

전기화학적 석출을 통해 ITO 표면에 형성한 덴드라이트 백금 구조의 전기화학적 촉매 활성

최수희 · 최강희 · 김종원*

충북대학교 화학과

(2014년 8월 22일 접수 : 2014년 9월 15일 수정 : 2014년 9월 16일 채택)

Electrocatalytic Activity of Dendritic Platinum Structures Electrodeposited on ITO Electrode Surfaces

Suhee Choi, Kang-hee Choi and Jongwon Kim*

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received August 22, 2014 : Revised September 15, 2014 : Accepted September 16, 2014)

초 록

전기화학적 석출 방법을 이용하여 indium tin oxide 표면에 백금 나노구조를 형성하고 총 석출 전하량을 조절하여 형성되는 나노구조의 변화에 따른 전기화학적 메탄올 산화 반응과 산소 환원 반응에 대한 촉매 활성의 변화를 관찰하였다. 석출 전하량의 변화에 따라 생성되는 백금 나노구조체 표면의 특성을 주사 전자 현미경, 전기화학적 표면적 측정, X-선 회절법, 일산화탄소 벗김 분석을 통해 규명하고 전기화학적 촉매 활성과의 연계성을 조사하였다. 전기화학적 촉매 활성은 형성된 백금 나노구조에 따라 달라지는데, 석출 전하량 0.45 C cm^{-2} 에 해당하는 백금 나노구조에서 가장 우수한 촉매 활성이 관찰되었다. 전하량에 따른 표면적의 변화보다 형성된 구조적 특이성과 결정면이 촉매 활성에 많은 영향을 미쳤다. 세밀한 백금 나노구조의 변화에 따른 전기화학적 촉매 활성 변화에 관한 본 연구결과는 보다 우수한 촉매 시스템을 고안하는 연구에 도움이 될 것이다.

Abstract : We report on the electrocatalytic activities at Pt nanostructure surfaces electrodeposited with different deposition charges on indium tin oxide electrodes for oxygen reduction and methanol oxidation reactions. The surface properties of Pt nanostructures depending on deposition charges were characterized by scanning electron microscopy, electrochemical surface area measurement, X-ray diffraction, and CO stripping analysis, which were correlated to the electrocatalytic activities. Pt nanostructures with deposition charge of 0.03 C exhibited the highest electrocatalytic activity for oxygen reduction and methanol oxidation. The sharp sites of Pt nanostructure and the presence of highly active facet play a key role, whereas the electrochemical surface area does not significantly affect the electrocatalytic activity. The results obtained in this work with regard to the dependence of electrocatalytic activity on the variation of the Pt nanostructures will give insights into the development of advanced electrocatalytic systems.

Keywords : Electrodeposition, Dendritic Pt, Oxygen reduction, Methanol oxidation

*E-mail: jongwonkim@chungbuk.ac.kr

1. 서 론

백금(Pt)은 촉매와 연료전지, 바이오센서 등의 분야에서 다양한 응용가능성을 가지고 있는 금속이다.^{1,3)} 전기화학 반응 중에서 Pt는 연료전지의 중요한 반응인 산소 환원 반응과 메탄올 산화 반응의 촉매로서 많은 연구가 진행되고 있다. 메탄올 산화 반응의 경우 Pt 표면은 높은 촉매 활성을 보이지만, 산화 반응의 부산물인 일산화탄소가 생성되면 Pt 표면이 오염되어 촉매 활성이 감소한다.^{1,4)} 나노구조를 지니는 Pt 표면은 구조체의 모양 및 크기에 따라 메탄올 산화 반응에의 촉매 활성이 벌크 상태의 표면에 비하여 증가하는 것으로 알려져 있다. 또한, 일산화탄소에 의해 촉매 활성이 줄어드는 피독 현상이 Pt 나노구조체에서 완화된다는 보고가 있었다.⁵⁾ 따라서, 촉매 활성을 증가시키고, 일산화탄소 피독 현상을 극복할 수 있는 Pt 나노구조에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

메탄올 산화 반응에 촉매 활성이 높은 Pt 나노구조를 형성하기 위해 용액 기반 합성 방법이 널리 활용되어 왔는데, 나노막대,⁶⁾ 나노텐드라이트⁷⁾ 등의 Pt 나노입자의 합성에 관한 연구가 보고되었다. 용액상 합성을 통해 형성한 나노입자의 전기화학적 촉매 활성을 관찰하기 위해서는 합성된 입자들 전극 표면에 균일하게 올려 주는 과정이 필요하다.⁸⁾ 최근에는 전기화학 석출 방법을 활용하여 전극 표면에 직접 Pt 나노구조를 형성하여 전기화학적 촉매 현상을 관찰하는 연구가 관심을 끌고 있다. 전기화학적 석출을 이용하여 나노다공성 구조와⁹⁾ 나노 꽃 형태의¹⁰⁾ Pt 구조들을 형성하고, 메탄올 산화 반응에서의 촉매 활성을 관찰하는 선행 연구들이 있었다. 대부분의 선행 연구에서 전기화학 석출을 활용하여 형성된 Pt 나노구조는 꽃 모양을 닮은 구조를 띠고 있다.^{5,10-12)} Tiwari 연구팀은 실리콘 표면 위에 정전위 펄스 도금 방법을 이용하여 Pt 나노 꽃 구조를 형성하여 평평한 Pt 보다 메탄올 산화 반응의 촉매 활성이 뛰어난 것을 보여주고 있다.⁵⁾ Jiu-Ju Feng 연구팀에서는 전기화학적 석출 방법을 통하여 꽃 형태의 Pt 나노구조를 형성하여 메탄올 산화 반응에의 촉매 활성을 관찰하였는데, 구형 Pt 나노입자와는 다른 구조적인 특징으로 인해 꽃 형태의 Pt 나노구조의 활성이 우수하다고 설명하였다.¹²⁾ Pt 나노구조체 상의 메탄올 산화반응에 관한 대부분의 선행 연구에서는 꽃 모양을 닮은 특정한 형태의 Pt 나노구조와 구형 나노입자의 활성을 비교 설명하였다. 따라서 Pt 나노구조체의 세밀한 구조 변화에 따라 전기화학적 촉매 활성이 어떻게 달라지는지에 대한 정보는 알려주지 못하고 있다. 본 연구에서는 indium tin oxide (ITO) 유리 기판 위에 전기화학적 석출 방법을

이용하여 Pt 나노구조를 형성하였다. 석출 전하량에 따른 Pt 나노구조의 변화를 관찰하고 형성된 구조의 변화에 따라 전기화학적 메탄올 산화와 산소 환원 과정에의 촉매 활성이 어떤 변화를 보이는지 비교 분석하였다.

2. 실험

모든 용액은 3차 증류수 (Milli-Q, 18.2 MΩ·cm)로 제조하였다. K₂PtCl₄는 Alfa Aesar에서 구입하였으며, 메탄올과 황산은 Merck에서 구입하여 사용하였다. 0.1 M 황산 용액을 지지 전해질로 사용하였다. 질소 가스를 용액에 5분간 불어넣어 산소를 제거 한 후 전기화학 실험을 수행하였다. 산소 환원 반응 실험 시에는 직전에 지지 전해질에 산소 가스를 5분간 불어넣어 주었다. 전기화학 측정은 CHI 400A (CH Instrument)를 사용하였다. 기판으로 사용한 ITO는 코닝 정밀 소재에서 구입하였다. Pt 막대 (지름 2 mm) 전극은 CH Instrument에서 구입하였다. Pt 선과 Ag/AgCl 전극 (3 M NaCl)을 각각 보조 전극과 기준 전극으로 사용하였다. LEO 1530 장방출 주사 전자 현미경 (FE-SEM, Carl Zeiss) 을 사용하여 형성된 나노 구조의 표면을 관찰하였다. X-선 회절분석기는 D8 Discover with GADDS (Bruker AXS) 를 사용하였다.

ITO 전극은 에탄올, 아세톤, 2-프로판올, 증류수의 순서로 총 4단계에 걸쳐 각각 10분씩 세척한 후 내경 2.9 mm 의 오링으로 작업 전극 표면을 국한하였다. 본 논문에서 보고하는 전류 밀도(j)는 측정된 전류를 전극의 기하학적 면적으로 나누어 준 값이다. Pt 막대 전극은 알루미늄 가루를 사용하여 큰 입자 사이즈에서 작은 입자 사이즈(0.05 μm)의 순서로 microcloth (Buehler) 패드에서 연마 후 실험에 사용하였다. Pt 나노구조는 5 mM K₂PtCl₄이 포함된 0.1 M 황산 용액을 이용하여 ITO 전극에 -0.2 V vs. Ag/AgCl (3 M) 의 일정 전위를 가하여 석출하였다. 이 때 석출되는 전하량을 조절하여 다양한 Pt 나노구조를 형성하였다.

3. 결과 및 고찰

전기화학적 석출 과정에서 가해주는 총 전하량의 변화에 따라 ITO 위에 형성된 Pt 나노구조의 표면 구조를 Fig. 1에서 보여주고 있다. 0.076 C cm⁻²의 낮은 전하량에서는 다양한 크기의 Pt 입자들이 낮은 밀도로 ITO에 분포되어 있다. 석출 전하량이 증가함에 따라 형성되는 Pt 나노구조체의 분포가 증가하는 결과를 보이는데, 0.15 C cm⁻² 이후부터는 상대적으로 뾰족한 구조들이 형성된다. 0.30 C cm⁻²의 전하량으로 형성된

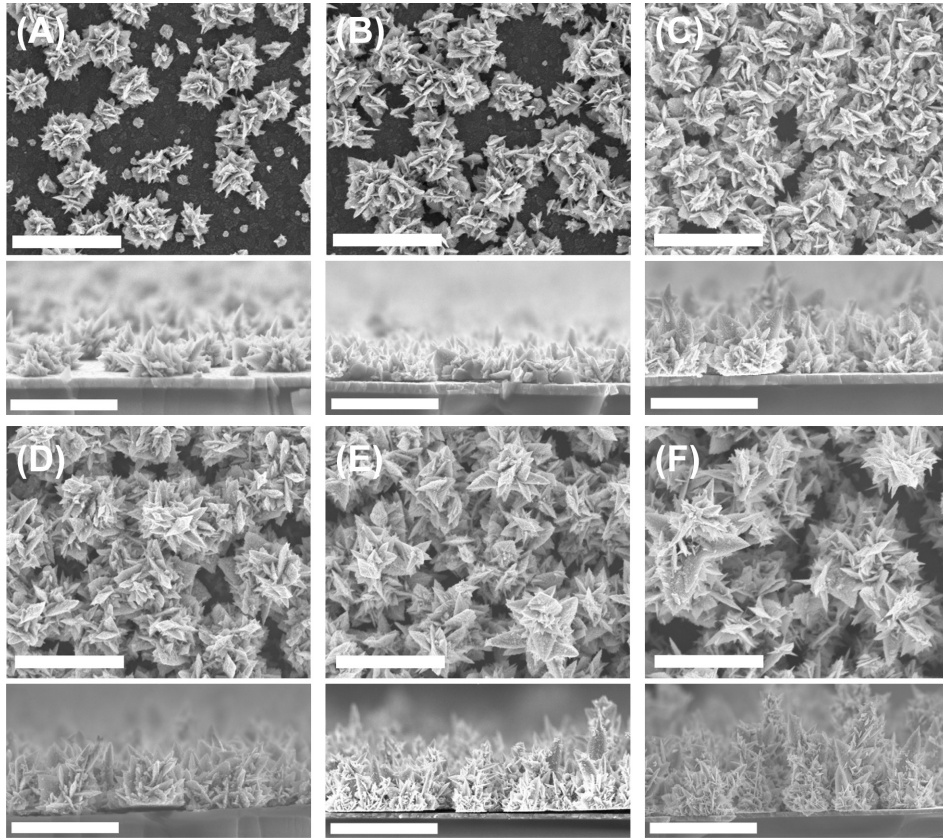


Fig. 1. SEM images of Pt nanostructures electrodeposited from a solution containing 5 mM K_2PtCl_4 and 0.1 M H_2SO_4 at -0.2 V on ITO surfaces. Deposition charges are (A) 0.005 C, (B) 0.01 C, (C) 0.02 C, (D) 0.03 C, (E) 0.04 C, and (F) 0.05 C. Scale bar is 1 μm .

구조에서 관찰할 수 있듯이 초기에 생성된 뾰족한 구조들이 옆으로 자라나면서 ITO 표면을 전체적으로 덮고 있는 구조를 이루고, $0.45 C cm^{-2}$ 의 전하량에서는 Pt 구조들이 서로 붙으며 꽃과 유사한 형태의 구조를 보인다. $0.60 C cm^{-2}$ 이후에는 표면에 뭉친 Pt nano구조의 크기가 증가하며 동시에 수직 방향으로 높이가 증가하는 경향을 보인다. 이러한 경향성은 구조의 단면을 통해 보다 정확히 관찰할 수 있다. 낮은 전하량에서는 노출된 ITO 표면이 단면에서 쉽게 관찰되며 전하량의 증가에 따라 초기에는 Pt nano구조체들이 옆으로 생성되고 표면을 모두 덮은 후에는 수직적으로 자라나게 된다.

전기화학적 석출에 의해 형성된 Pt nano구조의 전기화학적 표면적(electrochemical surface area, ESA)을 측정하기 위한 실험을 수행하였다. Fig. 2(A)는 0.1 M 황산 용액에서 Pt nano구조의 수소 흡착과 탈착, Pt 산화물 층의 형성 및 벗김 영역에 해당하는 순환 전압 전류도(cyclic voltammograms, CV)를 보

여주고 있다. 다양한 Pt nano구조의 ESA는 수소가 흡착되는 전하량을 $210 \mu C/cm^2$ 으로 나누어 주어 계산하였다.¹³⁾ Fig. 2(B)에서는 Pt nano구조의 ESA가 석출 전하량에 따라 변화하는 양상을 보여주고 있다. Pt nano구조의 ESA를 전극의 기하학적 면적으로 나누어 표면적 변화의 비교가 용이하도록 하였다. 석출 전하량의 증가에 따라 $0.45 C cm^{-2}$ 까지는 ESA가 선형적으로 증가하는 경향을 보이는데, $0.60 C cm^{-2}$ 에서 증가 폭이 약간 둔화되고 $0.76 C cm^{-2}$ 의 전하량에서는 더 이상 표면적이 증가하지 않는다. 낮은 전하량의 경우 다양한 사이즈의 Pt 입자들이 낮은 밀도로 존재하여 작은 ESA를 보이는데, 이후 전하량이 증가하면서 형성되는 구조의 밀도가 높아지며 전체 전극 표면을 덮기 때문에 ESA도 선형적으로 증가하게 된다. 그러나 $0.45 C cm^{-2}$ 이후에는 형성되는 구조가 수직적으로 자라게 되어 노출된 Pt의 표면이 더 이상 크게 증가하지 않으므로 ESA의 증가가 둔화되는 것으로 추측이 된다.

Fig. 3(A)은 총 석출 전하량의 변화에 따라 ITO 위

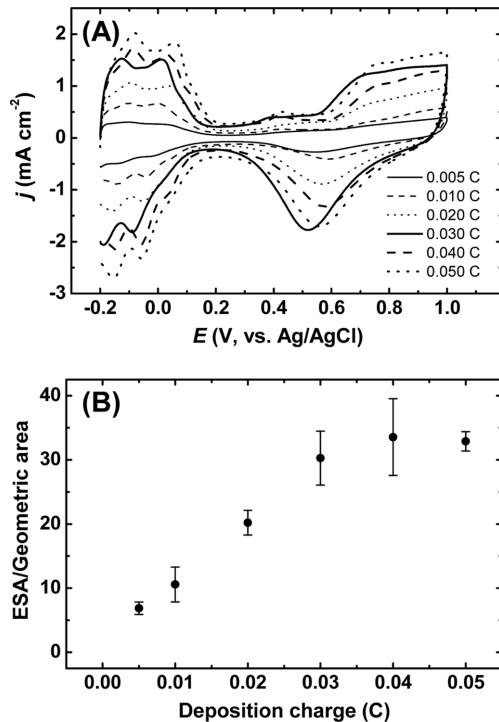


Fig. 2. (A) Cyclic voltammograms of Pt nanostructure electrode in 0.1 M H_2SO_4 . Scan rate = 50 mV/s (B) Dependence of ESA/Geometric area of Pt nanostructures on the deposition charges.

에 형성된 Pt 나노구조의 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 결과를 보이고 있다. 39.8° , 46.5° , 67.6° 와 81.5° 의 XRD 봉우리를 통해서 (111), (200), (220), (311) 결정면이 Pt 나노구조에 존재함을 확인할 수 있다.^{11,14} 0.15 C cm^{-2} 이하의 낮은 석출 전하량에서는 Pt 결정면 봉우리 세기가 매우 약하거나 관찰되지 않지만 전하량이 증가할수록 Pt 결정면 봉우리 세기가 증가하는 경향성을 보인다. 낮은 전하량에서는 ITO 표면에 석출되어 형성된 Pt 나노구조의 양이 적기 때문에 낮은 봉우리 세기를 보이지만 점차 전하량의 증가와 함께 Pt의 양이 증가하여 XRD 봉우리 세기가 증가하게 된다. 총 전하량의 증가에 따른 Pt 나노구조에 존재하는 결정면 봉우리의 세기 변화를 Fig. 3(B)에 비교하였는데, (111)와 (110) 결정면은 전하량의 증가와 함께 선형적으로 봉우리 세기가 증가하는 경향성을 보인다. 반면, (100), (311) 결정면은 특정 전하량 0.45 C cm^{-2} 까지는 선형적으로 증가하지만 이후에는 전하량의 증가가 봉우리 세기의 증가로 이어지지 못한다.

다양한 전하량으로 형성된 Pt 나노구조 표면의 전기화학적 메탄올 산화 반응 거동을 0.1 M 황산 조건에서 관찰하여 Fig. 4(A)에서 보이고 있는데, 전기화

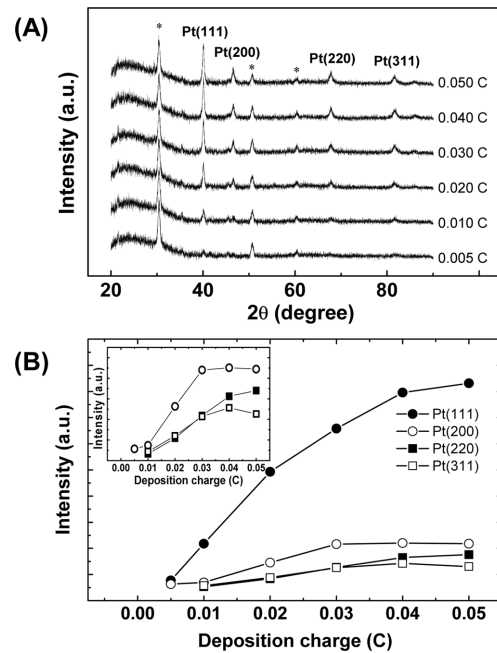


Fig. 3. (A) XRD spectrum of Pt nanostructures fabricated at the different deposition charges. (B) Dependence of XRD intensities measured from (A). The asterisk represents the XRD patterns of the ITO.

학적 메탄올 산화 반응 거동은 꽃 모양과 다공성의 Pt 나노구조를 이용한 선행연구 결과와 유사한 양상을 보이고 있다. 0.45 C cm^{-2} 의 Pt 나노구조에서의 메탄올 산화 반응은 선행 연구에 비해 봉우리의 전위는 양의 전위 영역에서 나타났으며 봉우리 전류 역시 선행 연구보다 크게 나타나 본 연구의 Pt 나노구조체의 촉매 활성이 뛰어난 것을 확인하였다.^{5,9} 전하량의 증가에 따라 메탄올 산화 반응의 봉우리 전위에는 큰 변화가 없지만, 산화 봉우리 전류는 증가하는 경향을 보인다. 전하량의 변화에 따른 메탄올 산화 반응의 촉매 활성 경향성을 비교하기 용이하도록 산화 봉우리 전류의 크기와 석출 전하량과의 관계를 Fig. 4(B)에 도시하였다. 0.45 C cm^{-2} 까지는 ESA와 산화 전류의 크기가 직선적으로 증가하는 경향을 보인다. 하지만, 0.45 C cm^{-2} 이상으로 전하량이 커지게 되면 표면적의 증가가 메탄올 산화 봉우리 전류의 증가로 연결되지 못한다. 0.45 C cm^{-2} 전하량까지는 뾰족한 구조가 형성되며 동시에 ESA가 증가하기 때문에 산화 전류가 증가하는 결과를 보이지만, 일정 전하량 이후에는 표면에 노출되어있는 뾰족한 구조가 증가하지 않기 때문에 산화 전류가 증가하지 않고 일정한 것처럼 관찰된다.

앞서 설명한 구조적인 특성에 의한 촉매 활성을 좀 더 정확하게 해석하기 위해 Fig. 2에서 얻어진 ESA를

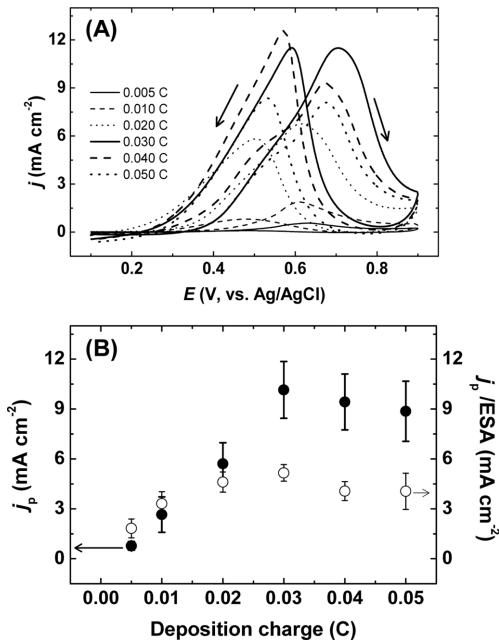


Fig. 4. (A) Cyclic voltammograms of Pt nanostructure surfaces in 0.1 M H_2SO_4 solution containing 0.1 M Methanol. Scan rate = 50 mV/s. (B) Anodic peak current (solid circle) and normalized current (open circle) at Pt nanostructure electrodes as a function of the deposition charges.

이용하여 전기화학적 단위 면적당 산화 전류를 Fig. 4(B)에 함께 나타내었다. 전체적인 그래프의 양상은 Fig. 4(B)에 나타난 두 개의 추세가 유사하게 나타나는데, 석출 전하량이 0.30 C cm^{-2} 에서 0.45 C cm^{-2} 으로 증가할 때 전기화학적 단위면적당 산화 전류를 비교해보면 단순히 봉우리 전류를 비교했을 때보다 적은 차이를 보인다. 0.30 C cm^{-2} 와 0.45 C cm^{-2} 로 형성된 Pt 나노구조의 경우 형성된 구조가 전극 표면을 모두 덮고 있다는 구조적 유사성을 가지고 있기 때문에 형성된 구조에 따른 메탄올 산화 반응에의 촉매 활성이 큰 차이를 보이지 않는 것으로 추측할 수 있다.

0.45 C cm^{-2} 의 석출전하량으로 형성된 Pt 나노구조의 촉매 활성이 가장 크게 나타나는 것은 다음과 같은 이유로 해석할 수 있다. 본 연구에서 형성한 구조와 유사한 구조를 지니는 Pt 전극에서의 메탄올 산화 반응의 촉매 활성에 관한 선행 연구들에서 뾰족하게 형성된 Pt 구조의 특이성으로 인해 촉매 활성이 높게 나타난다고 설명하고 있다.^{12,15)} 또한, 메탄올 산화 반응과 Pt 결정면과의 관계에 대한 선행 연구도 발표되었는데,¹⁶⁾ Pt의 결정면에 따른 메탄올 산화 반응의 촉매 활성을 비교해 보면 산화 봉우리의 경우 (110)에서

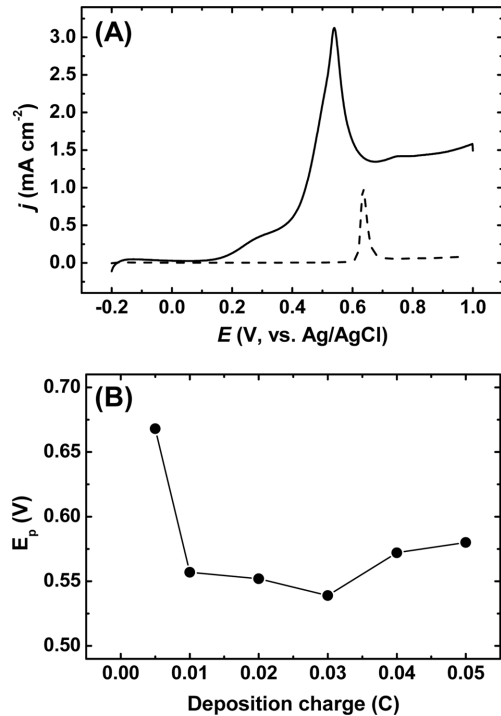


Fig. 5. (A) Cyclic voltammograms of CO stripping on Pt nanostructure (0.03 C, solid line) and bare Pt (dash line) in 0.1 M H_2SO_4 . Scan rate = 50 mV/s. (B) Dependence of anodic peak potential as a function of the deposition charge.

가장 음의 전위 영역에서 관찰되며, 산화 봉우리 전류 크기는 (100)에서 가장 크게 나타나 촉매 활성이 뛰어나다고 보고하였다. 이러한 선행 연구를 바탕으로 Pt 나노구조의 메탄올 산화 반응에의 촉매 활성이 큰 원인은 표면에 형성된 뾰족하게 형성된 구조로 인한 촉매 활성과 XRD를 통해 관찰한 (110)와 (100) 결정면의 존재로 인한 것으로 해석할 수 있다.

메탄올 산화 반응에 있어 Pt 촉매 활성에 영향을 미치는 일산화탄소 벗겨짐에 대한 실험을 수행하였다. 0.45 C cm^{-2} 의 전하량으로 형성한 Pt 나노구조와 평평한 Pt에서의 일산화탄소 벗겨짐 실험 결과를 Fig. 5(A)에서 비교하고 있다. 0.45 C cm^{-2} 의 나노구조에서의 일산화탄소 벗겨짐 봉우리 전위는 평평한 Pt 전극에서보다 약 100 mV 음의 전위 영역에서 나타난다. 평평한 Pt 전극보다 음의 전위 영역에서 나타나는 결과를 통해서 0.45 C cm^{-2} 의 나노구조가 일산화탄소 벗겨짐이 잘 일어나는 구조임을 확인할 수 있다.^{7,17)} Pt 나노구조 형성 시 가해진 석출 전하량의 변화에 따른 일산화탄소 벗겨짐 봉우리 전위의 변화를 Fig. 5(B)에서 보여준다. Pt 나노구조가 전극 표면에 전체

적으로 형성되어야 크게 나타났던 메탄올 산화 반응에의 촉매 활성과는 다르게, 전체 표면을 덮지 않은 0.15 C cm^{-2} 의 전하량으로 형성된 Pt 나노구조에서의 벗겨짐 봉우리 전위가 크게 음의 영역으로 이동한 것을 관찰할 수 있다. 이후 전하량의 증가에 따른 봉우리 전위의 변화를 비교해보면 Pt 나노구조 중 Fig. 5(A)에서 보여주었던 0.45 C cm^{-2} 의 나노구조에서 가장 음의 전위 영역에서 나타난다. 이러한 결과로부터 메탄올 산화 반응의 촉매 활성이(Fig. 4) 0.45 C cm^{-2} 의 전하량으로 형성된 Pt 나노구조에서 가장 높게 나타나는 이유를 추정해 볼 수 있다.

메탄올 산화 반응과 함께 많은 연구가 진행되고 있는 산소 환원 반응에 대해서도 Pt 나노구조의 촉매 활성에 대한 실험을 수행하여 Fig. 6에 도시하였다. 여러 크기의 Pt 입자가 적은 밀도로 형성되었던 낮은 전하량 0.076 C cm^{-2} 으로 형성된 Pt 나노구조의 경우(Fig. 1(A)) 평평한 Pt와 유사한 전위에서 산소 환원 봉우리가 나타난다. 뾰족한 구조가 두드러지기 시작하는 0.15 C cm^{-2} 부터 전하량이 증가할수록 봉우리 전위가 양의 영역으로 이동하는 경향성을 Fig. 6(A)에서 관찰할 수 있다. 하지만, 0.60 C cm^{-2} 이상의 전하량으

로 형성된 나노구조는 미세하지만 봉우리 전위가 음의 영역으로 이동하는 결과를 보였다.

석출 전하량 조절을 통한 Pt 나노구조의 변화에 따른 산소 환원 봉우리 전위의 이동을 자세히 관찰하기 위해 전하량의 증가에 따른 산소 환원 봉우리 전위의 변화를 Fig. 6(B)에 도시하였다. 뾰족한 구조들이 옆으로 자라나는 양상을 보였던 0.30 C cm^{-2} 까지는 봉우리 전위의 이동이 미세하지만, 나노구조들이 뭉쳐 꽃 형태의 구조를 보였던 0.45 C cm^{-2} 에서는 봉우리 전위의 이동이 크게 관찰되어 가장 양의 전위 영역에서 산소 환원 봉우리가 나타난다. 그리고 0.45 C cm^{-2} 를 기점으로 전하량의 증가가 환원 봉우리 전위의 이동에 더 이상 기여하지 못한다. Fig. 3(B)에서 보여준 석출 전하량에 따른 Pt 나노구조체 상의 (100) 결정면의 변화 추세와 산소 환원 반응에의 촉매 활성의 경향성이 유사함을 Fig. 6(B)에서 확인할 수 있다. Pt 결정면에 따른 산소 환원 반응에서 촉매 활성은 $\text{Pt}(111) < \text{Pt}(110) = \text{Pt}(100)$ 의 순서로 증가함이 선행 연구를 통해 알려져 있다.¹⁸⁾ 따라서 0.45 C cm^{-2} 의 전하량으로 형성한 Pt 나노구조의 경우 촉매 활성이 뛰어난 (100) 결정면에 해당하는 XRD 봉우리 세기가 최대로 측정이 되기 때문에 산소 환원 반응에의 촉매 활성이 가장 뛰어난 결과를 보이는 것으로 추측할 수 있다.

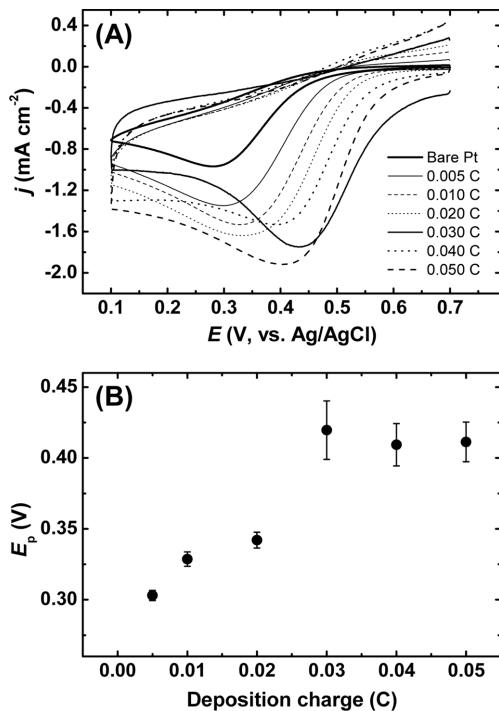


Fig. 6. (A) Cyclic voltammograms obtained on Pt nanostructures and bare Pt surfaces in O_2 -saturated $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Scan rate = 50 mV/s . (B) Dependence of cathodic peak potentials on deposition charges.

4. 결 론

본 연구에서는 전기화학적 석출 방법을 통하여 ITO 표면에 형성한 Pt 나노구조체에 대하여 석출 전하량의 조절에 따라 형성되는 Pt 나노구조의 변화에 따른 메탄올 산화 반응과 산소 환원 반응의 전기화학적 촉매 활성을 관찰하였다. Pt 나노구조의 촉매 활성은 뾰족한 구조가 잘 정의되는 석출 전하량 0.45 C cm^{-2} 의 경우에 최대 측정되었다. 이 경우 형성된 나노구조에 의한 효과 및 촉매 활성이 높은 Pt 결정면에 의한 효과가 가장 크게 구현되는 것으로 판단된다. 형성된 Pt 나노구조에 따른 표면적의 변화는 촉매 활성에 있어 일정 전하량 이상에서는 크게 기여하지 않았다. Pt 나노구조의 촉매 활성은 형성된 구조의 구조적 특성과 표면 특성에 따라 달라지는 것을 감안할 때, 본 연구를 통해 얻어진 세밀한 Pt 구조변화에 따른 전기화학적 촉매 활성 변화에 관한 내용은 보다 우수한 촉매 시스템을 고안하는 연구에 도움이 될 것이다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음

참고문헌

1. A. C. Chen and P. Holt-Hindle, 'Platinum-based nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications' *Chem. Rev.*, **110**, 3767 (2010).
2. W. Ye, J. Liu, Q. Liu, F. Zhou, and W. Liu, 'Surfactant-free and controllable synthesis of hierarchical platinum nanostructures and their comparative studies in electrocatalysis, surface-enhanced raman scattering and surface wettability' *Electrochim. Acta*, **55**, 8649 (2010).
3. J. H. Shim, Y. S. Kim, M. Kang, C. Lee, and Y. Lee, 'Electrocatalytic activity of nanoporous Pd and Pt: Effect of structural features' *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 3974 (2012).
4. Y. Hu, H. Zhang, P. Wu, H. Zhang, B. Zhou, and C. Cai, 'Bimetallic Pt-Au nanocatalysts electrochemically deposited on graphene and their electrocatalytic characteristics towards oxygen reduction and methanol oxidation' *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 4083 (2011).
5. J. N. Tiwari, F.-M. Pan, and K.-L. Lin, 'Facile approach to the synthesis of 3d platinum nanoflowers and their electrochemical characteristics' *New J. Chem.*, **33**, 1482 (2009).
6. Y. Li, T. Bian, J. Du, Y. Xiong, F. Zhan, H. Zhang, and D. Yang, 'Facile synthesis of high-quality Pt nanostructures with a controlled aspect ratio for methanol electro-oxidation' *CrystEngComm*, (2014).
7. Y. Ye, J. Joo, B. Lim, and J. Lee, 'Simple synthesis of platinum dendritic aggregates supported on conductive tungsten oxide nanowires as high-performance methanol oxidation electrocatalysts' *Chem. Eur. J.*, **18**, 2797 (2012).
8. S. E. F. Kleijn, S. C. S. Lai, M. T. M. Koper, and P. R. Unwin, 'Electrochemistry of nanoparticles' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 3558 (2014).
9. X. Peng, K. Koczur, S. Nigro, and A. Chen, 'Fabrication and electrochemical properties of novel nanoporous platinum network electrodes' *Chem. Commun.*, 2872 (2004).
10. H. Zhang, W. Zhou, Y. Du, P. Yang, and C. Wang, 'One-step electrodeposition of platinum nanoflowers and their high efficient catalytic activity for methanol electro-oxidation' *Electrochem. Commun.*, **12**, 882 (2010).
11. Y. B. He, G. R. Li, Z. L. Wang, Y. N. Ou, and Y. X. Tong, 'Pt nanorods aggregates with enhanced electrocatalytic activity toward methanol oxidation' *J. Phys. Chem. C*, **114**, 19175 (2010).
12. M. Zhang, J.-J. Lv, F.-F. Li, N. Bao, A.-J. Wang, J.-J. Feng, and D.-L. Zhou, 'Urea assisted electrochemical synthesis of flower-like platinum arrays with high electrocatalytic activity' *Electrochim. Acta*, **123**, 227 (2014).
13. S. TRASATTI and O. A. PETRII, 'Real surface-area measurements in electrochemistry' *Pure Appl. Chem.*, **63**, 711 (1991).
14. J. Liu, X. Wang, Z. Lin, Y. Cao, Z. Zheng, Z. Zeng, and Z. Hu, 'Shape-controllable pulse electrodeposition of ultrafine platinum nanodendrites for methanol catalytic combustion and the investigation of their local electric field intensification by electrostatic force microscope and finite element method' *Electrochim. Acta*, **136**, 66 (2014).
15. J. Liu, C. Zhong, X. Du, Y. Wu, P. Xu, J. Liu, and W. Hu, 'Pulsed electrodeposition of Pt particles on indium tin oxide substrates and their electrocatalytic properties for methanol oxidation' *Electrochim. Acta*, **100**, 164 (2013).
16. E. Herrero, K. Franaszczuk, and A. Wieckowski, 'Electrochemistry of methanol at low index crystal planes of platinum: An integrated voltammetric and chronoamperometric study' *J. Phys. Chem.*, **98**, 5074 (1994).
17. J. W. Hong, D. Kim, Y. W. Lee, M. Kim, S. W. Kang, and S. W. Han, 'Atomic-distribution-dependent electrocatalytic activity of Au-Pd bimetallic nanocrystals' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 8876 (2011).
18. M. Shao, 'Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions' *J. Power Sources*, **196**, 2433 (2011).