소나노섬유(CNF), 활성탄소섬유(ACF, activated carbon fiber), 그래핀(Graphene)과 같은 탄소나노구조물질이 고려의 대상이 되고 있으며 다양한 연구가 진행 중에 있다<sup>6-11)</sup>. 이중 ACF는 비표면적과 총 세공부피가 기존의 활성탄소에 비하여 월등히 크다. 또한, ACF의 발달된 세공들은 모두 미세공 들이며 표면에 노출되어 있어 흡착질에 대한 확산저항이 거의 없기 때문에 흡착속도가 활성탄소보다 100배 이상 빠르고 흡착용량 또한 훨씬 크다<sup>12,13)</sup>. 한편, Graphene은 탄소원자가 육각형의 벌집모양의 이차원 구조를 이루는 물질로써 전기전도성이 우수하면서도 동시에 광학적, 기계적 특성 또한 우수한 성질을 지니고 있다<sup>14-17)</sup>.

탄소지지체는 표면 처리과정을 통해서 새로운 관능기를 도입하거나 표면적의 변화, 전도도 향상과 같은 기존 지지체와는 다른 기능이 향상된 효과를 얻을 수 있다. 탄소지지체의 표면 처리 수단으로는 크게 습식방법과 건식방법으로 나뉘어 진다. 습식방법으로는 간단한 화학처리부터 오존처리, 양극 산화방법 등이 있으며 건식방법으로는 열처리, 이산화탄소

처리, 불소처리, 저압플라즈마 및 상압플라즈마 처리 등이 있다<sup>18,19)</sup>. 위의 열처리 건식방법 중에는 일반적인 방법으로 튜브 퍼니스(tube furnace)를 이용한 방식이 예전부터 사용되어 왔다. 하지만 이러한 열처리 방식은 높은 반응온도(>800°C)와 비교적 오랜 시간(1~2시간) 동안 탄소물질에 산화, 환원 가스를 반응시키는 과정이 요구된다. 이러한 높은 반응온도와 긴 반응시간을 극복하려는 목적으로 마이크로웨이브를 이용한 열처리 방식이 제안되었으며, 이와 관련된 많은 연구들이 진행되고 있다. 마이크로웨이브는 300~300,000MHz의 진동수(1mm~100cm 파장)를 갖는 전자기파로써 시료의 이온성 또는 극성 물질에 초당 2.45×10<sup>9</sup>회의 진동 혹은 회전운동을 일으키게 하며, 발생하는 마찰열에 의한 신속한 온도상승이 일어난다<sup>20)</sup>. 느리게 진행되는 대류과정을 통한 에너지가 전달되는 전통적인 열처리 방식과 대비해서, 마이크로웨이브는 화학적 합성에는 영향을 미치지 않으면서도 극성물질의 쌍극자 회전(dipole rotation)과 이온성 전도(ionic conduction)를 유발시켜 물질이 신속하게 국소 강열(superheating)하도록 유도한다.

본 연구에서는 기존의 열처리 방식 대신 마이크로웨이브 방식을 이용하여 비표면적이 큰 ACF와 전기전도성이 우수한 Graphene의 융합을 시도하였다. 또한, 마이크로웨이브 처리를 통해서 향상된 탄소 물질을 연료전지 촉매지지체로 사용하여 성능을 평가하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 마이크로웨이브를 이용한 연료전지 촉매 담지체 개발

#### 2.1.1 ACF/Graphene지지체 제조

ACF(OG-20A, Osaka Gas Co. Ltd.)와 Graphene powder(xGnp-M, XG Sciences Inc.)를 중량비 7:3 조건으로 고르게 혼합하여 샘플 시료를 준비하였다. 조성의 비율은 다량의 ACF 입자들의 사이에서 적은 양의 그래핀 입자로 카본 물질간의 결합을 유도하기

위한 실험 시 임의로 지정한 값이다. 이후 질소분위기 하의 상용 마이크로웨이브 반응기 속에서 800W 조건으로 90초 동안 샘플 시료를 반응시켜 ACF/Graphene탄소복합체(이하 MW-ACF/Graphene)를 얻었다. 실험 대조군으로는 마이크로웨이브로 처리하지 않은 상태에서 중량비 7:3 조건의 ACF/Graphene(이하 ACF/Graphene)을 준비하였다.

### 2.1.2 측정 및 분석

ACF와 Graphene각 성분의 결정성과 마이크로웨이브 처리를 통한 탄소복합체의 Carbon 결정성을 확인하기 위하여 D5505 Bruker Powder X-Ray Diffractometer, CuK $\alpha$  radiation( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ )을 이용한 x-선 회절분석을 실시하였다.

마이크로웨이브 처리된 복합체인 MW-ACF/Graphene의 반응부분을 분석하기 위해서는 FE-SEM(Field emission scanning Electron Microscope: JEM 3010)을 사용하였다.

카본 파우더의 전기전도성은 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 홀더 안에서 샘플 시료를 준비하고 0.03MPa의 압력을 가하여 4-point 방법으로 측정하였다<sup>21)</sup>. 전기전도도는 아래 주어진 식을 이용하여 값을 구하였다.

$$\sigma(S/cm) = \frac{s}{wt} \times \frac{1}{R} \quad (1)$$

여기서, s는 단자간의 거리(cm), t와 w는 각각 시편의 두께(cm)와 폭(cm), 그리고 R은 전기저항( $\Omega$ )을 나타낸다.

## 2.2 Pt / ACF / Graphene 연료전지 촉매 제조

### 2.2.1 Pt / ACF / Graphene의 합성

백금(Pt) 나노 입자를 MW-ACF/Graphene에 담지하기 위하여 마이크로웨이브 반응기에서 polyol process를 사용하였다. 최초로 0.1g의 MW-ACF/graphene를 ethylene glycol(99.8%, Sigma-aldrich)에 넣고 2시간

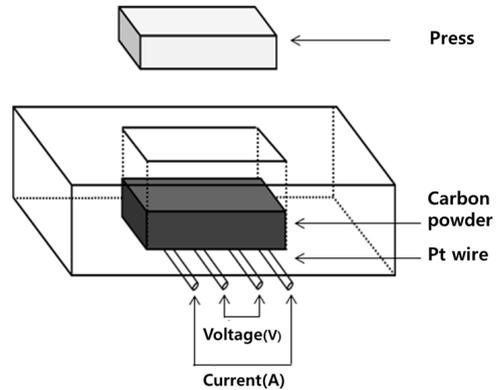


Fig. 1 Schematic diagram of the equipment for electric conductivity measurement

동안 교반하였다. 상기의 혼합물에 계속해서 Pt 전구체인 chloroplatinic acid hexahydrate(Kojima Chemicals Co.)를 20wt%가 되도록 넣고 4시간 동안 교반하였다. 추가로 1M-NaOH를 넣고 1시간 동안 교반 한 후, 마이크로웨이브 오븐(800W)에서 90초 동안 합성하였으며 측정된 반응 후의 온도가 140°C였다. 감압여과장치를 이용하여 합성된 용액을 여과하고 회수된 파우더를 증류수와 에탄올로 여러 번 세척하였다. 이후, 파우더는 80°C 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 Pt/MW-ACF/Graphene을 회수하였다. ACF/Graphene에 Pt를 담지하는 방법도 Pt/MW-ACF/Graphene제조와 동일한 방법으로 실시하여 Pt/ACF/Graphene를 준비하였다.

### 2.2.2 전극 촉매층 제조

전극 촉매층 제조는 멤브레인에 촉매를 분사한 후 고온고압 하에서 압착하여 제작하였다. Anode 촉매에는 상용화 제품 40wt.% Pt/C(HISPEC 4000, A Johnson Matthey company)를 사용하였고, cathode 촉매에는 본 실험에서 제조한 Pt/(MW)-ACF/Graphene를 사용하였다. 각 촉매는 슬러리 형태로 제작하여 Aquivion 멤브레인(Solvay) 위에 스프레이건(spray gun)을 사용하여 분사하였다. 각 촉매 슬러리는 Aquivion ionomer solution(15wt% solution in lower aliphatic alcohol/H<sub>2</sub>O mix, EW=870, Solvay Solexis)과 isopropyl alcohol

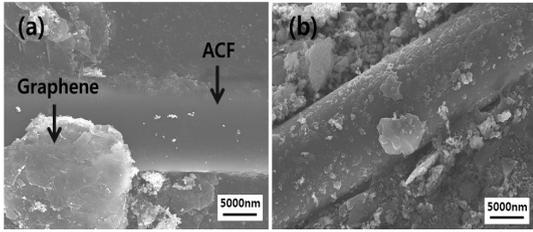


Fig. 2 FE-SEM image of (a) ACF/Graphene, (b) MW-ACF/Graphene

(99.7%, Sigma-aldrich)에서 일정시간 동안 stirring과 sonication을 총 3회 반복하여 준비하였다.

### 2.2.3 MEA 제조

본 연구에서는 catalyst coated membrane(CCM) 방식을 이용하여 MEA(Membrane Electrode Assemblies)를 제작하였다<sup>22)</sup>. 촉매의 도포량은 Pt촉매를 기준으로 Anode에는 0.4mg/cm<sup>2</sup>을 도포하였고, cathode에는 제작한 촉매 0.2mg/cm<sup>2</sup>을 도포하였다. 완성된 MEA의 전극과 전해질 간의 저항을 줄이기 위하여 125°C에서 3분간 68.6MPa의 압력으로 가열 압착하였다.

### 2.2.4 측정 및 분석

#### 2.2.4.1 단위전지 성능평가(Single cell test)

막 전극 접합체의 성능을 측정하기 위하여 단위 전지 성능측정 시스템을 구성하였고, DC electronic load(6060B, Hewlett Packard)를 이용하여 전류-전압 성능 곡선(I-V curve)을 얻었다. 전압은 0.05~1.05V의 범위에서 0.05V 단위로 전류밀도(mA/cm<sup>2</sup>)를 측정하였다. 연료전지 운전시 반응기체의 유량은 cathode과 anode에 각각 수소 기체를 100mL/min, 그리고 산소 기체를 150mL/min으로 흐르도록 고정하였으며, 외부 압력은 상압을 유지 하였다. 성능 평가 조건은 75°C(상대습도 100%)를 기본조건으로 정하여 측정하였다. 연료전지의 전기화학적 분석을 위하여 전기화학적 분석 측정기(Bio-logic, France)를 사용하였고, 교류 임피던스(alternating current(AC) impe-

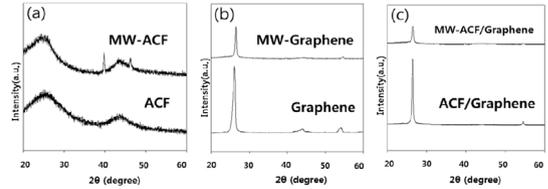


Fig. 3 XRD peak profiles of carbon materials: (a) ACF, (b) Graphene, and (c) ACF/Graphene.

dance)를 측정하여 전기화학적 성능 효과를 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 본 실험에서 제작된 ACF/Graphene의 SEM image를 나타내었다. Fig. 2(a)에서는 마이크로웨이브 처리를 하지 않은 탄소지지체(ACF/Graphene)로서 ACF와 Graphene사이의 화학적 및 물리적 결합이 없이 독립적으로 분포되어 있는 것을 확인 할 수 있다. 반면 Fig. 2(b)의 마이크로웨이브 처리를 한 탄소지지체(MW-ACF/Graphene)의 SEM image에서는 기존의 Graphene 판상이 작은 형태로 고르게 깨지면서, ACF 표면 위에 결합 된 것을 확인 할 수 있었다. 이 때의 ACF는 처리를 거치지 않은 ACF의 평균 직경(9.5μm) 보다 1.6배 큰 12.4μm의 평균 직경을 확인 할 수 있었다. Fig. 3에서는 ACF, Graphene, 그리고 ACF/Graphene에 대한 XRD 분석을 나타내었다.

Fig. 3(a)에서는 ACF와 마이크로웨이브 처리 된 MW-ACF의 XRD intensity 변화를 알 수 있다. 마이크로웨이브 처리 후에는 39.7°, 46.1° 부분에서 결정성이 향상 되는 것을 확인 할 수 있었다.(JCPDS 46-0944) 이것은 기존의 무결정성을 지니는 ACF가 마이크로웨이브 처리를 거친 후 분자의 빠른 진동으로 인해 구조가 재배치가 이루어지며, 재배치 과정에서 결정성을 지니게 된 것으로 사료된다. Fig. 3(b)의 마이크로웨이브 처리된 MW-Graphene는 마이크로웨이브 처리되지 않은 Graphene에 비해서 전반적으로 모든 XRD intensity가 감소하는 것을 확

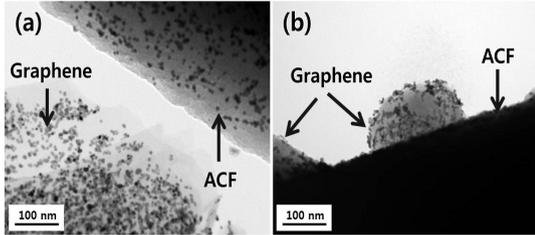


Fig. 4 TEM image of (a) Pt/ACF/Graphene and (b) Pt/MW-ACF/Graphene

인 할 수 있었다. 이것은 마이크로웨이브 처리를 하게 될 때, 기존 2-D(two-dimension)형태 Graphene의 graphitic한 구조가 붕괴되는 현상으로 이해되었다. Fig. 3(c)의 MW-ACF/Graphene 복합탄소지지체 또한 ACF/Graphene에 비해서 결정성이 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 앞에서 확인하였듯이 ACF보다 높은 결정성을 지니는 Graphene의 판상 붕괴와 더불어 ACF와 Graphene 입자 간의 결합으로 인한 기존의 결정성이 감소되는 결과로 보여진다.

Table 1에서는 ACF, Graphene, ACF/Graphene 에 대한 전기전도도 측정 결과값을 나타내었다. ACF 시료를 살펴보면 마이크로웨이브 처리 된 ACF는 처리 되기 전 보다 전기전도도가 약 4.5배 상승한 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 전도체의 전자 수송이론 중 가장 일반적으로 알려진 것은 “the theory of conductive path”이론으로 설명될 수 있다. 이 이론에서는 섬유상 또는 입자상으로 된 전도체 사이에 전기전도 수송통로가 존재하게 되면 복합체의 전기전도가 이루어지고 이러한 수송통로의 수가 증가되면 전기전도도는 증가된다는 것이다<sup>22)</sup>. 마이크로웨이브 처리로 인한 ACF의 부피는 기존보다 1.5배 열팽창하게 되면서 입자간의 접촉면은 증가하게 되었다. 또한 마이크로웨이브 반응을 통한 카본 사이의 결합반응(Carbon junction)을 통해서 전자수송통로가 증가된 것으로 보인다<sup>24)</sup>. 반면, Graphene은 마이크로웨이브 처리를 통해서 전기전도도가 4.8배 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 우수한 전기전도도 성질을 지니는 이방성 판상의 Graphene 구조의 붕괴로 인한

Table 1 Electrical conductivity of carbon materials before and after microwave treatment

Sample	Before-microwave	After-microwave
ACF	60 (S/m)	273 (S/m)
Graphene	1818 (S/m)	374 (S/m)
ACF/Graphene	264 (S/m)	433 (S/m)

전기전도가 원활히 일어나지 않기 때문에 풀이된다. 이러한 영향으로 Graphene 입자 사이의 전류의 흐름은 불규칙하게 발생하게 되고, 전기전도도는 상대적으로 낮게 측정 되었다. 마지막으로 ACF/Graphene 복합탄소지지체의 경우, 마이크로웨이브 처리를 통해서 전기전도도가 1.6배 증가되는 것을 알 수 있었다. 이것은 Fig. 2를 통해서 이미 확인되었듯, 마이크로웨이브 처리 후 작은 크기의 Graphene 입자가 ACF 표면에 고르게 분포하면서 결합을 형성하게 되어 탄소섬유와 Graphene 사이의 3차원 접촉을 증가시켰기 때문으로 생각된다. 이러한 접촉 증가로 인해서 전자수송통로는 증가되고 전기전도는 향상 되었다고 사료된다.

Fig. 4에서는 ACF와 Graphene의 마이크로웨이브 처리 전과 후의 샘플에 Polyol 방식으로 Pt 입자를 담지한 후 측정된 TEM image를 나타내었다. Fig. 4(a) 마이크로웨이브 처리 되지 않은 샘플 시료에서는 독립적으로 존재하는 ACF 와 Graphene의 표면에 고르게 분산된 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 4(b) 마이크로웨이브 처리 된 샘플에서는 ACF와 Graphene이 결합된 표면 위에 Pt입자가 분산 된 것을 확인 할 수 있었다.

### 3.2 단위전지의 출력 특성 및 전기화학적 분석

Fig. 5에서는 Pt/ACF/Graphene와 Pt/MW-ACF/Graphene 촉매를 사용한 단위전지의 분극 곡선을 나타내었다. 단위전지의 성능은 마이크로웨이브 처리를 실시하여 만든 촉매를 사용한 단위전지 (b)가 마이크로웨이브 처리를 하지 않은 촉매를 사용한 단위전지 (a) 보다 0.6V에서 약 5.1배 높은 전류밀도가 측정되었다. 연료전지는 열역학 법칙에 따라서 이론

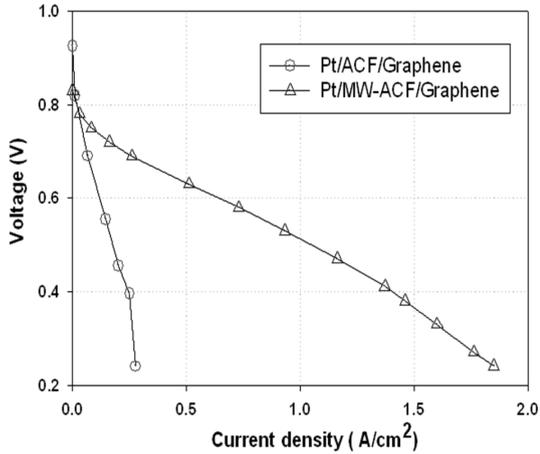


Fig. 5 Comparison of MEA performance for different catalysts (a) Pt/ACF/Graphene (b) Pt/MW-ACF/Graphene

기전력이 1.23V이지만, 실제 발전에서는 활성화 손실, 저항 손실, 농도 손실이 존재하여 성능 감소를 가져온다<sup>24,25</sup>). Pt/MW-ACF/Graphene 촉매를 사용한 단위전지는 Pt/ACF/Graphene 촉매를 사용한 단위전지와 비교하였을 때 분극 곡선의 활성화 구간, 저항 구간, 농도 구간에서 모두 성능이 향상되는 것이 측정되었다. 이것은 마이크로웨이브 처리를 통한 탄소 물질의 저항감소 및 전기 전도성 증가로 인해서 성능이 향상된 것으로 보인다.

Fig. 6에서는 Pt/ACF/Graphene와 Pt/MW-ACF/Graphene 촉매를 사용한 단위전지의 교류 임피던스 (AC impedance) 곡선을 나타내었다. 전기화학적인 임피던스 분석(Electrochemical impedance analysis)은 연료전지의 전하전달저항과 계면저항을 자세하게 규명하기 위해서 선형근사로 최대전력밀도를 나타내는 약 0.6V 조건에서 분석을 실시하였다.<sup>26</sup>) Pt/MW-ACF/Graphene 촉매를 사용하여 성능을 측정한 단위전지가 전하 전달 저항과 계면 저항이 작게 측정되었다. 특히 계면저항은 마이크로웨이브 처리를 통해서 약 6.5배 감소하는 것을 확인하였다. 이는 마이크로웨이브 처리를 통한 손실이 감소하여 성능이 향상되었다고 할 수 있다.

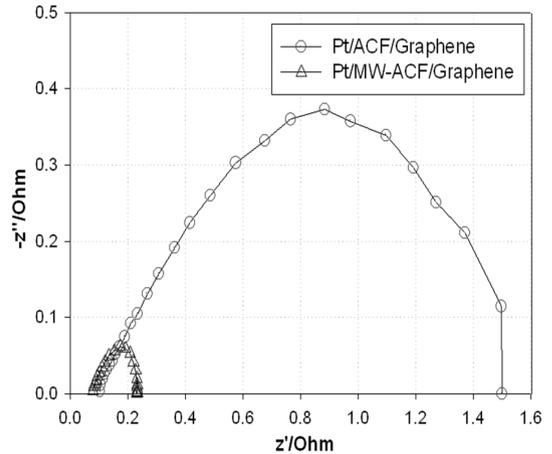


Fig. 6 AC impedance curve of different catalysts (a) Pt/ACF/Graphene (b) Pt/MW-ACF/Graphene

#### 4. 결 론

고분자 전해질 연료전지의 핵심 구성요소인 촉매 전도체로 사용될 수 있는 탄소재료를 마이크로웨이브 처리라는 방식을 사용하여 제작하였으며 성능을 평가하였다. 마이크로웨이브 처리를 할 경우, 탄소재료로 사용된 ACF와 Graphene 사이의 변화를 SEM, XRD, TEM을 통해서 평가하였다. 마이크로웨이브는 ACF의 결정성을 향상시켰으며, Graphene 구조가 더 작게 분산되는 것을 유도하여 결국 ACF 표면에서 두 물질간의 결합력이 향상시키는 역할을 하였다. 또한, 복합탄소재료의 촉매지지체의 성능 평가는 단위전지를 제작하여 실시되었으며, 결과를 아래에 정리하였다.

- 1) 마이크로웨이브 처리를 통해서 ACF와 Graphene의 결합을 이루게 되고 3차원 접촉점을 유도하여 전기전도도가 기존 ACF/Graphene보다 1.6배 증가되는 것을 확인하였다.
- 2) 마이크로웨이브 처리를 한 촉매(Pt/MW-ACF/Graphene)를 75°C, 상대습도 100%, H<sub>2</sub> 150mL/min, O<sub>2</sub> 100mL/min 조건에서 PEMFC 에서 단위전지 cathode 촉매에 적용한 결과 마이크로웨이브 처

리를 거치지 않은 촉매(Pt/ACF/Graphene) 보다 0.6 V에서 5.1배 성능이 향상되었고, 계면저항이 6.5 배 감소하는 결과를 얻었다.

## 후 기

This work was supported by the National Research Foundation of Korea Grant funded by the Korean Government (MEST) (NRF-2009-C1AAA001-2009-0092926)

## 참 고 문 헌

1. H. P. Dhar, "On solid polymer fuel cells", *J. Electroanal. Chem.* Vol 357, 1993, pp. 237-250.
2. A. J. Appleby, "Recent Developments and Application of the Polymer Fuel Cell", *Philos. Trans. R.Soc.London Ser. A.*, Vol. 354, p. 1681.
3. J. P. Sheosmith, R. D. Collins, M. J. Oakley, and D. K. Stevenson, "Status of solid polymer fuel cell system development", *J. Power Sources*, Vol. 129, 1994, p. 49.
4. J. H. Koh, J. A. Seo, S. H. Ahn, X. Zeng, and J. H. Kim, "Preparation of proton conducting anhydrous membranes using poly (vinyl chloride) comblike copolymer", *Membrane Journal*, Vol. 89, 2009, p. 19.
5. W. Grover Coors, "Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane", *Journal of Power Sources*, Vol. 118, 2003, pp. 150-156.
6. H. M. Lee, H. Jeon, W. K. Choi, T. H. Cho, "Electrochemical Energy Storage of Milled Carbon Nanofiber", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy*, 2011, Vol. 22, No. 4, pp. 527-533.
7. W. Z. Li, C. H. Liang, W. J. Zhou, J. S. Qiu, Z. H. Zhou, G. Q. Sun and Q. Xin, "Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells", *J. Phys. Chem. B*, 2003, Vol. 107, pp. 6292-6299.
8. C. Wang, M. Waje, X. Wang, J. M. Tang, R. C. Haddon and Y. S. Yan, "Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon Nanotube Based Electrodes", *Nano Lett.*, 2004, Vol. 4, pp. 345-348.
9. C. A. Bessel, K. Laubernds, N. M. Rodriguez and R. T. K. Baker, "Graphite Nanofibers as an Electrode for Fuel Cell Applications", *J. Phys. Chem. B*, 2001, Vol. 105, pp. 1115-1118.
10. R. Kou, Y. Y. Shao, D. H. Wang, M. H. Engelhard, J. H. Kwak, J. Wang, V. V. Viswanathan, C. M. Wang, Y. H. Lin, Y. Wang, I. A. Aksay, J. Liu, "Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review", *Electrochem. Commun.* 2009, Vol. 22, pp. 1027-1036.
11. S. S. Park, J. K. Rhee, Y. K. Jeon, S. W. Choi, Y. G. Shul, "Preparation of Pt Catalysts Supported on ACF with CNF via Catalytic Growth", *Carbon Lett.*, 2010, Vol. 11, p. 38.
12. Chae, J. S., Ko, K. R., Jung, C. H., Rhee, B. S. and Ryu, S. K., "Fibrous Active Carbon from Pitch-based Hollow Carbon Fiber," *HWAHAK KONGHAK*, 1993, Vol. 31, No. 1, pp. 99-106.
13. K. Ahn, C. Yang, S. Lee, "A Study on Electrochemical Characteristics of MEA with Nafion Ionomer Content in Catalyst Layer for PEMFC", *Trans. Kor. Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 21, 2010, p. 540.
14. I. Mochida, S. M. Zeng, Y. Korai, T. Hino and H. Toshima, "Structure and ... carbon fiber with a skin-core structure carbonized under strain", *J. Mater. Sci.*, 1992, Vol. 27, pp. 1960-1968.
15. E. Fitzer, "Carbon Fibers and Their Composites", *UNFSSTD Springer-Verlag.*, 1984, p. 9.
16. A. H. C. Neto et al., "The Electronic Properties of Graphene," *Rev. Mod. Phys.*, 2009, Vol. 81, No. 1, p. 109-162.
17. K. I. Bolotin et al., "Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene," *Solid State Commun.*, 2008, Vol. 146, pp. 351-355.
18. T. Nakajima, "Surface modification of carbon anodes for secondary lithium battery by fluorina-

- tion”, *J. Fluor. Chem.*, 2007, Vol. 128, p. 277.
19. T. Nakajima, V. Gupta, Y. Ohzawa, M. Koh, R. N. Singh, A. Tressaud, E. Durand, “Electrochemical behavior of plasma-fluorinated graphite for lithium ion batteries”, *J. Power Sources*, 2002, Vol. 104, pp. 108-114.
  20. D. I. Kim, J. G. Lee, Y. K. Kim, S. J. Yoon, “The Characteristics of Coal Gasification using Microwave Plasma”, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy*, 2012, Vol. 23, No. 1, p. 93.
  21. H. M. Kingston and L. B. Jassie, “Introduction to Microwave Sample Preparation Theory and Practice”, American Chemical Society, 1988, Vol. 61, No. 18, p. 1048.
  22. Kap Seung Yang, Young Jo Yoon, Moo Sung Lee, Wan Jin Lee, Jong Ho Kim “Further carbonization of anisotropic and isotropic pitch-based carbons by microwave irradiation”, *Carbon*, 2002, pp. 897-903.
  23. S. Miyauchi and E. Togashi, “The conduction mechanism of polymer-filler particles”, 1985, Vol. 30, No. 7, pp. 2743-2751.
  24. T. J. Imholt, C. A. Dyke, B. Hasslacher, J. M. Perez, D. W. Price, J. A. Roberts, J. B. Scott, A. Wadhawan, Z. Ye, J. M. Tour, “Nanotubes in Microwave Fields: Light Emission, Intense Heat, Outgassing, and Reconstruction” *Chem. Mater.* 2003, Vol. 15, pp. 3969-3970.
  25. S. Y. Jeon, J. S. Lee, G. M. Rios, H. J. Kim, S. Y. Lee, E. A. Cho, T. H. Lim, J. H. Jang, “Effect of ionomer content and relative humidity on polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) performance of membrane-electrode assemblies (MEAs) prepared by decal transfer method”, *Int. J Hydrogen Energy*, 2010, Vol. 35, pp. 9678-9686.
  26. S. Bhatt, B. Gupta, V. K. Sethi, and M. Pandey, “Polymer Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell: A Review”, *Int. J. Curr. Eng. Tech.*, 2012, Vol. 2, No. 1, pp. 219-226.
  27. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, “Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cell Using AC Impedance Spectroscopy”, 1996, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 2, pp. 587-599.