

NaOH 활성화된 탄소나노섬유의 직접 메탄올 연료전지용 연료극 촉매의 담지체로서의 특성 고찰

신정희* · 임성엽***† · 김상경* · 백동현* · 이병록* · 정두환***

*한국에너지기술연구원 연료전지연구단
305-343 대전 유성구 가정로 102
**과학기술연합대학원대학교 신에너지기술
305-333 대전광역시 유성구 가정로 217
(2011년 1월 31일 접수, 2011년 2월 25일 채택)

Characteristics of NaOH-Activated Carbon Nanofiber as a Support of the Anode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cell

Jung-Hee Shin*, Seongyop Lim***†, Sang-Kyung Kim*, Dong-Hyun Peck*, Bung-Rok Lee* and Doo-Hwan Jung***

*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research(KIER), 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
**Advanced Energy Technology, University of Science and Technology(UST), 113 Gajeongro, Yuseong-gu, Daejeon 305-333, Korea
(Received 31 January 2011; accepted 25 February 2011)

요 약

NaOH 활성화법을 이용하여 다공성 탄소나노섬유(carbon nanofibers; 이하 CNF)를 온도 범위 700~900 °C에서 합성하였고, 상기 제조된 다공성 CNF를 담지체로 하여 직접메탄올 연료전지의 연료극용 촉매를 제조하고 평가하였다. NaOH 활성화에 의한 CNF 표면 특성의 변화를 비표면적 및 기공 크기 분포 자료를 통하여 조사하였고, 형상 및 구조의 변화를 전자현미경을 통하여 관찰하였다. 활성화 CNF에 담지된 촉매의 활성을 메탄올 산화 특성 및 단위전지를 통하여 평가하였다. 본 활성화 방법에 의한 기공의 형성과 이에 담지된 촉매의 활성과의 관계에 대한 고찰을 하였다.

Abstract – Porous carbon nanofibers(CNF) were synthesized via NaOH activation at 700~900 °C, and the porous CNF-supported PtRu catalysts were evaluated for the anode in direct methanol fuel cells. The change of surface characteristics by NaOH activation was examined by analyses of the specific surface area and pore size distribution. The morphological and structural modification was investigated under scanning electron microscopy. The activity of catalysts supported on porous CNFs was examined by cyclic voltammograms and single cell tests. The pore formation on CNF by the NaOH activation was discussed, concerning the catalyst activity, when they were applied as catalyst supports.

Key words: NaOH Activation, Carbon Nanofibers, Porous Structure, Catalyst Support, Direct Methanol Fuel Cell

1. 서 론

연료전지에서와 같이 전기화학적 촉매반응의 경우, 비표면적이 크고 전기전도성이 우수하며 내화학적 특성이 좋은 탄소재료가 촉매의 담지체로서 적합하다. 연료전지의 전극에는 Vulcan-XC72, Ketjen Black 등의 도전성 카본블랙이 일반적으로 사용되고 있다[1]. 한편, 메조기공 탄소, 카본나노튜브, 카본나노파이버, 나노코일 등의 독특한 나노미터 크기의 탄소재료를 적용하여 촉매 성능의 향상을 모색한 사례들도 보고되었다[2-8].

탄소담지체의 비표면적, 기공 구조 및 표면 특성은 촉매의 효과

적인 분산에 의해 활성 반응 면적을 증대시킴으로써 단위 중량당 촉매의 활성을 극대화할 수 있다. 비표면적이 넓은 다공성 탄소재료를 얻기 위해서 다양한 활성화법(activation)이 시도되어 왔다[9,10]. 수증기, 이산화탄소, 산소와 같은 산화성 기체 또는 KOH, NaOH, ZnCl₂와 같은 화합물을 이용한 열처리에 의해서 탄소재의 표면에 세공을 도입하여 비표면적을 증대시킨다[9-14]. 특히, KOH 등의 알칼리화합물을 이용하면, 2,000 m²/g을 넘는 초고비표면적 탄소재의 합성이 가능하다[13]. 이러한 탄소재의 활성화 방법은 선택적 흡착재, 전기이중층 캐파시터의 전극재 등을 개발하는데 효과적인 방법으로 활용되어 왔다[11-13].

본 연구실에서는 헤링본형(herringbone, 흑연적층면이 섬유축에 대하여 대칭적으로 각을 이루고 있는 구조)의 탄소나노섬유(Carbon nanofiber; 이하 CNF)를 KOH 활성화로 다량의 기공 형성과 함께

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sylim@kier.re.kr

‡ 이 논문은 KAIST 입선기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

비표면적을 향상시킨 후, DMFC 연료극의 촉매 담지체로 적용한 연구를 보고한 바 있다[15]. KOH 활성화에 의해 마이크로 기공(2 nm 이하) 및 메조 기공(2~50 nm)이 함께 증대되어 비표면적이 5~6배 가량 증가하였다[11-15]. 비표면적 증가에 따라 촉매 활성 및 단위 전지의 성능이 향상되었지만, 일정 수준 이상의 비표면적에서는 성능 향상에 한계가 있음을 확인하였다. CNF에 대한 KOH 활성화의 연구 사례를 보면[11], 급격하게 비표면적이 증가하는 시점에서 CNF의 구조가 완전히 붕괴되는 것과 같이, 지나친 활성화에 의해 탄소재료 구조의 심각한 파괴가 결국 촉매 성능 저하로 이어질 수 있으며, 촉매의 장시간 내구성 측면에서도 악영향을 미칠 것으로 판단된다.

알칼리 활성화를 전기이중층 캐퍼시터의 전극재 개발에 도입한 경우, KOH 활성화가 비표면적 향상의 측면에서는 NaOH에 비하여 탁월한 반면, 전기화학적 특성은 NaOH 활성화에 의해서 제조된 탄소전극재가 비표면적은 작고, 단위 중량당 축전용량은 KOH 활성화 샘플과 유사하지만, 단위 체적당 축전용량이 월등히 우수하다고 보고되었다[16-18]. 이러한 결과는 비표면적으로 단순히 증대시키는 것이 아니라 전기화학적으로 유효한 표면적을 만들어 내는 것이 중요함을 시사한다.

본 연구에서는 NaOH를 화학적 활성화제로 사용하여 표면을 개질한 CNF를 연료전지 연료극 촉매담체로 적용하였다. 활성화에 따른 탄소구조, 비표면적 및 세공분포의 변화를 관찰하고, CNF의 구조 및 표면 특성에 따른 촉매 활성 및 연료전지 성능의 증감을 조사하였다.

2. 실험방법

2-1. CNF의 NaOH 활성화

본 연구에 사용된 CNF는 NiCu계 촉매를 이용하여 에틸렌(C_2H_4)을 탄소원으로 하여 600 °C에서 합성한 것으로 합성법 및 물성은 문헌에 상세히 나타나있다[11]. 활성화 공정 전에, CNF 성장에 이용된 NiCu 촉매는 10% 염산 수용액으로 처리한 후, 증류수로 세척하고 건조하였다.

CNF의 NaOH 활성화 공정도는 Fig. 1에 개략적으로 나타내었다. 수직형 스테인레스 튜브를 반응기로 하여 전기로에 장착하였다. CNF와 NaOH는 니켈 도가니에 질량비 1:3으로 혼합하고 증류수를 첨가하여 2 시간 동안 초음파 처리하였다. 물을 완전히 증발시킨 후, 스테인레스 튜브에 Ni 도가니를 장착하였다. 아르곤(Ar) 기체로 반

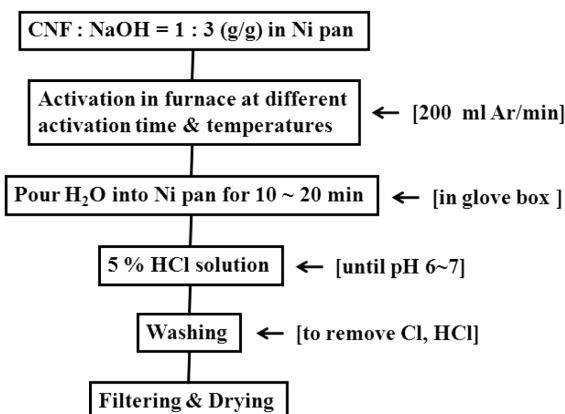


Fig. 1. Scheme of NaOH activation.

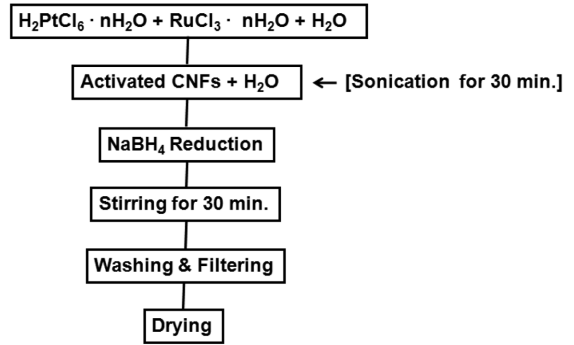


Fig. 2. Scheme of preparation of CNF-supported PtRu catalysts.

응기 내부의 공기를 충분히 치환한 후, 반응기의 온도를 5 °C/min으로 올려주면서 활성 온도와 시간을 조정하여 실험하였다. NaOH 활성화 공정을 통해 알칼리 금속 및 알칼리 화합물 등이 생성되고 이들이 외부로 방출되지 않도록 활성탄소섬유로 반응기 내부를 채워주고 실험을 수행하였다. 반응이 끝나고 냉각시킨 후, 밀봉상태로 질소가 충전된 글로브 박스 안에서 스테인레스 튜브를 개봉하여 Ni 도가니를 꺼내고 도가니 안에 증류수를 부은 후 10~20 분가량 두었다. 활성이 끝난 후의 생성물은 가아염기성이기 때문에 5% 염산용액을 부어 생성물이 중성이 되도록 적정하였다. 적정이 끝나면 Cl, HCl을 제거하기 위하여 증류수로 3회 세척한 후 여과 및 건조시켰다.

2-2. 활성화 CNF를 촉매 담지체로 한 80 wt.% Pt-Ru/CNF 촉매 제조

연료전지 연료극 촉매 제조 공정은 Fig. 2에 나타내었다. 촉매 전구체로는 $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ (Aldrich)와 $RuCl_3 \cdot nH_2O$ (Aldrich)를 사용하였고, 촉매 전구체의 원자비가 1:1이 되도록 칭량하였다. 또한, 금속 대 탄소의 비율을 질량비 80:20으로 조절하였다. 본 실험에서는 $NaBH_4$ 를 환원제로 하여 함침법(impregnation)을 촉매 합성에 이용하였다. 촉매 합성이 끝난 후, 여과하고, soxhlet 장치로 3시간 동안 세척하여 불순물을 완전히 제거하였다. 80 °C에서 열풍식 건조오븐에서 건조시킨 후, 적절히 분쇄한 분말을 촉매로 사용하였다.

2-3. 활성화된 CNF의 분석

제조된 활성화 CNF의 비표면적과 세공구조 및 등온 흡착곡선은 비표면적 측정장치인 ASAP 2400(Micromeritics Co., U.S.A)을 사용하여 77 K에서 질소의 등온 흡착곡선을 측정하여 계산하였다. 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 식으로 구하였고, 세공분포는 탈착곡선으로부터 BJH(Barrett-Johner-Halenda) 법을 이용하여 계산하였다. CNF의 활성화 전, 후의 전체적인 구조 변화를 관찰하기 위해 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscope : SEM, S4700, Hitachi Co., Japan)을 사용하였다.

2-4. 활성화 CNF를 촉매 담지체로 한 촉매 분석

Pt-Ru/CNF의 Pt, Ru의 결정구조를 확인하기 위해 XRD(Rigaku Co., RINT2000)를 사용하여 분석하였고, 촉매 입자의 크기는 Scherrer 식으로 계산하였다. 시료의 상태는 촉매 분말 상태로 측정하였으며, 측정된 2θ의 범위는 20°~100°로 하였다. 활성화 CNF를 담지체로한 80 wt.% Pt-Ru/CNF 촉매의 메탄올 산화 반응 특성은 반전지 측정장치(Half Cell Kit)를 이용하여 순환 전압-전류 측정법

(CV)으로 분석하였다. CV 측정은 30 °C의 온도에서 1 M CH₃OH와 0.5 M H₂SO₄의 혼합용액을 전해질로 사용하였으며, Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하였다. 그리고 scan 속도는 0.8 mV로 하였다.

2-5. 단위전지 성능 평가(Single cell test)

연료극은 본 연구를 통하여 상기 방법으로 제조된 촉매를 이용하고, 공기극은 JM의 Pt black(Jahnson Matthey, UK)을 이용하였다. 연료극 및 공기극 Pt 함량은 4 mg/cm² 및 5 mg/cm²으로 하였다. 기체확산층으로 연료극에 Toray-H060, 공기극에 SGL-BC를 이용하고, 전해질막은 Nafion 115를 사용하였다. 성능평가를 위해 사용된 연료는 연료극 연료로 2 M의 CH₃OH을 사용하였고, 공기극 연료로는 산소를 사용하였다. 단위전지를 조립한 후에는 MEA의 활성화를 위하여 연료극에 0.2 cc/min 유량의 CH₃OH을 12시간 이상 흘려보냈다. 단위전지 성능은 전자부하(WonATech co.)를 이용하여 전류를 단계별로 증가시키고 운전온도를 변화시키면서 얻어진 전류-전압 및 전력 밀도를 이용하여 분석하였다. 연료극 및 공기극의 유량 조절은 MFC(Bronkhorst. Co.)를 사용하여 CH₃OH은 2 cc/min으로, 공기는 350 cc/min으로 유량을 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 활성화에 따른 CNF의 표면 특성 변화

Fig. 3에 CNF 샘플(pristine으로 표기)과 활성화한 CNF(Activated CNF; 이하 ACNF)의 질소 등온흡탈착 곡선과 그에 상응하는 기공 크기 분포 곡선을 나타내었다. 각 ACNF 샘플명의 괄호 안의 표기는 활성화 온도와 시간을 각각 나타낸다(예: '700-1'은 700 °C에서 1시간 활성화함을 의미함). Fig. 3a는 활성화 시간을 1시간으로 고정하였을 때 활성화 온도에 따른 비표면적 증대 효과를 나타내고 있다. 종전 탄소재료의 알칼리 활성화의 결과를 참고하면[11], 700~900 °C에서 활성화한 재료가 비표면적 및 목적 물성이 우수한 편이기 때문에, 해당 온도 영역에서 100 °C 단위로 온도 영향을 조사하였다. Pristine 샘플과 비교하면, 활성화에 의해서 질소 흡착량이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 상대압력 0.1 이하의 마이크로기공 영역을 보면, 큰 폭은 아니지만 활성화 샘플이 pristine에 비하여 다소 증가한 한편, 상대압력 0.2~0.8 영역에서 흡착등온 곡선의 기울기가 다소 증가하였고, 0.5 내지 0.6 이상에서 흡착곡선과 탈착곡선의 히스테리시스(hysteresis)가 나타난 것으로 미루어 메조기공 영역의 기공이 발달되었음을 알 수 있다. Table 1에 비표면적, 총기공 체적 및 마이크로기공 체적을 나타내었다. 비표면적은 각 온도별 활성화에 의해서 1.5배 내지 2배 정도 증가하였음을 확인하였다. 활성화 온도 700 및 800 °C 샘플은 비표면적은 유사하지만, 기공체적은 ACNF(800-1) 샘플이 명확히 더 큰 것을 알 수 있다. 한편, ACNF(900-1)은 낮은 온도에서 활성화한 샘플에 비하여 비표면적 증대는 적은 편이지만, 기공 체적은 가장 큰 값을 보이고 있다. 마이크로기공의 경우, 기공체적이 pristine에 비하여 다소 증가함을 알 수 있지만, 총 기공 체적에 대한 비중은 상당히 낮은 것을 알 수 있다. 이러한 결과로 미루어 보면, 검토된 온도 영역에서 활성화 온도가 증가할수록 비교적 더 큰 기공이 형성되는 것으로 보이며, 기공체적은 온도 증가에 따라서 증가하는 반면, 비표면적은 오히려 작아지는 것으로 설명할 수 있다.

Fig. 3b에 탈착곡선으로부터 BJH법을 적용하여 환산한 기공크기

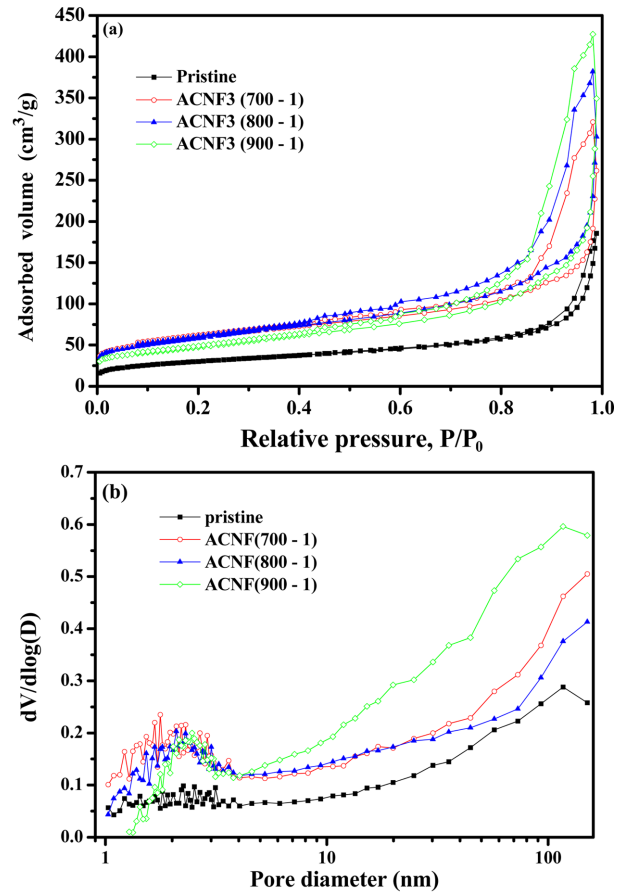


Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of the CNF samples before and after NaOH activation.

Table 1. The surface properties of pristine CNFs and the CNF activated at temperatures of 700-900 °C for 1 hour; specific surface area (SA), total pore volume (V_t), and micropore volume (V_{mi})

| Samples | SA (m ² /g) | V_t (cm ³ /g) | V_{mi} (cm ³ /g) |
|-------------|------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Pristine | 108 | 0.287 | 0.005 |
| ACNF(700-1) | 212 | 0.496 | 0.017 |
| ACNF(800-1) | 207 | 0.591 | 0.009 |
| ACNF(900-1) | 169 | 0.661 | 0.005 |

분포를 나타내었다. Fig. 3a와 비표면적, 기공체적의 결과 분석과 유사한 경향을 나타냄을 확인할 수 있다. 700 °C의 활성화에 의해서 기공크기 전 영역이 pristine에 비하여 증가하였음을 알 수 있고, 특히 1~4 nm 영역과 수십 나노미터 이상의 큰 기공이 증가하였음을 알 수 있다. 활성화 온도의 증가에 따라서 1~2 nm 영역의 기공 분포가 줄어들고, 그 대신에 10 nm 이상의 영역이 증가함을 알 수 있다. 특히, 900 °C의 활성화 샘플의 경우, 수십 나노미터 영역의 기공 분포가 크게 증가하였음을 알 수 있다.

3-2. 활성화에 따른 CNF의 구조 변화

Fig. 4는 활성화 전후의 CNF의 전자현미경(SEM) 사진을 나타내었다. 활성화 온도의 증가에 따라서 CNF 표면이 점점 거칠어지는 것을 확인할 수 있다. 700 °C에서 활성화한 샘플의 경우, SEM 사진 상으로는 거의 유사한 형상을 보이는 반면, 800 °C 활성화 샘플은 표면에 기공이 형성된 것을 확인할 수 있을 만큼 CNF 표면이 상당

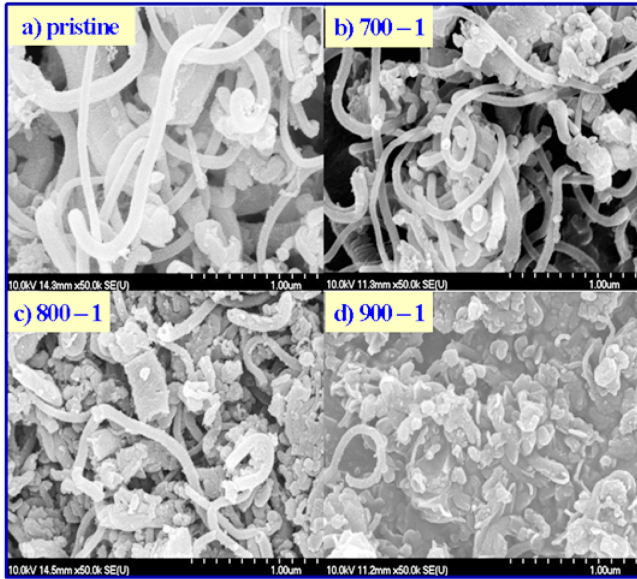


Fig. 4. SEM images of the CNF samples before and after NaOH activation: samples of pristine (a), the activated at 700 °C (b), the activated at 800 °C (c), and the activated at 900 °C (d).

히 거칠어 보이고, 일부 CNF는 절단된 것으로 추정되는 형상도 다수 관찰되었다. 그리고 900 °C 활성화 샘플에서는 일부 섬유 형상도 관찰되지만, CNF 구조가 상당히 붕괴되어 입자상의 활성화와 유사한 형상으로 변해있음을 알 수 있다. KOH 활성화 사례[11]에서와 유사하게, 가혹한 알칼리 활성화는 탄소재료의 구조를 파괴하여 재배열시킴을 알 수 있다. 단, KOH 활성화의 경우, 탄소 구조 붕괴와 함께 비표면적이 급격히 증가하는 현상을 보인 반면, 본 연구에서의 NaOH 활성화에 의한 구조 붕괴의 결과, 3.1절에서 나타난 바와 같이, 큰 기공이 다수 형성될 뿐, 비표면적의 급작스런 증가는 나타나지 않았다.

3-3. 활성화 CNF 담지 PtRu 촉매 특성

활성화 CNF를 담지체로 하여 PtRu 촉매를 합성하고, 직접메탄올 연료전지용(direct methanol fuel cell; DMFC) 메탄올 산화촉매로

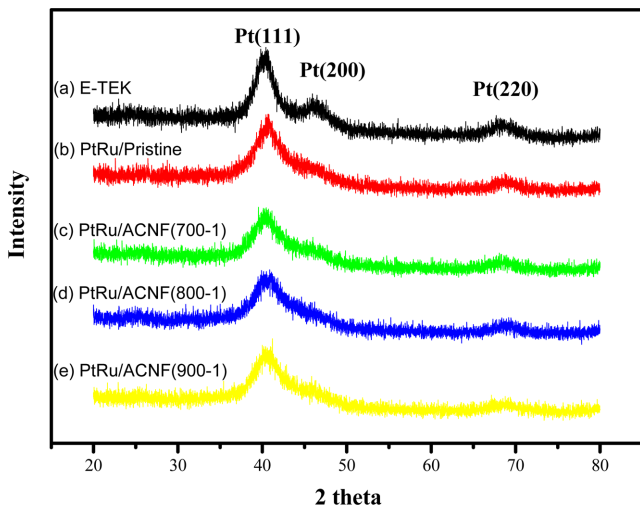


Fig. 5. X-ray diffraction profiles of the commercial and catalysts supported on the CNF samples before and after NaOH activation.

Table 2. Lattice parameters of (220) peak in XRD, and mean particle size of supported PtRu catalysts

| Samples | For Pt (220) | | |
|------------------|----------------------------|---------------------|--------------------|
| | Bragg's angle, 2θ (degree) | Band width (degree) | Particle size (nm) |
| E-TEK | 68.3 | 4.2 | 2.3 |
| PtRu/Pristine | 68.7 | 3.2 | 3.0 |
| PtRu/ACNF(700-1) | 68.4 | 3.5 | 2.8 |
| PtRu/ACNF(800-1) | 68.7 | 3.7 | 2.6 |
| PtRu/ACNF(900-1) | 68.6 | 4.1 | 2.3 |

서 특성을 분석하였다. Fig. 5에는 CNF 및 ACNF에 실험방법 2.2 절에서 기술한 바와 같이 담지한 촉매의 X-선 회절 결과를 상용촉매(E-TEK사)와 비교하여 나타내었다. 측정된 모든 샘플에서 백금 또는 백금-루테튬 합금의 (111), (200), (220) 밴드를 확인하였다. (220) 밴드에 대한 파라미터에서 Scherrer 식을 적용하여 입자크기를 산출한 결과, Table 2에 나타난 바와 같이, 2.0 내지 3.0 nm의 크기를 나타내었다. 상용촉매에 비하여 다소 크거나 유사한 입자 크기를 나타내었다. CNF 샘플을 비교해 보면, 활성화한 샘플에 담지한 촉매 입자 크기가 다소 작은 것을 알 수 있고, 높은 온도에서 활성화한 CNF에 담지된 촉매 입자가 더 작게 나타났는데, 활성화 온도가 높아질수록 비표면적은 감소하고 기공체적이 증가한 사실로 볼 때, 유사한 비표면적에서 기공체적이 큰 샘플에 더 작은 입자로 분산되었다고 볼 수 있다.

합성된 촉매에 대하여 메탄올 산화 반응 활성을 평가하였다(Fig. 6). 수소전극에 대한 과전압 0.4 V 기준으로 비전류밀도값이 큰 순서로 나열해 보면, PtRu/ACNF(800-1) > PtRu/ACNF(900-1) > PtRu/pristine > 상용촉매 > PtRu/ACNF(700-1)의 순으로 각각 103, 63, 51, 50, 33 A/g_{pr}의 값을 나타냈다. 700 °C 활성화 샘플에 담지한 촉매는 pristine 및 상용촉매에 비하여 다소 작은 활성을 보이고, 800 °C에서 활성화한 샘플이 유독 높은 활성을 보임을 알 수 있다. PtRu/ACNF(800-1)은 XRD 평가에 의한 입자 크기는 평가한 샘플의 중간 수준이었고, 비표면적 및 총기공체적 값도 중간 수준을 나타냈다. 촉매 활성의 증대를 담지체의 특성과 관련을 지어 설명하기는 어려운 것으로 판단된다. 하지만, 다른 관점에서 보면, ACNF(800-1)의

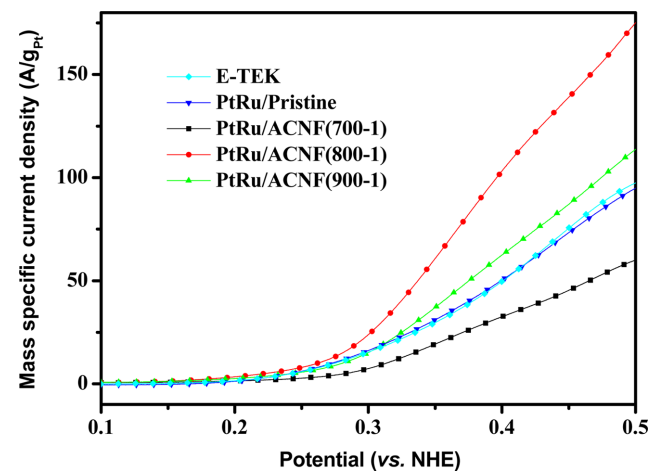


Fig. 6. Cyclic voltammograms of the commercial and catalysts supported on the CNF samples before and after NaOH activation for examination of methanol oxidation activity.

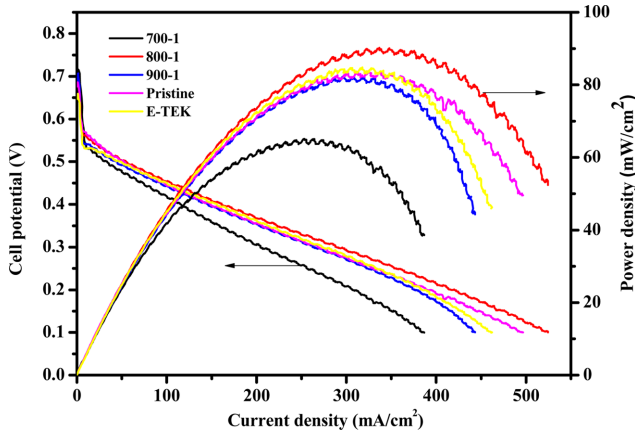


Fig. 7. DMFC performance for single cells containing the commercial and catalysts supported on the CNF samples before and after NaOH activation as the anode catalysts.

샘플은 제조한 CNF 샘플 중에서 비표면적이 높은 수준이었고, 총 기공체적이 큰 편에 속하며, SEM 분석 결과 CNF의 구조를 유지한 상태에서 기공이 발달한 것에 주목할 필요가 있다고 판단된다.

3.4. 활성화 CNF 담지 PtRu 촉매를 이용한 DMFC 셀 성능 평가

제조된 촉매를 이용하여 실험방법에 명기한 바와 같이, 막-전극 집합체를 제작하고, DMFC 셀 성능을 측정하였다(Fig. 7). Fig. 6의 메탄올 산화 활성화 결과와 유사한 경향을 나타내어, PtRu/ACNF(800-1)를 이용한 셀이 가장 높은 성능을 나타내었고, PtRu/ACNF(700-1)의 경우 가장 낮은 성능을 나타냄을 확인했다. 하지만, 나머지 촉매를 사용한 셀의 경우, 전류 밀도가 높은 영역을 제외하고는 거의 유사한 성능을 나타냈다. 나노 섬유상의 물질인 CNF를 촉매층에 적용한 경우, 고전류밀도 영역에서 다소 높은 성능을 나타냈다는 사례 [19]로 미루어 볼 때, PtRu/pristine가 PtRu/ACNF(900-1)와 상용촉매에 비하여 300 mA/cm² 이후에 다소 높은 성능을 보이는 것에 주목할 만하다. SEM 관찰에 의하면, ACNF(900-1) 샘플은 섬유상의 구조가 상당히 파괴되어 있었고, 이러한 형상 변화에 의한 영향이 고전류밀도에서의 셀 성능과 관련이 있을 것으로 추측할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 NaOH를 이용한 활성화 방법에 대하여 활성화 온도 조건에 따른 CNF의 표면 특성 및 구조 변화를 분석하였고, 활성화된 담지체를 사용하여 촉매를 합성하여 DMFC 연료극에 대한 특성을 분석하였다. 활성화에 의해서 CNF의 비표면적이 증가하지만, 온도가 높아질수록 비표면적의 증가율은 오히려 감소하는 반면, 기공 체적이 증가하는 것을 알 수 있었다. NaOH 활성화에 의해서 CNF의 비표면적을 약 2배 향상시킬 수 있었다. 비표면적 200 m²/g, 총기공체적 0.6 cm³/g(마이크로 기공율 1.5%) 정도의 활성화 CNF를 PtRu 촉매 담지체로 적용하여, 고활성 메탄올 산화 촉매를 제조하였고, DMFC 셀 성능으로 촉매 활성을 확인하였다. NaOH 활성화는 KOH 활성화[11]와 비교할 때, 비표면적의 증대 측면에서 우수한 특성을 보이지 않지만, 마이크로 기공보다는 다소 큰 메조 기공 영역을 발달시키는 특성을 보이는 것으로 판단된다. 본 연구에서 적

용한 NaOH 활성화법은 비표면적을 크게 증대시키기 위한 목적으로는 적합하지 않지만, 메조영역의 기공을 부여하는 방법으로 적절히 활용이 가능할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 지식경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환(2008NFC08 P030000)으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Maillard, F., Simonov, P. A. and Savinova, E. R., in *Carbon Materials for Catalysis*, P. Serp and J. L. Figueiredo, eds., John Wiley & Sons, New Jersey(2009).
- Joo, S. H., Choi, S. J., Oh, I., Kwak, J., Liu, Z., Terasaki, O. and Ryoo, R., "Ordered Nanoporous Arrays of Carbon Supporting High Dispersions of Platinum Nanoparticles," *Nature*, **412**, 169-172(2001).
- Lee, J., Kim, J. and Hyeon, T., "Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials," *Advanced Materials*, **18**, 2073-2094(2006).
- Li, L. and Xing, Y., "Pt-Ru Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes as Methanol Fuel Cell Catalysts," *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2803-2808(2007).
- Li, W., Wang, X., Chen, Z., Waje, M. and Yan, Y., "Pt-Ru Supported on Double-walled Carbon Nanotubes as High-performance Anode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells," *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15353-15358(2006).
- Girishkumar, G., Hall, T. D., Vinodgopal, K. and Kamat, P. V., "Single wall Carbon Nanotube Supports for Portable Direct Methanol Fuel Cells," *J. Phys. Chem. B*, **110**, 107-114 (2006).
- Steigerwalt, E. S., Deluga, G. A., Cliffler, D. E. and Lukehart, C. M., "A Pt-Ru/graphitic Carbon Nanofiber Nanocomposite Exhibiting High Relative Performance as a Direct-methanol Fuel Cell Anode Catalyst," *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8097-8101(2001).
- Tsuji, M., Kubokawa, M., Yano, R., Miyamae, N., Tsuji, T., Jun, M. S., Hong, S., Lim, S., Yoon, S. H. and Mochida, I., "Fast Preparation of PtRu Catalysts Supported on Carbon Nanofibers by the Microwave-polyol Method and Their Application to Fuel Cells," *Langmuir*, **23**, 387-390(2007).
- Marsh, H. and Rodriguez-Reinoso, F., *Activated Carbon*, Elsevier, Oxford(2000).
- Lim, S., Jung, D., Yoon, S. H., Mochida, I., "Carbon Materials as Catalysts," *Carbon Letters*, **9**(1), 47-60(2008).
- Yoon, S. H., Lim, S., Song, Y., Ota, Y., Qiao, W., Tanaka, A. and Mochida, I., "KOH Activation of Carbon Nanofibers," *Carbon*, **42**, 1723-1729(2004).
- Ahmadpour, A. and Do, D. D., "The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation," *Carbon*, **34**, 471-479(1996).
- Otowa, T., Nojima, Y. and Miyazaki, T., "Development of KOH Activated High Surface Area Carbon and Its Application to Drinking Water Purification," *Carbon*, **35**, 1315-1319(1997).
- Lillo-Rodenas, M. A., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A., "Understanding Chemical Reactions Between Carbons and NaOH and KOH: An Insight into the Chemical Activation Mechanism," *Carbon*, **41**, 267-275(2003).

15. Jung, M. K., Kim, S. K., Jung, D. H., Peck, D. H., Shin, J. H., Shul, Y. G. and Yoon, S. H., "Characteristics of the Catalysts Using Activated Carbon Nanofibers with KOH as the Support of Anode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cell;" *Carbon Letters*, **8**, 37-42 (2007).
16. Mitani, S., Lee, S. I., Yoon, S. H., Korai, Y. and Mochida, I., "Activation of Raw Pitch Coke with Alkali Hydroxide to Prepare High Performance Carbon for Electric Double Layer Capacitor;" *J. Power Sources.*, **133**, 298-301(2004).
17. Mitani, S., Lee, S. I., Saito, K., Korai, Y. and Mochida, I., "Contrast Structure and EDLC Performances of Activated Spherical Carbons with Medium and Large Surface Areas;" *Electrochim. Acta*, **51**, 5487-5493(2006).
18. Lee, S. I., Mitani, S., Yoon, S. H., Korai, Y. and Mochida, I., "Preparation of Spherical Activated Carbon with High Electric Double-layer Capacitance;" *Carbon*, **42**, 2332-2334(2004).
19. Park, S.-M., Jung, D.-H., Kim, S.-K., Lim, S., Peck, D. and Hong, W. H., "The Effect of Vapor-grown Carbon Fiber as an Additive to the Catalyst Layer on the Performance of a Direct Methanol Fuel Cell;" *Electrochim. Acta*, **54**, 3066-3072(2009).