

## 인산형 연료전지용 백금촉매제조에서 황의 제거에 따른 전극 성능

심재철<sup>†</sup> · 이경직 · 이주성

한양대학교 공과대학 공업화학과

(1997년 11월 10일 접수, 1998년 4월 6일 채택)

### Effect of the Sulfur Removal in Manufacturing Pt/C Electrocatalysts on the Performance of Phosphoric Acid Fuel Cell

Jae-Cheol Shim<sup>†</sup>, Kyung-Jik Lee, and Ju-Seong Lee

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received November 10, 1997; accepted April 6, 1998)

**요약:** 콜로이드법을 이용하여 인산형 연료전지에서 전극촉매로 사용되는 Pt/C 분말을 제조하였다. 이 때 환원제로 사용되는  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (sodium hydro-sulfite)로부터 유입되는 황성분이 연료전지의 장기운전시 촉매독으로 작용하는 것으로 알려져 있다. 따라서 다음의 3가지 방법을 이용하여 황을 제거하였다. 첫 번째, 열처리에 의한 황의 제거시 온도가 올라갈수록 황의 제거 효과가 좋지만 너무 높은 온도에서는 백금입자의 크기가 성장하여 입자의 크기가 50 Å 이상이 되면 전극성능이 감소하였다. 최적의 열처리 온도는 400 °C이었으며, 이 때의 백금입자의 크기는 35~40 Å였으며, 반전지 측정시 0.7 V의 전압에서 360 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 나타내었다. 400 °C에서 1시간, 3시간, 5시간 동안 처리하였을 경우 백금입자의 크기는 변함이 없었고 황제거율은 각각 비슷하였다. 두 번째, 환원성 분위기의 도가니 속에서 열처리를 했을 경우 900 °C의 같은 온도에서 수소분위기에서의 열처리보다는 황의 제거율은 떨어지나 같은 온도에서 백금입자의 성장이 작아 상대적으로 좋은 전극성능을 보여 주었다. 세 번째, 용매추출의 경우에는 초기에 일부의 황을 제거할 수 있음을 확인하였고 이 때의 전극성능은 서로 비슷하였다.

**Abstract:** Pt/C powder which was used as electrocatalyst in a Phosphoric Acid Fuel Cell(PAFC) was fabricated by colloid method. It was reported that the sulfur from reductant,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , worked as a poison against catalyst during long term operation. To remove these sulfurs, we try to treat Pt/C powder by three different methods. First, we tried to remove the sulfur according to temperature and time in  $\text{H}_2$  atmosphere. As the heat treatment temperature is raised up, the effect of the removal is increased but the electrode performance is decreased because of the growth of Pt particle size. The optimal heat treatment temperature is 400 °C, the size of Pt particle is approximately 35~40 Å and the electrode performance is 360 mA/cm<sup>2</sup> at 0.7 V. At 400 °C, even though the time of heat treatment is extended, size of Pt, amounts of remaining sulfur and electrode performance is almost constant. Secondly, when we removed in a crucible at 900 °C the removal of the sulfur was not better, but the size of Pt particle, approximately 80 Å, was smaller than that of heat treatment in  $\text{H}_2$  atmosphere at 900 °C. Lastly we treated with solvents such as acetone, benzene, and carbon disulfide. It was observed that sulfur components were removed partly by extraction with solvents, the electrode performances were similar each other.

**Key words:** PAFC, Sulfur

## 1. 서 론

연료전지는 차세대 대체 에너지원으로서 주목을 받고 있다. 연료전지는 1939년 영국의 William R. Grove경에 의해 처음으로 고안되었고, 천연가스, 메탄올, 석탄 등의 연료를 개질하여 얻은 수소와 공기 중에서 얻은 산소로부터 전기에너지를 얻는 발전장치이다[1]. 연료전지는 발전효율이 높고, CO<sub>2</sub>가스 배출을 억제하여 환경오염에 대한 영향이 적고, 소규모의 설비로 대규모 발전소에 필적하는 효율을 얻을 수 있기 때문에 대체 에너지를 얻는 장치로 장래 유망한 발전 시스템이다. 연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라 인산형 연료전지, 알칼리형 연료전지, 고분자전해질형 연료전지, 용융탄산염 연료전지, 고체전해질형 연료전지 등으로 분류된다. 이들 중 전해질로서 인산을 사용하는 인산형 연료전지는 200 °C 전후에서 작동하며, 양극(cathode)에는 공기가 공급되고 음극(anode)에는

천연가스나 메탄올을 개질하여 얻은 수소가스가 연료로 공급되어 산화환원반응에 의하여 발전한다.

인산형 연료전지의 성능향상을 위해서 전극촉매로 사용되는 백금의 이용가치를 높이는 것이 중요한 문제로 대두되고 있다. 인산형 연료전지의 전극에 사용되는 카본블랙위에 백금을 담지하기 위한 방법으로써는 함침법, 무전해도금법, 메탄올 환원법, 콜로이드법 등이 연구되어 왔다. 이들의 비교 검토 결과 콜로이드 법이 가장 우수하였고 99% 이상 백금을 담지할 수 있음을 확인하였다[2]. 그러나 이 콜로이드법의 문제점으로는 카본블랙 자체에서 유입되는 황성분과 환원제인  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 가 Pt-S의 콜로이드를 만들 때 생기는 황성분이 촉매독으로 작용한다는 사실인데 이는 장기운전시 전극 성능의 저하를 가져오는 원인이 되는 것으로 알려져 있다[3-6]. 본 연구에서는 황의 제거를 위해 다각도로 검토하였으며 황의 제거율을 정량적으로 나타내었다.

우선적으로 열처리에 의한 황의 승화와 이에 따른 전극성능을 조사하였다. 백금의 입자크기는 XRD분석과 TEM사진을 통하여 확인하였다. 수소 분위기에서 온도에 따라 200 °C, 400 °C, 600 °C,

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: jcshim@hotmail.com)

800 °C, 900 °C에서 1시간 동안 열처리한 후 잔류 황의 함량의 변화와 백금의 입자크기를 살펴보았다. 200 °C, 400 °C의 경우에서는 3시간과 5시간 동안 열처리한 것에 대해서도 검토하였다. 또한 고온에서 백금입자가 급격히 성장하는 것을 방지하기 위하여 900 °C의 환원성 분위기에서 열처리를 시도하여 잔류 황의 양을 조사하였다. 한편, 여러 가지 용매 benzene, acetone, carbon disulfide 등을 사용하여 간단하게 황을 용출시켜 제거하는 방법을 시도하였고, 이에 따른 황의 제거율과 전극 성능 등을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 재료

촉매담체로는 미국 Cabot사의 carbon black인 Vulcan XC-72 (specific surface area 254 m<sup>2</sup>/g)를 환원성 분위기에서 900 °C, 5시간 동안 열처리하여 사용하였고, 전극제조에 있어서 결합제로는 PTFE (polytetrafluoroethylene) dispersion solution (DuPont Co., Teflon 30-J)을 사용하였다. 기체확산층으로 사용된 carbon paper는 일본 Toray사의 carbon paper (TGP-H-060, thickness 200 μm)를 사용하였다. 백금촉매제조에서 사용된 염화백금산 (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O)과 환원제로 사용된 sodium hydrosulfite (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 및 phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 오산화인 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), acetone, benzene, carbon disulfide, HCl 등은 모두 특급시약을 사용하였다. 한편 전극성능의 비교를 위해서 미국 E-TEK사에서 제작한 전극 (Pt loading 0.5 mg/cm<sup>2</sup>)을 구입하여 사용하였다.

2.2. 인산의 정제 및 제조

85 w/o 이상의 농도를 갖는 인산을 제조하기 위해 정제된 인산을 진공 오븐에 넣어서 농축시켰다. 시판되고 있는 인산 수용액을 정제 및 농축하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

정제 과정은 85 w/o 인산을 25 w/o 과산화수소수와 3:1의 비로 섞은 후 상온에서 2시간, 50~70 °C에서 1시간 정도 가열하면서 반응시켰다. 그 후 미반응 과산화수소수를 제거하기 위해 100 °C로 1시간 가열하였다. 이 정제된 인산을 90 °C, 80 mmHg의 감압상태에서 과량의 물을 증발시켜 100%의 인산을 만들었다. 이 때 인산의 pyro-phosphate 또는 poly-phosphate로의 고분자 형성을 방지하기 위해서 90 °C, 80 mmHg의 조건을 유지하였다[7].

2.3. 콜로이드 법에 의한 Pt/C의 제조

염화백금산 (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O)을 증류수에 녹여 온도를 60~65 °C로 유지하고, 이 용액에 환원제인 sodium hydrosulfite (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)를 염화백금산 중의 백금에 대하여 1:8 [백금: 환원제]의 몰농도 비로 녹여 서서히 적하시킨 후 1시간 동안 계속 교반하면서 백금 콜로이드 용액을 만들었다. 이때 묽은 염산으로 pH 농도를 0으로 유지하면서 반응시켰다. 미리 초음파기로 분산시킨 카본블랙을 이 백금 콜로이드 용액에 부어 20시간 정도 충분히 교반시키면서 카본블랙 위에 백금을 담지 시켰으며, 이를 여과시킨 후 40~50 °C에서 건조하여 전극제조용 Pt/C 분말을 얻었다. 여액의 백금량을 조사하기 위하여 DC Argon Plasma Emission Spectrometer (Spectra Matrix Co., U.S.A.)를 사용하여 분석한 결과 99% 이상 백금이 담지되었음을 확인하였다. 연소에 의한 중량측정에 의해서도 담지수율이 99% 이상임을 확인하였다. 콜로이드법에 의한 Pt/C 촉매제조 과정을 Figure 1에 나타내었다[8].

이 과정에서 Pt-S colloid가 생성되는 메카니즘은 다음과 같다.

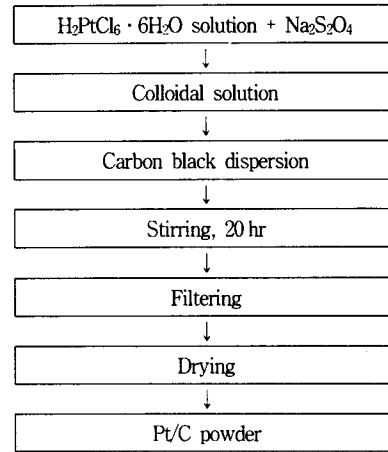
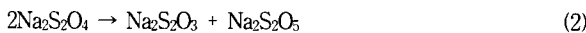
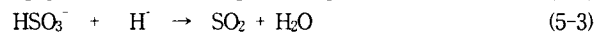
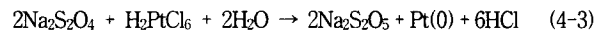
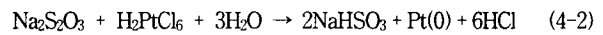
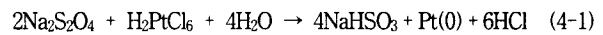
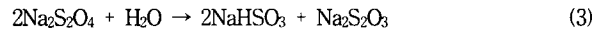


Figure 1. Manufacturing process of Pt/C powder by colloid method.



O<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 존재할 때에는 환원제인 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 산화환원 반응에 의해서 (1)의 반응이 진행되며 이 때의 생성물은 단독의 sulfur를 만들지 못하기 때문에 Pt-S colloid를 만들 수 없다. 반면에 상온의 질소 분위기에서는 (2)에 나타난 반응이 일어나며, 온도가 50 °C 이상에서는 (3)에 나타난 반응의 형태로 반응이 진행된다. 이 때 (2)와 (3)에서 생성된 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 thiosulfate (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>)이온이 (5-1)에 나타난 것처럼 sulfur를 생성하여 (4-1)~(4-3)에서 형성된 백금과 결합하여 Pt-S colloid를 형성할 수 있다. 환원제에 의한 기타 생성물인 disulfite이온 (S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>)은 산성용액에서 sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>)와 hydrogen sulfite이온 (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)으로 전환하고(5-2), hydrogen sulfite이온은 sulfur dioxide와 물로 전환한다(5-3).

2.4. 황의 제거 및 잔류황의 분석방법

일반적으로 순수한 황의 끓는점은 444.6 °C로 알려져 있으나[9], 수소 분위기에서는 H<sub>2</sub>S로 되어 날아간다. 황의 제거를 위해서 수소 분위기에서 열처리하는 방법과 도가니속의 환원성분위기에서 열처리하는 방법과 solvent를 이용한 용매추출법의 3가지 방법을 시도하였다. 200 °C, 400 °C, 600 °C, 800 °C, 900 °C에서 각각 1시간씩 수소분위기에서 열처리하였으며 200 °C, 400 °C의 경우에는 시간에 따른 열처리도 시도하였다. 이 때 온도의 상승과 하강 시에는 질소분위기를 유지하여 산소와의 접촉을 차단하였다. 또한 도가니속에 Pt/C 분말을 넣고 그 위에 카본블랙을 덮어 공기와 차단한 후 온도를 900 °C로 올려 1시간 동안 환원성분위기를 유지하여 열처리한 경우도 비교하여 보았다. 한편 초기의 황을 제거하기 위하여 acetone, benzene, carbon disulfide 등의 용매를 사용하여 추출해 내는 방법을 사용하였다[9].

황의 분석은 Leco사의 CS-344 model로 분석하였고, 이 기기는 탄소와 황을 동시에 분석할 수 있다. 가장 널리 이용되는 방법은 적외선 흡수법이며 이것은 시료를 세라믹 도가니에 조연체와 함께 연소관에 넣고 가열하여 탄소는 CO<sub>2</sub>로, 황은 SO<sub>2</sub>로 연소시킨 다음 연소된 기체와 운반체인 산소를 적외선 흡수 검출기로 보내어 탄

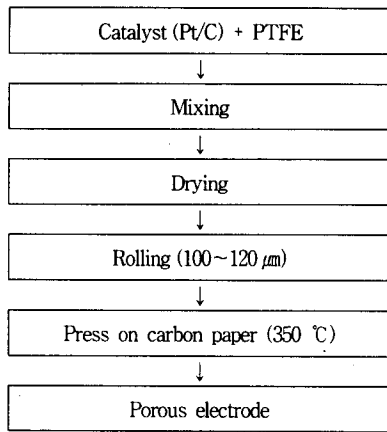


Figure 2. Fabrication process of gas diffusion electrode.

소와 황의 함유량을 계산한다.

운반기체인 산소는 아스카라이트 (소오다 석면)와 anhydrone,  $Mg(ClO_4)_4$ 로 구성된 정제관을 통과하면서 불순물인  $CO_2$ 와  $H_2O$ 가 제거된 후 고주파 연소로에 공급된다. 연소로의 노는 고주파형의 induction furnace를 사용하여 1,800 °C까지 온도를 올리면서 시료를 용융한다. 이때 나온 연소가스는 anhydrone을 통과하면서  $H_2O$ 는 제거되고 남은 황의 함량이 IR cell에서 측정된다.

2.5. 백금의 입자크기 측정

Pt/C 분말 중의 백금촉매의 입자크기는 X선 회절기 (XRD, X-ray diffractometer, Rigaku Co.)로 측정하였으며, 투과전자현미경 (TEM: transmission electron microscope, JEM-200 FX, JEOL Co.)으로 입자크기와 입자분포를 확인하였다.

2.6. 다공성 전극 제작

다공성 전극의 제작과정을 Figure 2에 나타내었다. 백금이 담지된 carbon black을 분산시킨 용액에 carbon black에 대하여 40 w/o의 PTFE를 첨가한 후 초음파 분산기 (ultrasonic homogenizer)를 이용하여 균일하게 혼합하였다. 혼합된 용액을 슬러리 (slurry) 상태가 될 때까지 건조시킨 후 rolling하여 두께를 약 100~120 μm 정도가 되도록 sheet모양으로 만들어 건조시켜 촉매층을 제작하였다. 한편 carbon paper를 PTFE현탁액에 담갔다 꺼낸 후 건조시켜 40 w/o의 PTFE를 함유한 기체확산층을 제작하였다. 이 기체 확산층위에 촉매층 sheet를 올려 놓고 350 °C에서 20분간, 30 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 눌러 소결 및 결합시켜 다공성 전극을 제작하였다.

2.7. 전극성능 측정

위의 방법으로 제작한 다공성 전극의 전기 화학적 특성을 측정하기 위한 반전지 측정장치를 Figure 3에 나타내었다. 전기 화학적 특성을 측정하기 위하여 Potentiostat/Galvanostat (EG & G PARC., Model 273)을 사용하였다.

반전지는 투명한 pyrex tube와 테플론을 주로 하여 제작하였으며, 전해질은 100% 인산을 사용하였고, 작동온도는 190 °C로 하였다. Reference electrode는 백금극에 대한 수소의 가역전위를 기준으로 한 전극인 RHE (reversible hydrogen electrode)를 사용하였으며 counter electrode으로는 Pt망을 전극으로 사용하였고, working electrode인 작업전극에 산소기체를 30 cc/min로 기체확산층을 통해 흘려 주면서 산소환원반응에 대한 전류-전위 특성을 살펴보았다. 이 때 촉매층이 전해질과 접촉하는 면적은 1 cm<sup>2</sup>가 되도록 하였다.

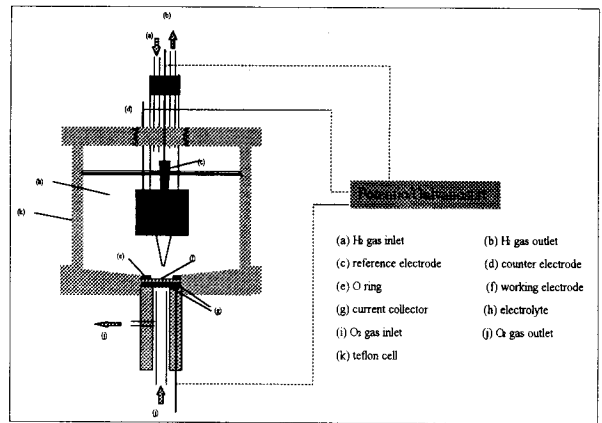


Figure 3. Scheme of half cell measurement apparatus.

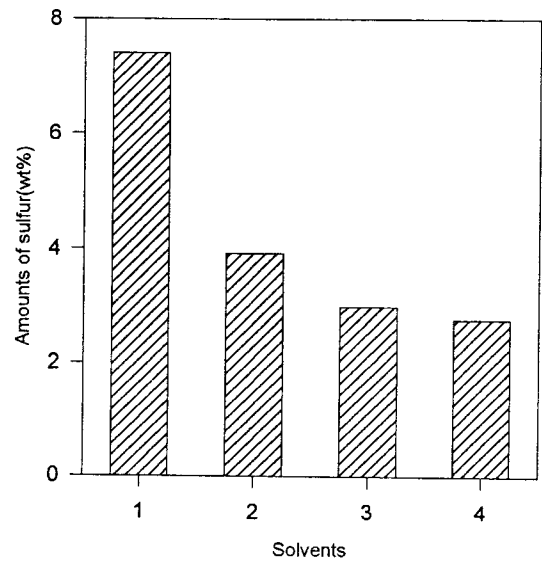


Figure 4. Amounts of sulfur as to change of solvents.

전기 화학적 특성은 각 potential에 대한 단위면적당 current density (mA/cm<sup>2</sup>)를 측정하여 살펴 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 황의 제거율

콜로이드법에 의해 담지된 Pt/C분말을 용매로 추출하였을 때의 황의 함량을 Figure 4에 나타내었고 온도에 따라 열처리 하였을 때의 황의 함량을 Figure 5에 나타내었다. Figure 4에서 용매로 acetone, benzene, carbon disulfide를 사용하였다. 초기에 Pt/C 분말 중에 황이 7.4 wt %가 속해 있었으나 acetone, benzene, carbon disulfide를 사용하여 황을 제거했을 때 잔류황의 양은 각각 3.91 wt %, 2.99 wt %, 2.76 wt %로 줄어 각각의 경우에 황의 제거율은 47%, 60%, 63%임을 보여 주었다. Figure 5에 나타난 바와 같이 온도가 200 °C, 400 °C, 600 °C, 800 °C, 900 °C로 상승함에 따라 황의 함량이 점차적으로 감소함을 알 수 있었으며 900 °C에서 황의 잔류량은 최소 0.12 wt %이었으며 최대 98%까지 제거할 수 있었다.

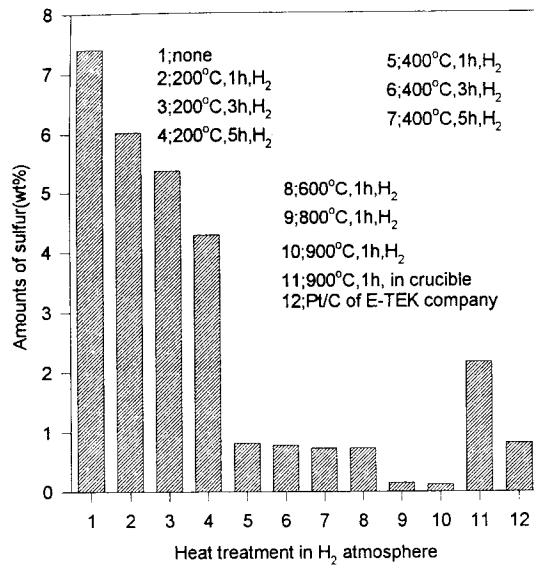


Figure 5. Comparison of amounts of sulfur as to heat treatment condition.

Table 1. Comparisons of Removal Ratio of Sulfur, Particle Size of Platinum and Current Density

Condition of Pt/C -solvent -time -temperature	Remaining amounts of sulfur (wt %)	Removal Ratio of sulfur (%)	Particle Size of Pt (Å)	Current Density at 0.7 V (mA/cm <sup>2</sup> )
none	7.40	0	30	60
acetone <sup>*1</sup>	3.91	47	30	50
benzene <sup>*1</sup>	2.99	60	30	60
carbon disulfide <sup>*1</sup>	2.76	63	30	65
200 °C(1 hr, H <sub>2</sub> )	6.02	19	30	35
200 °C(3 hr, H <sub>2</sub> )	5.38	28	30	50
200 °C(5 hr, H <sub>2</sub> )	4.30	42	30	65
400 °C(1 hr, H <sub>2</sub> )	0.82	89	35~40	360
400 °C(3 hr, H <sub>2</sub> )	0.78	90	35~40	360
400 °C(5 hr, H <sub>2</sub> )	0.73	91	35~40	360
600 °C(1 hr, H <sub>2</sub> )	0.73	91	50	300
800 °C(1 hr, H <sub>2</sub> )	0.15	98	55	170
900 °C(1 hr, H <sub>2</sub> )	0.12	98	130	175
900 °C(1 hr, in crucible)	2.17	71	80	225
Pt/C by E-TEK	0.82	89	30	275

3.2. 백금입자의 크기

콜로이드법에 의해 제조한 Pt/C 분말은 열처리를 하기 전에는 백금입자의 크기가 너무 작고 불순물이 섞여 있어 촉매로서의 활성이 떨어지며, 열처리 온도가 증가함에 따라서 백금입자의 크기가 성장함이 알려져 있다[10-14]. 용매로 추출한 것이나 열처리함에 따르는 백금입자의 크기 변화를 Table 1에 나타내었다. 촉매로서 적절한 입자의 크기는 30~50 Å임이 이미 알려져 있으며 이 범위에 속하면서 불순물인 황의 함량의 가장 적은 것은 400 °C, 수소 분위기에서 열처리한 것이다. 백금입자의 크기를 관찰한 XRD pattern과 TEM photograph를 각각 Figure 6과 7에 보였다. Figure 6에 나타난 것처럼 열처리 온도가 상승함에 따라 peak의 크기가 커지는 것을 알 수 있었으며, 같은 900 °C 열처리의 경우에

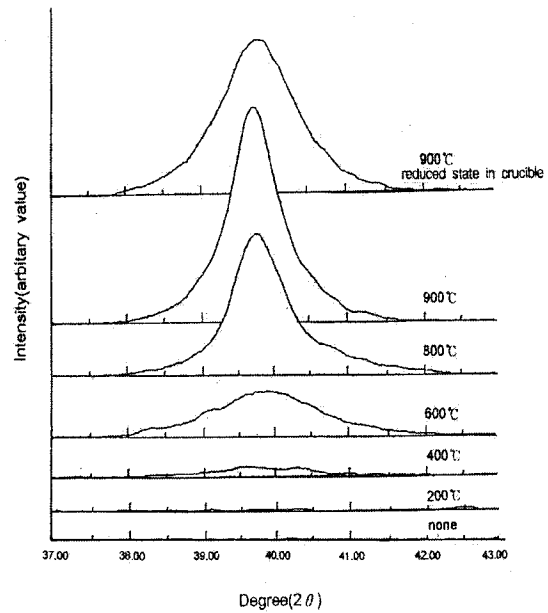


Figure 6. XRD patterns of Pt/C powders as to heat treatment temperature.

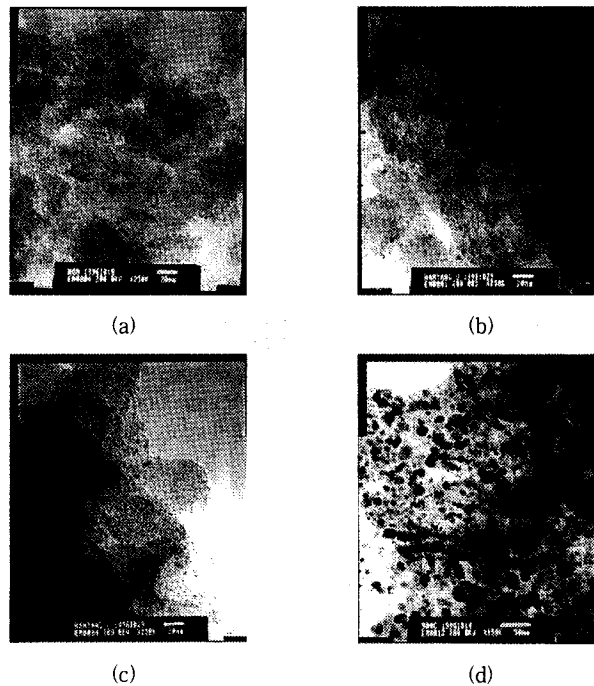


Figure 7. TEM photographs of Pt/C powders as to heat treatment temperature. (a) none (b) 200 °C, 1 h (c) 400 °C, 1 h (d) 900 °C, 1 h

도가니의 환원분위기에서 열처리한 것이 입자 크기가 작음을 알 수 있었다. Figure 7에 검은 점으로 보이는 것이 백금이며, Figure 7(c)는 400 °C에서 1시간 동안 열처리한 것으로 30~50 Å 사이에 속하는 백금 입자들을 관찰할 수 있으며 Figure 7(d)는 900 °C에서 1시간 열처리한 것으로 100 Å 전후의 백금 입자들을 많이 관찰할 수 있다.

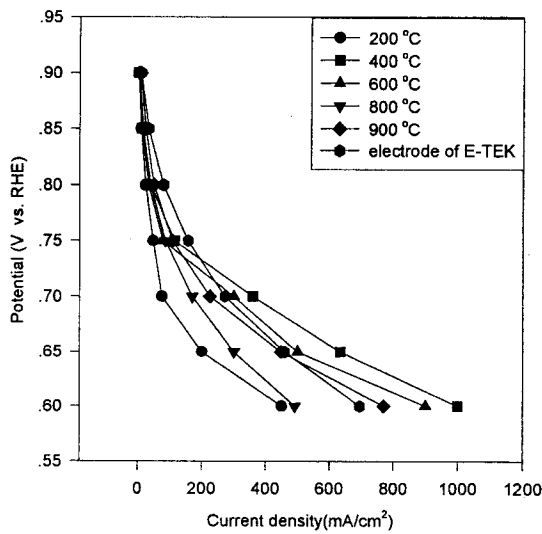


Figure 8. Current density of electrodes as to the heat treatment.

### 3.3. 전극성능

Figure 3에서 제시한 반전지 측정장치를 이용하여 각각의 황 제거 방법에 따른 산소환원특성을 평가하기 위하여 전위에 대한 전류밀도를 측정하였다.

수소 분위기 하에서 열처리 온도에 따른 전극 성능을 Figure 8에 나타내었다. 400 °C에서 열처리한 경우에 단위면적당 전류밀도가 0.7 V에서 360 mA/cm<sup>2</sup>로 가장 좋은 성능을 나타내었고, 1시간, 3시간, 5시간 열처리 한 경우에 모두 같은 성능을 나타내었다. 200 °C 이하의 온도에서 열처리한 경우에는 백금 입자의 크기가 30 Å 이하로 매우 작고 불순물의 영향으로 좋지 않은 전극성능을 보여 주었으며, 600 °C 이상에서는 백금입자의 크기가 50~150 Å의 범위에 속하기 때문에 촉매의 표면적 감소로 인하여 활성이 떨어졌기 때문에 전극성능의 저하를 가져온 것으로 평가되었다.

900 °C에서 열처리한 경우에는 175 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 나타내었으나, 같은 온도의 도가니의 환원성분위기에서 열처리한 경우에는 225 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도의 상승을 가져왔다. 도가니 속에서 열처리한 경우에 매우 우수한 전극성능을 나타내지는 않았으나, 같은 온도의 수소분위기에서 열처리한 경우보다 백금입자 크기의 급격한 성장을 방지할 수 있음을 알 수 있었다.

열처리를 하지 않고 acetone, benzene, carbon disulfide와 같은 용매로만 처리하였을 때에는 50~60 mA/cm<sup>2</sup>의 성능을 나타내었다. 간단하게 초기의 미량의 황을 제거할 수는 있었으나, 백금입자의 크기가 너무 작아 전극촉매로서의 활성을 충분히 나타내지 못하여 400 °C에서 열처리한 Pt/C로 만든 전극에 비해 전극성능이 떨어짐을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

콜로이드 방법으로 백금이 담지된 카본 분말을 만드는 과정에서 생기는 황의 제거를 위하여 온도와 시간에 따른 수소분위기하에서 열처리를 한 결과 900 °C에서 열처리한 Pt/C의 경우 최고 98%까지 황을 제거할 수 있었다. 백금의 입자크기와 전극성능을 고려한 결과 400 °C에서 1시간 처리한 경우가 황의 잔류량이 0.82 wt % 이었고 제거율이 약 90%이었으며 백금입자의 크기도 35 Å으로 적당하였고 전극성능은 0.7 V에서 전류밀도 360 mA/cm<sup>2</sup>로 가장 우수함을 알 수 있었다. 한편 900 °C의 같은 온도의 도가니에서 열처리한 경우 백금입자의 크기가 수소분위기하에서 열처리한 것보다 상대적으로 작음을 알 수 있었고 전극성능도 상대적으로 우수하였다. 용매추출의 경우에는 백금입자의 크기가 너무 작아 전극성능이 좋지 않았으나 초기의 황을 50~60%까지 제거할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 통상산업부의 G7 기술 개발사업비 지원에 의해 수행된 결과이며, 이에 감사를 드립니다. 또한 한양대학교 신소재공정공학원의 장학지원에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. W. R. Grove, *Phil. Mag.*, 15, 287(1839).
2. Yeong-Woo Kim and Ju-Seong Lee, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 3, 522(1993).
3. S. R. Kelemen, T. E. Fischer, and J. A. Schwarz, *Surface Sci.*, 81, 440(1979).
4. H. P. Bonzel and R. Ku, *J. Chem. Phys.*, 58, 4616(1973).
5. W. Erley and H. Wagner, *J. Catal.*, 53, 287(1978).
6. M. Shelef, K. Otto, and N. C. Otto, *Adv Catal Rel Subj*, 27, 311 (1978).
7. D. T. Chin, H. H. Chang, *J. Applied Electrochemistry*, 19, 95(1989).
8. Yeong-Woo Kim and Ju-Seong Lee, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 4, 522(1993).
9. Merck & CO., Inc, "The Merck Index", 11th, 8953(1989).
10. D. Linden, "Handbook of Batteries and Fuel Cell", McGraw-Hill Co., 43(1984).
11. Kyong Tae Kim, Jung Tae Hwang, Young Gul Kim, and Jong Shik Chung, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 31(1993).
12. A. Honji, T. Mori, and Y. Hishinuma, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 2084(1990).
13. S. Mukerjee, *J. Applied Electrochemistry*, 20, 537(1990).
14. K. F. Blurton, H. R. Kunz, and D. R. Rutt, *Electrochimica Acta.*, 23, 183(1978).