

삼상 계면대에서 활성 탄소섬유로 된 연료전지 전극의 흡착 특성

박수진[†] · 정효진 · 나창운*

한국화학연구원 화학소재연구부, *진북대학교 고분자공학과
(2002년 10월 5일 접수, 2002년 12월 4일 채택)

Adsorption Properties of Fuel-Cell Electrode Produced from Activated Carbon Fibers in Three Phase Distribution

Soo-Jin Park[†], Hyo-Jin Jeong, and Changwoon Nah*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Chonbuk National University,
Chonju 561-756, Korea

[†]e-mail : psjin@kriict.re.kr

(Received October 5, 2002; accepted December 4, 2002)

초록: 본 연구에서는 적절한 반응 삼상 계면대를 형성하기 위해서 카본블랙과 활성 탄소섬유를 혼합하여 연료전지의 전극을 제조하고, 전극 삼상 계면대의 변화를 고찰하였다. 활성 탄소섬유의 질량비에 따른 백금의 담지량과 백금 입자크기는 각각 원자흡광분석기와 X-선 회절기를 사용하여 분석하였다. 또한 비표면적 (S_{BET}), 미세기공도 및 기공크기분포 (PSD)를 포함하는 전극의 기공구조는 BET를 이용하여 고찰하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 전극 삼상 계면대의 형태를 관찰하였다. 실험 결과, 백금의 담지율은 활성 탄소섬유의 첨가에는 큰 영향을 받지 않았다. 반면에, 전극 삼상 계면대는 30% 활성 탄소섬유를 카본블랙에 첨가하였을 경우 더 향상되었는데 이는 촉매의 활성점을 제공하는 미세기공 영역이 증가하였기 때문으로 사료된다.

ABSTRACT: In this work, the electrode for fuel cell was fabricated by mixing carbon blacks with activated carbon fibers (ACFs) in order to form the proper three phase distribution, and then the change of electrode in three phase distribution was investigated. Pt loading yield with ACF content and Pt particle size were determined by AAS and XRD measurements, respectively. And the pore structures, including specific surface area (S_{BET}), microporosity, and pore size distribution (PSD) for each electrode were systematically investigated by BET volumetric measurement. The morphology of electrode in three phase distribution was determined by SEM. As an experimental result, it was observed that Pt loading yield was not influenced on the content of ACF. While, the electrode in three phase distribution was largely improved in the case of 30% ACF addition on carbon blacks. These results were probably explained by the increase of the portion of micropores, resulting in increasing the active sites of catalyst.

Keywords: electrode, activated carbon fibers, three phase distribution, adsorption.

1. 서론

최근 연료전지는 석유고갈이 예고되면서 세계가 당면하고 있는 에너지문제를 해결해 줄 수 있는 새로운 에너지기술로서 관심의 대상이 되고 있고 한정된 화석 연료를 매우 효율적으로 사용할 수 있는 에너지 절약형 기술이자 공해 발생요인이 극히 적은 청정에너지 기

술이라는 점에서 앞으로의 광범위한 사용을 쉽게 전망할 수 있다.¹⁻³

이러한 연료전지는 전해질에 따라 5가지로 분류하는데, 알칼리형 연료전지 (alkaline fuel cell), 용융탄산염형 연료전지 (molten carbonate fuel cell), 고체산화물 연료전지 (solid oxide fuel cell), 고분자 전해질형 연료전지 (polymer electrolyte fuel cell), 그리고 인산형 연료전지 (phosphoric

acid fuel cell)로 구분된다.⁴

연료전지는 화학연료(천연가스, 메탄올, 석탄)로부터 개질하여 얻은 수소와 공기로부터 얻은 산소를 각각 다공성의 음극과 양극에 공급한다. 그리고 양전극 간에 부하가 걸리게 하여 접속하면 음극에서는 수소가 산화되어 수소이온이 생성되고, 양극에서는 부하회로를 통과한 산소와 전해액을 이동한 수소이온이 반응하여 물을 생성하게 된다. 연료전지의 전극은 일반적으로 0.1 μm 이하의 미세기공으로 구성된 촉매층과 이곳에 반응기체를 공급하는 0.1 μm 이상의 거대기공으로 구성된 기체확산층으로 이루어 지는데, 특히 미세기공은 기공속으로 전해질이 젖어 들어가 탄소 전극 위에서 친수성 계면을 형성하게 되어 백금 촉매, 전해질, 반응기체의 삼상 계면대를 형성하여 반응점으로 작용한다고 알려져 있다.⁵

촉매층은 통상적으로 촉매를 담지한 카본블랙이 테프론 등의 발수제 수지와 결합하여 구성하고, 기체 확산층은 발수 처리된 소수성의 탄소 종이로 이루어진다. 이 두 층을 롤링 등의 방법으로 결합하여 전극을 구성하게 되는데, 이러한 전극 구조에서 전극 반응은 촉매 활성점, 전해질 및 반응기체가 공존하는 삼상 계면대에서 일어나기 때문에 이에 부합하는 전극의 구조를 형성하는 것이 필요하다.^{6,8}

연료전지에서는 수소연료의 산화는 비교적 빠른 반면, 전해질에 대한 산소의 용해도가 낮고 촉매표면으로 용해된 산소의 낮은 확산으로 인해서 산소 환원반응이 느린 것이 한계요인으로 작용하고 있어 산소 환원반응의 활성이 전지의 성능을 좌우하고 있다.⁹ 따라서 전해질 중 탄소전극에 담지시킨 백금 촉매의 산소 환원반응을 증가시키기 위해 다공성을 증가시키는 방법, 반응기체가 전해질을 통해 확산하여 백금 촉매에 도달하는 거리를 줄여 전해질에 대한 산소의 낮은 용해도 및 확산속도를 보상시키는 방법 등이 연구되고 있다.^{5,10-12}

한편, 활성 탄소섬유는 기공이 거의 미세기공으로 구성되어 있고 기공크기가 비교적 균일하여 분자체 효과가 뛰어나며 내부기공이 모두 외부 표면에 직접 연결되어 있기 때문에 물질 전달 속도가 빠르다.¹³⁻¹⁵ 이러한 활성 탄소섬유의 장점을 이용하여 전극의 다공성을 향상시키기 위한 방법의 일환으로 현재까지는 기존의 촉매 담체인 카본블랙과 미세기공이 발달된 활성 탄소섬유를 각각 분리하여 백금을 담지한 후 전극을 제조하고 있는데 이 때, 백금 중의 일부가 혼합에 의해 함몰되어 전지의 성능과 백금 분산율이 떨어지는 것으로 보고되고 있다.¹⁶

이에 본 연구에서는 전극반응의 촉매 활성점을 공급

하는 미세기공과 반응기체를 공급하는 거대기공의 비율을 조절하여 이상적인 삼상 계면구조를 형성시키기 위해서 카본블랙에 활성 탄소섬유를 질량비에 따라 혼합한 후 백금을 담지시켜 하나의 전극 반응층을 구성하였으며, 제조된 전극의 구조 및 표면 특성은 XRD, SEM, BET 등을 이용하여 고찰하였다.

2. 실험

시약 및 재료. 촉매 담체로 사용된 카본블랙은 비표면적이 125 m^2/g 이고 평균 입자크기가 20 nm인 HIBlack 40B2 (Korea Carbon Black Co.)을 사용하였고, 활성 탄소섬유는 비표면적이 2000 m^2/g 인 AW 2001 (Taiwan Carbon Co.)을 이용하였다. 전극제조에 있어서 결합제로는 polytetrafluoroethylene (PTFE, Aldrich)를 사용하였고, 기체 확산층으로 사용된 탄소 종이는 TGP-H-77 (Toray Co., 두께 : 190 μm)를 사용하였다. 백금 촉매 제조에 사용된 염화백금산 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과 환원제 sodium hydrosulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), 과산화수소 (H_2O_2)는 Aldrich에서 구입하여 사용하였다.

전극제조. 전극 구성재료로 사용되는 카본블랙과 활성 탄소섬유를 각각 유기 불순물을 제거하고 탄소의 젖음 성질을 변화시키기 위하여 전기로를 사용해 600 $^\circ\text{C}$ 온도의 공기 분위기에서 3시간 동안 열처리하였다.

Pt[ACF+CB] 촉매는 Jalan 등의¹⁷ 콜로이드법을 이용하여 제조하였다. 백금의 양은 두 담체에 대하여 각각 10 wt%가 되도록 고정하였다. 백금의 담지는 먼저 염화백금산을 증류수에 녹여 온도를 70 $^\circ\text{C}$ 로 유지하고, 이 용액에 환원제인 sodium hydrosulfite를 염화백금산 중의 백금에 대하여 1 : 8 [백금:환원제]의 몰농도 비로 녹여서 서서히 적하시킨 후 1시간 동안 교반시켜 백금 콜로이드 용액을 만들었다.¹⁸⁻²⁰ 이를 구성비를 다르게 한 활성 탄소섬유와 카본블랙 분산용액에 천천히 첨가한 후 이 혼합용액을 70 $^\circ\text{C}$ 에서 20시간 동안 교반시킨 다음 여과하였다. 여과된 시료는 70 $^\circ\text{C}$ 에서 24시간 이상 건조한 후 황 성분을 제거하기 위해 질소 분위기 전기로 900 $^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리하였다. 백금을 담지시킨 카본블랙과 활성 탄소섬유 혼합 분말에 30 wt% PTFE를 첨가한 후 이소프로필 알코올과 증류수를 1:1로 섞은 용액을 천천히 가하여 저어주면서 반죽상태를 만들어 100-120 μm 두께로 촉매층을 만들었다. 그리고 그 촉매층을 PTFE로 방수처리된 탄소종이 위에 0.2 mm 두께로 350 $^\circ\text{C}$, 20분 동안 30 kg/cm^2 의 압력을 가해 결합시켜 전극을 완성시킨 후 질소 분위기 900 $^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 소결시켰다.

담지율 측정. 백금 콜로이드 용액을 카본블랙과 활성 탄소섬유 분산용액에 첨가하여 여과한 후 전극에 포함된 백금의 정확한 함량을 분석하기 위하여 그 여액 중 20 mL에 질산(HNO₃) 5 mL를 첨가하여 원자흡광분석기(Perkin-Elmer 2380, AAS)를 사용하여 측정하였다.

백금의 입자크기 및 황성분 제거율 분석. Pt[ACF+CB] 분말 중의 백금 촉매 입자의 결정자 크기를 살펴보기 위하여 source로 Cu K_α를 사용한 X-선 회절분석기(Rigaku Model D/MAX IIIB, XRD)를 5-60°의 범위에서 측정하였고, 5°/min 속도로 분석하였다. 또한 황성분 제거율을 측정하기 위해서 콜로이드법에 의해 제조된 Pt[ACF+CB] 분말을 열처리한 후 에너지분산분석기(LINK system AN-10000/85S, EDS)를 사용하여 분석하였다

전극의 기공구조 및 표면 형태 관찰. 제조된 전극의 기공구조를 확인하기 위해서 전극지지체를 제거한 촉매 층만을 시료로 사용하였다. 각 시료들은 573K에서 잔류 압력을 10⁻³ torr 이하로 유지하며 약 7시간 동안 탈기시킨 후, ASAP 2010 (Micromeritics Co.)을 이용하여 77 K에서 상대 압력(P/P₀)에 따른 N₂ 기체의 흡착량을 측정하였다. 그리고 BET식을²¹ 이용하여 비표면적(S_{BET}) 및 총 기공부피(V_T) 그리고 미세기공부피 등을 측정하였으며, BJH식을²² 이용하여 기공크기 분포도(PSD)를 구하였다.

또한 카본블랙과 활성 탄소섬유의 질량비에 따른 전극의 표면을 주사전자현미경(JEOL JSM-840A, SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

백금의 담지율. 일반적으로 연료전지에서 소량의 촉매로 높은 전류밀도를 얻기 위해서는 전극 촉매 층의 백금 유실율을 최소화하여 높은 담지율을 가져야 한다. 따라서, 활성 탄소섬유 첨가에 따른 백금의 담지율의 변화를 고찰해 보았다. Table 1은 백금 콜로이드 용액을 구성비를 다르게 한 활성 탄소섬유와 카본블랙 분산용액에 첨가시킬 때의 담지율을 나타낸 것이다. 그 결과 콜로이드 방법을 사용하여 백금을 담지시킨 모든 시료들이 99.9%까지의 높은 담지율을 얻을 수 있었다. 활

Table 1. Loading Yield of Platinum after Impregnation of 10 wt% Pt on ACF&Carbon Black

support	platinum loading yield (%)
ACF:CB (0:10)	99.99
ACF:CB (3:7)	99.91
ACF:CB (5:5)	99.99

성 탄소섬유의 함량에 상관없이 모든 시료에서 99% 이상의 담지율을 나타낸 이유는 백금의 담지는 적절한 환원제의 농도와 담지시간 그리고 반응온도에는 크게 좌우되지만 담지체의 물리적 구조와는 무관하기 때문인 것으로 사료되어진다.

백금의 입자크기. X-선 회절방법은 물질의 구조 측정을 위하여 이용된 분석방법 중 가장 오래된 것 중의 하나로써 물질의 결정구조와 결합형태에 따라 회절 패턴이 달라져 물질의 정성분석이 가능하고 회절선의 강도를 측정해서 각 성분을 정량분석할 수도 있다. 또한 회절패턴에 따라 결정성의 좋고 나쁜 여부를 결정할 수 있으며 반경방향의 회절점의 분포로부터 입자 또는 결정의 크기를 계산하여 재료의 미세구조 정보를 해석할 수 있는 것으로 알려져 있다.^{23,24}

Figure 1은 백금 콜로이드 용액을 담지시켜 제조한 촉매의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. Figure 1로부터 얻은 XRD 회절에서 백금의 결정자 크기는 2θ가 39° 부근에서 나타나는 피크에 의해서 많이 결정되고 결정자 크기(L_C)는 아래의 식 (1)에서 나타난 바와 같이 Scherrer식에²⁵ 의해 계산할 수 있다.

$$L_C = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{1}$$

여기에서 L_C는 결정자 크기(Å), K는 Scherrer 상수(0.9), λ는 X-선 파장(Cu K_α = 0.154 nm), θ는 Bragg angle을 의미하며 β는(002) 회절선에서의 폭을 나타낸다.

Figure 1의 XRD 패턴으로부터 L_C를 구하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 백금 입자의 크기는 전극 촉매로서의 충분한 활성을 나타내는 34-67 Å

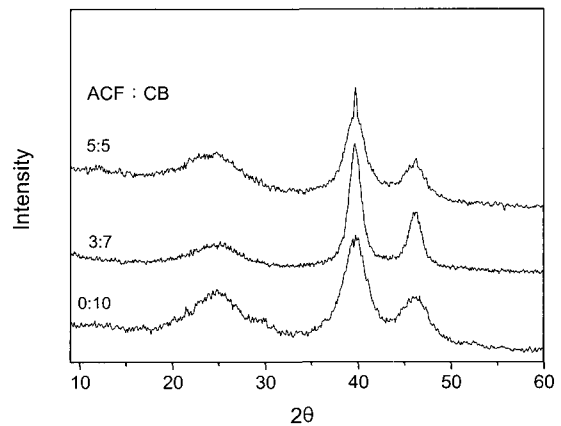


Figure 1. X-ray diffraction patterns of carbon-supported with Pt.

Table 2. Properties of the Pt/[ACF+CB] Powder

ACF : CB	L_c^a (Å)	average pore diameter (Å) from BET
0:10	34	71.6
3:7	42	48.4
5:5	67	29.4

^aCrystallite height.

의 미립화된 크기의 백금 입자를 확인할 수 있었다. 하지만 활성 탄소섬유의 함량에 따라 결정자 크기가 조금 커지는 변화를 확인할 수 있었는데 이는 활성 탄소섬유가 첨가됨에 따라 미세기공이 극히 발달하게 되어 평균 기공의 크기가 촉매 입자 크기보다 더 작아지게 됨으로써 촉매 입자가 기공 속으로 충분히 함침 환원되지 못하고 표면에서 환원 소결됨에 따라 촉매 입자가 커진 것으로 사료된다. 따라서 백금 입자크기를 가능한 작게 하고 최적화된 미세구조에서 최대의 촉매 활성점을 제공하여 향상된 반응 삼상 계면대를 얻기 위해서는 활성 탄소섬유를 30% 첨가하는 것이 적절하다고 관찰된다.

황의 제거율. 콜로이드법에 의해 제조한 Pt/[ACF+CB] 분말은 카본블랙 자체에서 유입되는 황 성분과 환원제인 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 가 Pt-S의 콜로이드를 만들 때 생기는 황 성분이 촉매독으로 작용하여 장기운전 시 전극 성능의 저하를 가져오는 원인이 되는 것으로 알려져 있다.²⁶ Figure 2는 황 성분을 제거하기 위하여 활성 탄소섬유의 함량이 30%인 전극을 환원성 분위기 도가니에서 900 °C, 1 시간 동안 열처리한 결과로써, (a)와 (b)는 각각 열처리하지 않은 Pt/[ACF+CB] 분말과 열처리한 Pt/[ACF+CB] 분말의 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다. 그리고 감소된 황성분의 정량분석한 결과는 Table 3에 정리하였다. Figure 2 및 Table 3에서 보는 바와 같이, 열처리에 의해 황 성분이 감소됨을 확인할 수 있었으며, 열처리 전의 Pt/[ACF+CB] 분말 중에는 황이 2.29 wt%가 속해 있었으나, 열처리한 결과 1.67 wt%로 줄어 약 30%의 감소율을 보였다. 이는 순수황의 일반적인 끓는점인 444.6 °C 이상의 온도로 열처리한 결과 나타난 것이라고 사료되며, 모든 시편을 열처리한 결과 활성 탄소섬유의 함량이 30%인 전극과 유사한 결과값이 나와 활성 탄소섬유의 첨가는 황의 제거율에는 큰 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었다.

전극의 다공도 측정. 표면적은 촉매의 물리적 상태나 세공유무를 나타내는 개략적이면서도 가장 기본적인 성질이다. 촉매 활성을 단위 표면적당 활성으로 나타낼 때의 표면적은 촉매활성의 기본 평가 단위로 알려지고

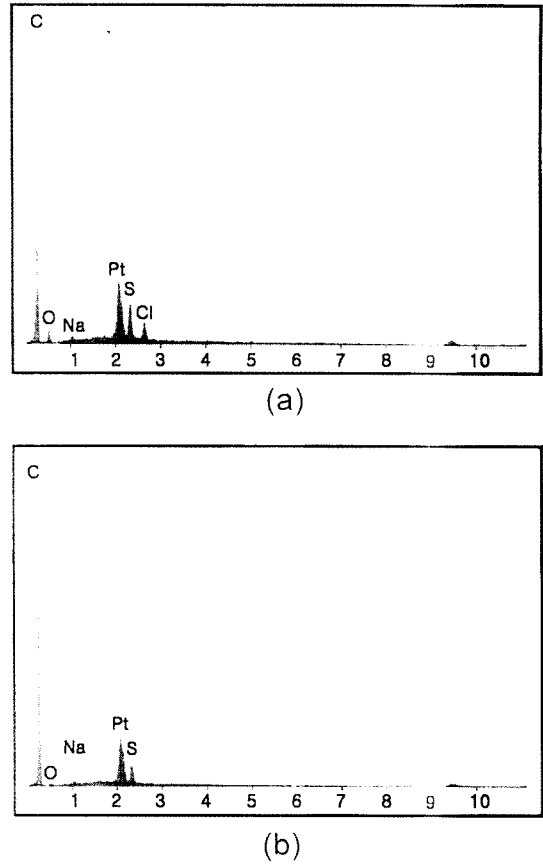


Figure 2. EDS spectra of Pt/[ACF+CB] powder (a) non-treated and (b) heat-treated.

Table 3. Removal Ratio of Sulfur

	concentration of sulfur (wt%)	removal ratio of sulfur (%)
non-treated	2.29	27
heat-treated	1.67	

있다. 표면적이 넓어야 반응에 참여할 수 있는 표면이 많아지므로, 각 활성점의 활성이 그리 크지 않아도 표면적이 크면 촉매로 사용될 수 있다고 보고되어지고 있다.²⁷ Figure 3은 활성 탄소섬유의 함량에 따른 전극의 $\text{N}_2/77\text{K}$ 흡착등온곡선을 나타낸 것이다. Figure 3에서 나타난 바와 같이 전극의 흡착등온곡선은 IUPAC에서 정한 분류 형태 중 제 IV형 형태를 이루고 있음을 확인할 수 있었고, 활성 탄소섬유의 함량이 증가함에 따라 미세기공의 함량이 증가하여 낮은 상대 압력에서의 흡착량이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 제 IV형 흡착등온선은 15-1000 Å의 세공 반경을 갖는, 즉 중간 크기의 세공이 미세기공과 함께 존재하는 것으로 알려

져 있다.²⁸

Figure 4는 등온흡착으로부터 얻은 데이터에서 기공 크기 분포를 구하여 나타낸 것이다. 활성 탄소섬유 함량에 따른 전극의 기공구조의 변화를 알아보기 위하여 BJH식을²² 이용하여 기공분포도를 구한 결과 Figure 4에서 보는 바와 같이 활성 탄소섬유의 함량이 증가함에 따라 미세기공의 함량이 증가하는 현상을 나타내었다. 이는 작은 입자 형태의 카본블랙이 긴 섬유상인 활성 탄소섬유 사이의 큰 기공들을 채워주어 거시기공을 미세기공으로 바꾸어주고, 활성 탄소섬유 자체의 수 nm 수준의 미세기공에 의해 전체적으로 거대기공에 대한 미세기공의 비를 증가시켜 주는 역할을 하는 것으로 사료된다. 그러나 Table 4에서 나타낸 바와 같이 활성 탄소섬유의 함량이 50%에서는 미세기공도가 30%에 비해 조금 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 활성 탄소섬유가 가지는 미세기공도는 증가하지만, 긴 섬유상의 활성 탄소섬유 사이를 채워줄 카본블랙이 부족하기 때문에 거대기공의 비율도 같이 증가하여 미세기공도가 떨어지는 것으로 사료된다. 이 결과 활성 탄소섬유를 30% 첨가하였을 때 산소 환원반응이 직접 일어나는 장소인

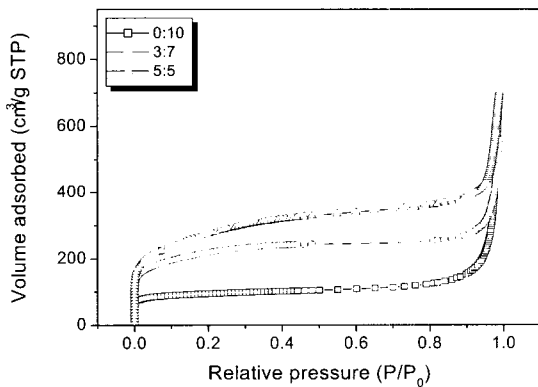


Figure 3. Specific surface area of each electrode.

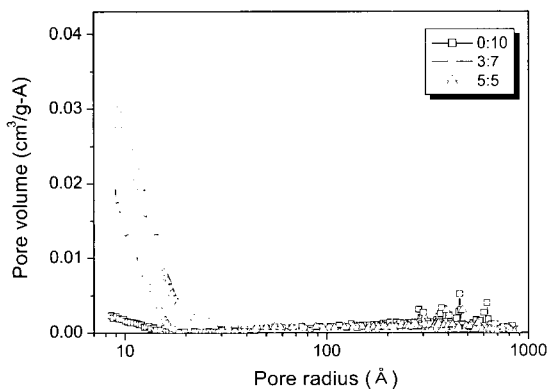


Figure 4. Pore size distribution of each electrode.

Table 4. BET Data of Each Electrode with Different Weight Ratios of Activated Carbon Fiber to Carbon Black

ACF : CB	BET surface area (m ² /g)	microporosity (%)
0:10	358	10.7
3:7	781	41.3
5:5	962	40.6

촉매 반응 층의 미세기공을 최적화시켜 전극의 반응 면적을 확대시킴을 확인할 수 있었다.

전극의 표면형태 관찰. Figure 5의 (a), (b), (c)는 50000 배의 배율로 활성 탄소섬유의 함량에 따른 전극의 표면형태를 SEM 사진으로 나타낸 것이다. Figure 5의 화살표 부분을 살펴보면 활성 탄소섬유의 함량이 늘어남에 따라 전극 표면이 더욱 조밀해지며, 기공 분포는 지름이 0.1 μm 이하의 미세기공이 주를 이루게 된다. 이러한 미세기공은 액상의 전해질, 고상의 촉매, 기상의 반응기체가 서로 접하게 되는 반응 삼상 계면대가 형성하게 되는데 이 부분의 면적이 증가할수록 삼상 계면대가 넓은 구조를 갖추게 됨을 관찰할 수 있었다. 따라서 활성 탄소섬유의 첨가는 미세기공분포를 증가시켜 반응 삼상 계면대의 반응점을 넓힘을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 카본블랙에 활성 탄소섬유의 함량을 달리하여 혼합하고 백금을 담지시켜 전극을 제조한 후 활성 탄소섬유 함량 변화에 따른 담지율 및 그 구조적인 특징을 관찰해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 백금의 담지는 환원제를 사용하여 백금을 콜로이드화시킨 후 카본 담체에 백금 촉매를 담지시키는 방법으로 인해 활성 탄소섬유의 함량에는 관계없이 우수한 담지율을 유지할 수 있었다. 활성 탄소섬유의 함량이 30%인 경우에 미세기공의 비율을 극대화시켜 액상의 전해질, 고상의 촉매, 기상의 반응기체가 접하는 반응 삼상 계면대의 면적을 최대화시키는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 활성 탄소섬유 함량이 50%까지 증가하게 되면 원료물질의 미세기공이 촉매의 입자크기보다 발달하게 되어 백금의 입자크기가 커지는 현상과 미세기공도가 오히려 떨어지는 현상이 관찰되었다.

따라서 활성 탄소섬유를 30% 첨가하는 것이 가능한 적은 백금의 입자크기를 가지고 미세구조를 최적화시키게 되어 최대의 촉매 활성점을 제공하여 반응 삼상 계면대가 향상됨을 확인할 수 있었다.

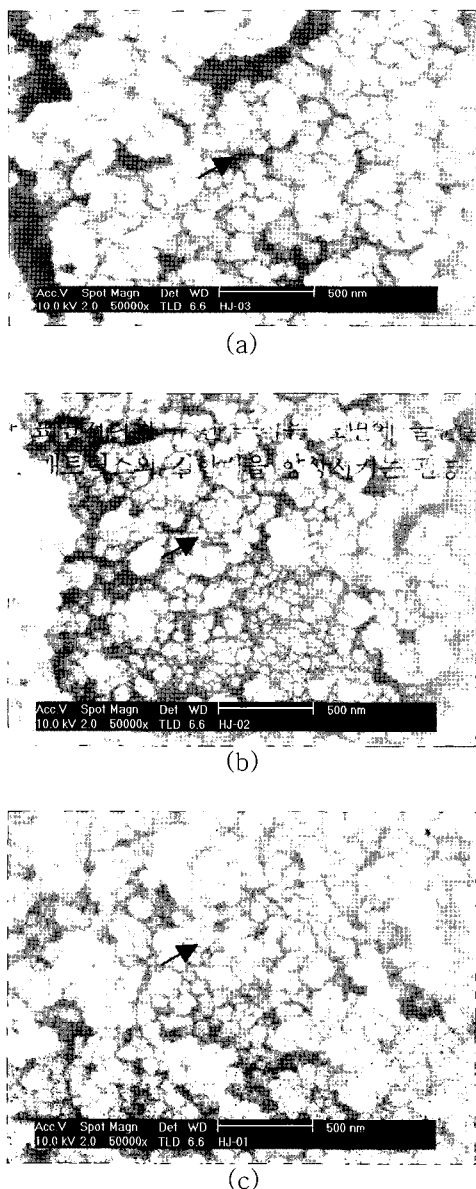


Figure 5. Morphology of electrodes with different ratios of carbon powder (50000×) ACF : CB = (a) 0:10, (b) 3:7, and (c) 5:5.

References

1. A. Mcdougall, *Fuel Cells*, John Wiley & Sons, New York, 1976.
2. N. Giordano, E. Passalacqua, V. Recupero, M. Vivaldi, E. J. Taylor, and G. Wilemski, *Electrochimica Acta*, **35**, 1411 (1990).

3. A. J. Appleby, *J. Power Sources*, **63**, 280 (1996).
4. M. Neergat and A. K. Shukla, *J. Power Sources*, **102**, 317 (2001).
5. M. Watanabe, M. Tomigawa, and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 81 (1985).
6. G. J. K. Acres, J. C. Frost, G. A. Hards, R. J. Potter, T. R. Ralph, D. Thompsett, H. T. Burstein, and G. J. Hutchings, *Catal. Today*, **38**, 393 (1997).
7. M. Ghouse, *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 955 (1998).
8. S. Motoo, M. Watanabe, and N. Furuya, *J. Electroanal. Chem.*, **160**, 351 (1989).
9. M. Hojo, M. Okuda, and M. Nakamura, *J. Power Sources*, **61**, 73 (1996).
10. M. Watanabe, K. Makita, H. Usami, and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **197**, 195 (1986).
11. E. Passalacqua, P. L. Antonucci, M. Vivaldi, A. Patti, V. Antonucci, N. Giordano, and K. Kinoshita, *Electrochim. Acta*, **37**, 2725 (1992).
12. D. Chu, *Electrochim. Acta*, **43**, 3711 (1998).
13. S. J. Park and K. D. Kim, *Carbon*, **39**, 1741 (2001).
14. S. J. Park and W. Y. Jung, *J. Colloid Interface Sci.*, **243**, 316 (2001).
15. S. J. Park and Y. S. Jang, *J. Colloid Interface Sci.*, **249**, 458 (2002).
16. R. Holze and W. Vielsich, *Electrochim. Acta*, **29**, 607 (1984).
17. V. Janan and E. J. Taylor, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2299 (1983).
18. D. S. Chan and C. C. Wan, *J. Power Sources*, **50**, 261 (1994).
19. M. Ghouse, A. Al-Boeiz, H. Abaoud, and M. Al-Garni, *Int. J. Hydrog. Energy*, **20**, 727 (1995).
20. N. Giordano, E. Passalacqua, L. Pino, A. S. Arico, V. Antonucci, M. Vivaldi, and K. Kinoshita, *Electrochim. Acta*, **36**, 1979 (1991).
21. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
22. E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
23. F. Beguin, S. Moreau, and J. Choisnet, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1049 (1996).
24. S. J. Park and J. S. Kim, *Carbon*, **39**, 2011 (2001).
25. P. Scherrer, *Gott. Nachr.*, **2**, 98 (1918).
26. W. Erley and H. Wagner, *J. Catal.*, **53**, 287 (1978).
27. B. J. Park, S. J. Park, and S. K. Ryu, *J. Colloid Interface Sci.*, **217**, 142 (1999).
28. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd Ed., Academic Press, London, 1982.