

백금 나노입자 전착의 전기화학적 분석

이혜민 · 조성운 · 김준현 · 김창구[†]

아주대학교 화학공학과, 에너지시스템학과
16499 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206
(2014년 11월 24일 접수, 2014년 12월 17일 수정본 접수, 2014년 12월 18일 채택)

Electrochemical Analysis of the Electrodeposition of Platinum Nanoparticles

Hae-Min Lee, Sung-Woon Cho, Jun-Hyun Kim and Chang-Koo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Department of Energy Systems Research, Ajou University,
206 Worldcup-ro, Yeongtong-gu, Suwon 16499 Korea
(Received 24 November 2014; Received in revised form 17 December 2014; accepted 18 December 2014)

요 약

나노입자를 기판 위에 직접 부착시키는 방법인 전착(electrodeposition)을 이용하여 저가의 그래파이트(graphite) 기판 위에 백금 나노입자를 직접 부착시킬 수 있는 전착 욕(bath)을 개발하였고, 백금 나노입자 전착반응의 전기화학적 특성을 분석하였다. 백금 나노입자 전착의 분극 거동 분석을 통하여 반응메커니즘을 파악하였고, 순환전위측정(cyclic voltammetry)을 통하여 백금 나노입자 전착에서는 물질전달이 속도결정단계임을 확인하였다. 또한 시간대전류법(chronoamperometry)으로 분석한 백금 나노입자 전착의 전류밀도 변화 양상은 백금 나노입자의 결정핵 생성 메커니즘이 instantaneous로 판명되었다. 그래파이트는 다른 탄소계열 기판에 비하여 매우 저가이기 때문에 그래파이트 기판 위에 백금 나노입자를 직접 부착시키는 기술은 산업적으로 유용할 것으로 기대한다.

Abstract – A bath for electrodeposition of platinum nanoparticles on low-cost graphite substrates was developed to attach nanoparticles directly onto a substrate, and electrochemical characteristics of the electrodeposition of platinum nanoparticles were investigated. The reaction mechanism was examined by the analysis of polarization behavior. Cyclic voltammetry measurements revealed that the electrodeposition of platinum nanoparticles was limited by mass transfer. The chronoamperometric study showed an instantaneous nucleation mechanism during the electrodeposition of platinum nanoparticles on graphite. Because graphite is much cheaper than other carbon-based substrates, the electrodeposition of platinum nanoparticles on the graphite is expected to have useful applications.

Key words: Electrodeposition, Platinum Nanoparticle, Graphite Substrate, Reaction Mechanism

1. 서 론

나노입자(nanoparticle)는 표면적 대 부피의 비율이 매우 커서 반응의 매개체로 사용될 경우 반응속도를 높일 수 있는 장점이 있고, 입자 표면구조의 특이함으로 인하여 독특한 표면반응을 나타낸다. 이러한 과립(granule) 형태의 나노입자에 대한 연구는 1960년대에 시작된 이래 지속적으로 발전해왔다[1]. 나노기술이 발달함에 따라 나노입자는 다양한 분야에서 응용되고 있는데, 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru) 등의 금속 나노입자는 연료전지(fuel cell), 센서(sensor), 생명진단 소자, 환경 오염물질 처리 등 다양한

분야에서 크게 주목받고 있다[2-10]. 또한, 단일금속으로 이루어진 나노입자뿐만 아니라 나노입자의 활성을 극대화시키기 위하여 합금 형태의 나노입자가 사용되기도 하는데 Pt/Pd, Pt/Ru, Pd/Ru 등 이금속 나노입자(bimetallic nanoparticle)와 Pt/Pd/Ru 같이 세 가지 금속 이상을 합금하여 나노입자를 제조하기도 한다[11,12]. 더불어 core/shell 구조의 나노입자 역시 크게 주목받고 있다.

특히 백금 나노입자는 촉매로서의 활성이 높아서 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)나 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC) 등과 같은 연료전지의 전극물질, 수질 오염물질 제거, 대기 중 휘발성 유기화합물의 분해에 사용되는 등 응용의 폭이 넓다.

지금까지 백금 나노입자는 주로 졸-겔(sol-gel)법과 화학적 환원(chemical reduction)법에 의하여 제조되어 왔다[13,14]. 졸-겔 방법은 백금 나노입자의 전구체로부터 콜로이드 용액을 만들고 이 콜로이드 입자로부터 나노입자를 얻는 방식이다. 또한 화학적 환원법은

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: changkoo@ajou.ac.kr

*이 논문은 서울대학교 김화용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

백금이온이 들어있는 용액에 환원제를 첨가하여 백금이온이 환원되면서 동시에 결정으로 성장되는 방법이다.

백금 나노입자가 주요 응용분야인 연료전지, 오염물질 처리, 생명진단 소자에 사용된다면 이들 입자가 특정 기판 위에 부착(attachment)되어야 한다. 기존의 졸-겔법과 화학적 환원법은 비교적 간단하게 백금 나노입자의 제조가 가능하다는 장점이 있지만, 이들 방법으로는 기판 위에 직접 나노입자를 부착시킬 수가 없다. 예를 들어, 연료전지용 전극의 경우 콜로이드나 파우더 상태의 나노입자를 바로 사용할 수가 없고 이를 담지체에 담지하여 사용한다. 따라서 백금 나노입자 전극을 제조하기 위하여 졸-겔법이나 화학적 환원법을 이용할 경우 백금 나노입자를 기판 위에 부착하기 위하여 추가적인 공정이 필요할 뿐만 아니라 기판과 백금 사이에 부착제가 사용되는 등 공정이 복잡해지고 이에 따른 비용도 증가하여 비효율적이다.

백금 나노입자를 기판 위에 직접 부착시키는 효과적인 방법 중의 하나가 전착(electrodeposition)이다. 전착은 원하는 기판에 외부전류를 가하여 금속 이온을 환원하는 방법으로 매우 간단하며 전착을 이용하면 기판 위에서 백금 나노입자의 직접 제조가 가능하다. 하지만 전착은 전극표면에서의 결정 성장이 매우 빠르기 때문에 나노입자의 크기나 형상에 대한 수준 높은 제어가 필요하다.

지금까지 문헌에 보고된 백금 나노입자의 전착은 주로 고가의 기판을 이용하여 수행되었다. Lu와 Zangari는 highly oriented pyrolytic graphite(HOPG)를 기판으로 사용하여 백금 나노입자를 순환전위측정법(cyclic voltammetry method)으로 전착시켰다[2,3]. Duarte 등은 glassy carbon(GC), carbon fiber, carbon fiber cloth를 작업전극으로 사용하여 전착하였으며[4], Guo와 Li는 single wall nanotube(SWNT) 위에 동전위법(potentiodynamic method)을 이용하여 전착하였다[15]. 비록 HOPG, GC, SWNT 기판들을 이용하여 백금 나노입자의 전착이 실현되었지만, 이러한 기판은 산업적으로 쓰이기엔 매우 고가라는 점이 단점이다.

본 연구에서는 탄소 기판 중에서 가장 저가인 normal graphite를 사용하여 백금 나노입자를 전착하고 전착반응의 전기화학적 특성을 살펴보았다. 백금 나노입자 전착 시 분극 거동, 순환전위측정, 시간대전류측정을 통하여 백금 나노입자 전착의 반응 메커니즘과 결정핵 생성 메커니즘을 규명하였다. 또한 SEM(scanning electron microscope) 분석을 통하여 전착된 백금 나노입자의 형상도 확인하였다.

2. 실험

정전위법(potentiostatic method)으로 백금 나노입자를 graphite 기판 위에 전착하였다. 이 때 사용된 graphite는 rod 형태의 graphite 이었고, 노출된 면적은 0.2827 cm² 이었다. 백금의 전구체로서 10 mM의 H₂PtCl₆(chloroplatinic acid)이 사용되었으며, 10 mM의 HOC(COONa)(CH₂COONa)₂·2H₂O (tri-sodium citrate, TSC)가 착이온 형성물질(complexing agent)로 사용되었다. Citrate 전해질은 독성이 없고 수용액 내에서 완충 작용을 하며, 정밀한 전착이 요구될 때 많이 사용되고 있다[4]. 이 시약들은 2차 증류수에 녹인 수용액 상태이며, 분석 전에 99.999%의 질소를 5분간 전해질 내에 주입하여 전해질 내의 산소를 제거한 후 실험을 진행하였다.

백금 나노입자의 전착과 전기화학분석은 일정전위법(potentiostat, VSP-Princeton Applied Research)에 연결된 표준 삼전극 셀을 이용하여 수행되었다. 기준전극(reference electrode)으로는 saturated Ag/

AgCl 전극을, 대전극(counter electrode)으로는 백금으로 코팅된 티타늄(Ti) 망(mesh)을 이용하였다. 작업전극(working electrode)은 지름이 6 mm인 99.995%의 graphite rod를 사용하였다. Graphite rod는 바닥의 디스크(disk)만 노출 되도록 rod의 옆면은 에나멜을 칠해 전착 반응이 일어나지 않도록 하였다. 실험 전에 4000 등급의 SiC 페이퍼와 1μm Alumina suspension을 이용하여 디스크 면을 단계적으로 연마하여 가끔씩 평탄한 graphite 면이 되도록 하였다. 연마 후에는 graphite rod에 잔류하는 유기 오염물질을 제거하기 위해 8시간 동안 rod를 에탄올에 담근 뒤 2차 증류수로 세척하였다. 세척한 graphite rod는 70 °C의 오븐에 24시간 건조시켰다. 백금 나노입자의 표면 형상은 field emission-scanning electron microscope(FE-SEM, Hitachi, S-4800)로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

백금 나노입자를 전착하기 위해서는 전착에 필요한 환원전위를 알아야 한다. 환원전위는 순환전위측정(cyclic voltammetry)을 시행하여 산화/환원 전류의 피크해석을 통해 결정하였다. Fig. 1은 10 mM의 H₂PtCl₆과 10 mM의 TSC로 이루어진 수용액에 graphite 기판을 사용하여 순환전위측정을 시행한 그래프이다. 전위는 5 mV/s의 주사속도(scan rate)로 0.1 V에서 시작하여 음(cathodic)의 방향으로 -0.4 V까지 인가한 후 다시 0.1 V로 돌아오도록 설정하였다. 전위가 -0.1 V, -0.16 V, -0.24 V에서 보이는 피크는 반응물이 이동하는 속도와 표면에서 반응물이 소모되는데 걸리는 속도의 차이에 의한 한계전류밀도(limiting current density) 피크이다. 반응물은 주로 확산에 의하여 전극에 도달하는데 확산에 의하여 반응물이 전극표면에 도달하는 속도가 반응에 의하여 소모되는 속도보다 느리면 전극표면에서 반응을 할 수 있는 이온들이 제한된다. 이처럼 확산이 전류 증가를 제한하게 되면 한계전류밀도 피크가 형성된다.

Feltham과 Spiro는 H₂PtCl₆으로부터 백금의 전착 메커니즘을 다음과 같은 반응식으로 표현하였다[16].

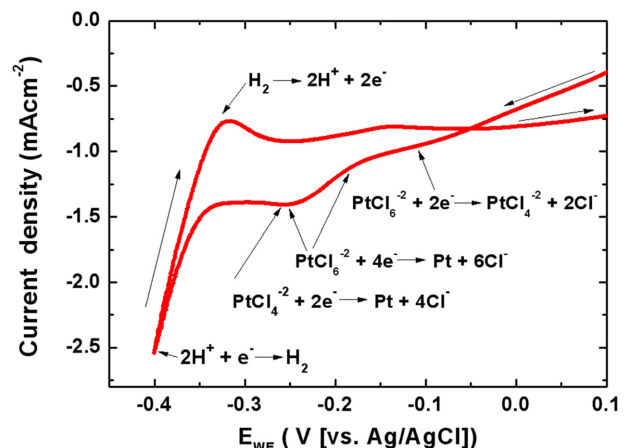
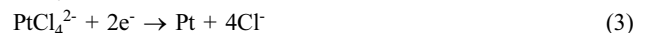
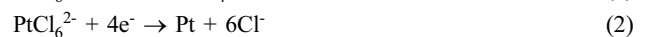


Fig. 1. Cyclic voltammograms of an aqueous electrolyte containing 10 mM of H₂PtCl₆ and 10 mM of TSC on a graphite disk electrode.

Fig. 1에서는 Feltham과 Spiro가 제안한 백금의 세 단계 환원과정을 모두 확인할 수 있다. 음의 방향으로 -0.1 V에서 보이는 피크는 Pt(IV)에서 Pt(II)로의 환원에 의한 피크이며, 이는 백금 나노입자의 미달전위 전착(underpotential deposition)을 나타낸다[16]. -0.16 V와 -0.24 V에서 보이는 플라토(plateau)는 Pt(IV)에서 Pt(0)로의 환원이 동시에 진행됨을 뜻한다. -0.24 V에서 전류밀도 피크의 세기가 커지는 것은 해당 전위에서의 환원반응이 앞선 두 반응보다 우세하게 일어남을 의미한다. 또한 -0.33 V 부근의 피크는 수소이온이 흡착원자로 환원되고 있음을 의미한다. 좀 더 음의 전위에서 전극의 표면은 수소의 재결합(hydrogen recombination)으로 포화가 되고, 이미 형성된 백금 나노입자 위에서 수소 생성은 더욱 활발히 일어나 -0.4 V에서는 강한 피크가 형성되었다. 양의 방향으로 -0.32 V에 보이는 피크는 백금 전극에서 확산되지 않은 일부 수소의 산화를 나타내지만 백금의 환원이 일어나고 있는 동안 발생하기 때문에 전체 전류는 음(minus)의 값을 가진다. 0.13 V의 약한 플라토는 강하게 흡착된 수소의 산화와 탈착 과정으로 설명될 수 있다[2]. 위 분극 거동을 통해 10 mM의 H_2PtCl_6 과 10 mM의 TSC가 포함된 수용액에서 백금 전착에 필요한 충분한 환원전위는 -0.35 V로 결정하였다.

Fig. 2(a)는 10 mM의 H_2PtCl_6 과 10 mM의 TSC가 포함된 수용액에서 graphite 전극을 이용하여 다양한 주사속도에서 수행한 순환 전위측정 결과이다. 전착반응은 수용액 내의 이온이 작업전극으로 확산하여 전극에 흡착한 후 전자를 받아서 환원하는 비균일상 반응

(heterogeneous reaction)의 한 종류이다. 비균일상 반응은 크게 물질전달 및 흡착, 표면반응, 탈착 등으로 구분된다. 하지만 전착반응은 반응물이 작업전극에 달라붙기 때문에 탈착은 거의 없다. 즉, 물질전달과 표면반응이 전착의 반응 속도를 결정한다. 이 중에서 물질전달이 전착반응의 속도결정단계일 때 피크 전류밀도와 주사속도와 관계는 식 (4)와 같다[17].

$$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o^* v^{1/2} \quad (4)$$

여기서 i_p 는 피크 전류밀도, F 는 파라데이(Faraday) 상수, R 는 기체 상수, T 는 온도, n 은 이온 하나가 전기화학반응을 할 때 필요한 전자갯수, A 는 면적, D_o 는 수용액 내에서 이온의 확산계수, C_o^* 는 이온의 농도, v 는 주사속도(scan rate)이다. 이 때, 피크 전류밀도와 주사속도를 제외하고는 모두 상수로 취급할 수 있기 때문에 피크 전류밀도와 주사속도의 제공근이 선형으로 비례하는 관계를 나타내면 물질전달이 반응속도를 결정한다고 할 수 있다. 피크 전류밀도와 주사속도의 제공근을 Fig. 2(b)에 도시하였고, 이들은 서로 선형으로 비례하는 관계임이 확인되었다. 따라서 백금의 전착에서는 물질전달이 속도결정단계라고 할 수 있다. 일반적으로 단일성분의 전착반응은 물질전달 과정이 반응속도를 결정하는 것으로 알려져 있다[17].

시간대전류법(chronoamperometry)은 환원전위를 일정하게 인가할 때 전류밀도가 어떻게 변화하는지 측정하는 방법이다. 이는 전착과정 동안 결정핵 생성(nucleation)과 성장(growth) 메커니즘을 알 수 있는 적절한 방법으로 알려져 있다. 결정핵 생성은 instantaneous 메커니즘과 progressive 메커니즘으로 분류된다. Instantaneous 메커니즘은 모든 결정핵이 동시에 형성이 되어서 박막의 성장 속도가 비교적 느린 경우이고, progressive 메커니즘은 전착 과정이 진행되는 동안 새로운 결정핵이 형성되어 박막성장 속도가 상대적으로 빠른 경우이다. 이 두 가지 결정핵 생성 메커니즘은 Scharifker와 Hills에 의하여 이론적으로 제안되었으며 아래의 식처럼 표현된다[18].

$$\left(\frac{I}{I_m} \right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t}{t_m} \right)^{-1} \left[1 - \exp \left\{ -1.2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right\} \right]^2 \quad (5)$$

$$\left(\frac{I}{I_m} \right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m} \right)^{-1} \left[1 - \exp \left\{ -2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right\} \right]^2 \quad (6)$$

여기서 I_m 과 t_m 은 각각 전류 과도(current transient) 그래프에서 환원 전류의 최대치와 그 때의 시간을 나타낸다. 전류 과도 그래프는 환원 시간에 따라 두 부분으로 나뉜다. 환원시간이 t_m 보다 작은 구간은 작업전극에서 나온 전하가 전기 이중층(electrical double layer)을 충전하는 구간이며, 환원시간이 t_m 보다 큰 구간은 전자들이 작업전극에 흡착된 이온에 전달되어 이온의 환원이 시작되는 구간이다. 즉, 나노입자의 결정핵 생성은 환원시간이 t_m 보다 큰 구간에서 이루어진다. 입자의 크기가 비교적 균일하고 입자를 기판 위에 고르게 분포시키기 위해서는 instantaneous 메커니즘을 따르는 것이 좋다.

Fig. 3은 10 mM의 H_2PtCl_6 과 10 mM의 TSC가 포함되어 있는 수용액에서 graphite 전극에 여러 환원 전위를 인가하였을 때 전류 과도 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 인가하는 환원 전위가 작을수록 전기이중층을 충전하는데 걸리는 시간과 한계전류에 도달하는 시간이 상대적으로 짧으며 그 피크가 뚜렷하지 않다. 이는 백금의 환원이 충분히 일어나지 않는 것을 의미하는데 앞서 순환전위측정

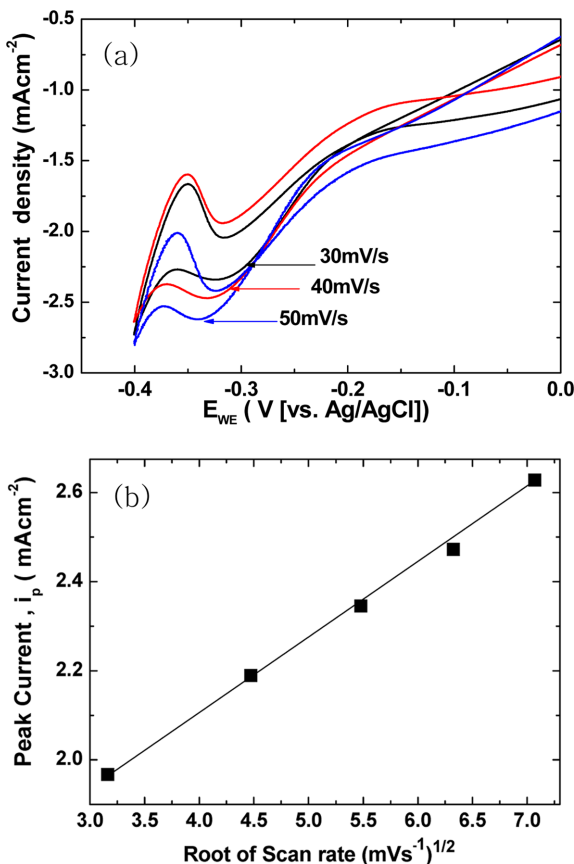


Fig. 2. (a) Cyclic voltammograms of an aqueous electrolyte containing 10 mM of H_2PtCl_6 and 10 mM of TSC on a graphite disk electrode at various scan rates. (b) A plot of peak current density with respect to square root of scan rate to check whether diffusion is a rate-limiting step.

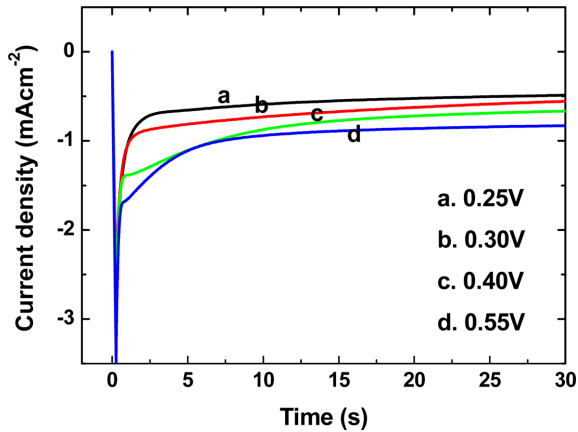


Fig. 3. Current transients of an aqueous electrolyte containing 10 mM of H_2PtCl_6 and 10 mM of TSC on a graphite disk electrode at various potentials.

에서 얻은 결과와 일치한다. -0.35 V 이상의 충분한 환원 전위가 공급되면 Fig. 3의 c, d와 같은 현상이 일어나며, 이는 결정핵 생성 메커니즘 해석시 중요한 역할을 한다.

Fig. 3에서 $(I/I_m)^2$ 과 (t/t_m) 의 관계를 얻을 수 있는데 이를 Scharifker과 Hills 모델과 함께 Fig. 4에 도시하였다. 이 그래프에서 instantaneous 메커니즘과 progressive 메커니즘의 이론적인 곡선은 실선으로 표시하였고 실험데이터는 점선으로 표시하였다. 그림에서 보듯이 낮은 환원전위(-0.25 V , 0.3 V)에서는 실험에서 얻은 값이 두 이론적 모

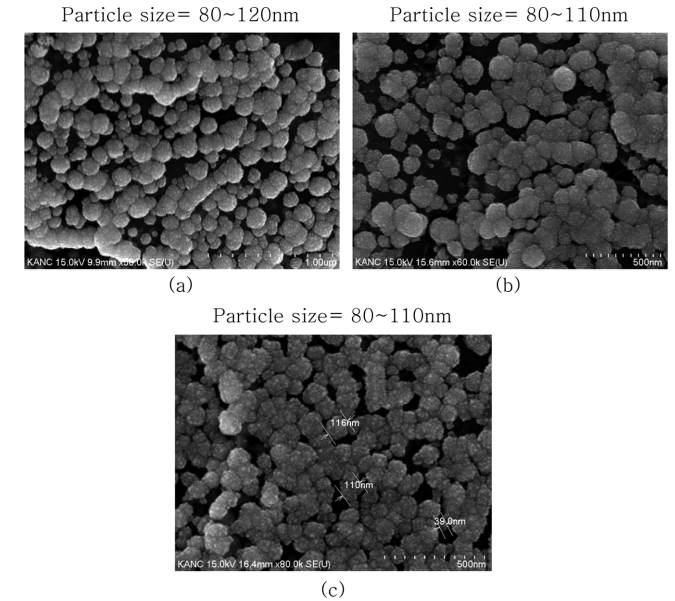
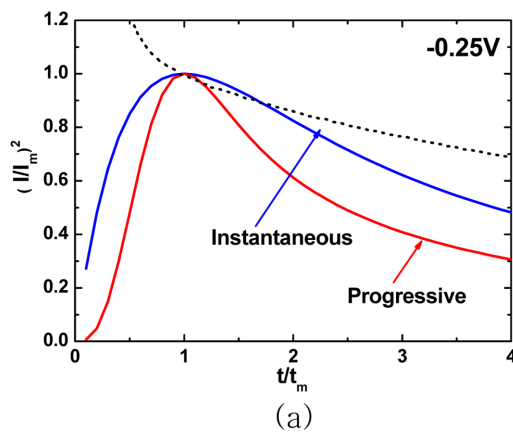


Fig. 5. SEM images of platinum nanoparticles electrodeposited by 300 cycles of cyclic voltammetry in an aqueous electrolyte containing 10 mM of H_2PtCl_6 and 10 mM of TSC on a graphite disk electrode at scan rates of (a) 50 mV/s, (b) 400 mV/s, and (c) 800 mV/s.

델에서 모두 벗어나있는데 이는 낮은 환원전위에서 결정핵 생성이 충분하지 않음을 뒷받침한다. 반면 환원전위가 -0.4 V 이상에서는

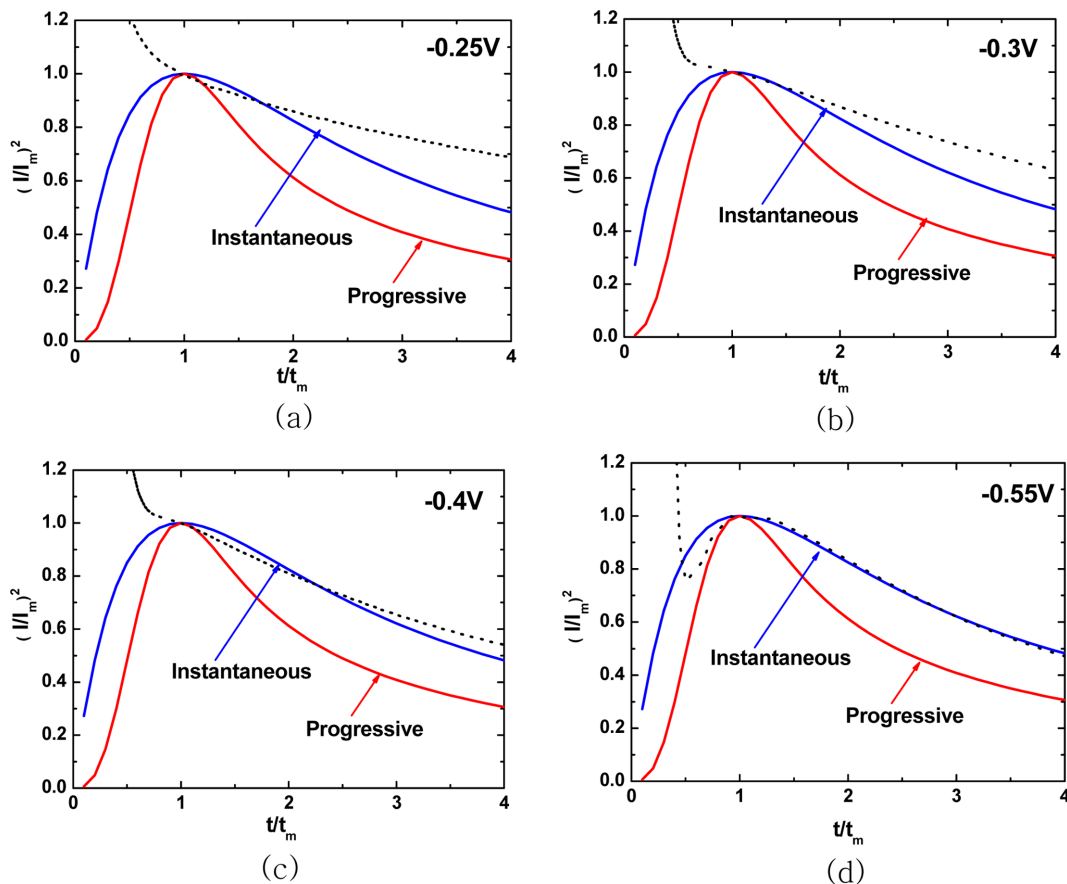


Fig. 4. Comparison of the theoretical and experimental data (dot) derived from Fig. 3 for nucleation growth of Pt nanoparticles at (a) -0.25 V , (b) -0.3 V , (c) -0.4 V , and (d) -0.55 V .

백금 나노입자의 결정핵 생성이 instantaneous 메커니즘을 잘 따름을 볼 수 있다.

Fig. 5는 10 mM의 H_2PtCl_6 와 10 mM의 TSC 가 포함된 용액의 순환전위측정을 300번 반복하여 graphite 위에 전착한 백금 나노입자의 SEM 사진이다. 이 때 인가한 전위의 범위는 0.1~0.4 V이었다. 주사속도를 50~800 mV/s로 다양하게 인가하였지만, 백금 나노입자의 크기는 크게 영향을 받지 않았다. 또한 나노입자의 크기는 100 nm 정도로 균일하였고, 뭉치지 않고 비교적 넓게 분포하였다. 이는 백금 나노입자의 결정핵 생성이 instantaneous 메커니즘을 따름을 암시한다.

4. 결 론

H_2PtCl_6 을 전구체로 사용하여 정전위법으로 백금 나노입자를 graphite 기판 위에 전착하고, 전착반응의 전기화학적 특성을 분석하였다. 백금 나노입자 전착의 분극 거동 분석 결과, Feltham과 Spiro가 제안한 백금의 세 단계 환원과정이 확인되었고 백금 전착에 필요한 충분한 환원전위는 -0.35 V로 결정되었다. 주사속도를 달리하여 수행된 순환전위측정 그래프의 피크 전류밀도와 주사속도의 제곱근은 선형으로 비례하였고, 이는 백금 나노입자의 전착에서는 물질전달이 속도결정단계임을 의미하였다. 시간대전류법으로 백금 나노입자 전착의 전류밀도 변화 양상을 파악한 결과 백금 나노입자의 결정핵 생성은 instantaneous 메커니즘을 잘 따름을 확인하였다. SEM 측정을 통하여 백금 나노입자는 100 nm 정도의 크기로 뭉치지 않고 비교적 넓게 분포되어 전착되었음이 관측되었고, 이 또한 백금 나노입자의 결정핵 생성이 instantaneous 메커니즘을 따름을 뒷받침 해주었다.

감 사

이 연구는 한국연구재단의 중견연구자지원사업(과제번호 2015R1A2A2A01002305), 우수제조기술연구센터사업(ATC, 과제번호 10039034)과 산학협력선도대학(LINC) 육성사업의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Abeles, B., Sheng, P., Coutts, M. D. and Arie, Y., "Structural and Electrical Properties of Granular Metal Films," *Adv. Phys.*, **24**, 407-461(1975).
2. Lu, G. and Zangari, G., "Electrodeposition of Platinum on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. Part I: Electrochemical Characterization," *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7998-8007(2005).
3. Lu, G. and Zangari, G., "Electrodeposition of Platinum Nanoparticles on Highly Oriented Pyrolytic Graphite Part II: Morphological Characterization by Atomic Force Microscopy," *Electrochim. Acta*, **51**, 2531-2538(2006).
4. Duarte, M. M. E., Pilla, A. S., Sieben, J. M. and Mayer, C. E., "Platinum Particles Electrodeposition on Carbon Substrates," *Electrochem. Commun.*, **8**, 159-164(2006).
5. Tsai, M.-C., Yeh, T.-K. and Tsai, C.-H., "An Improved Electrodeposition Technique for Preparing Platinum and Platinum-Ruthenium Nanoparticles on Carbon Nanotubes Directly Grown on Carbon Cloth for Methanol Oxidation," *Electrochem. Commun.*, **8**, 1445-1452(2006).
6. El-Deab, M. S. and Ohsaka, T., "Electrocatalysis by Nanoparticles: Oxygen Reduction on Gold Nanoparticles-Electrodeposited Platinum Electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, **553**, 107-115(2003).
7. Naohara, H., Ye, S. and Uosaki, K., "Electrocatalytic Reactivity for Oxygen Reduction at Epitaxially Grown Pd Thin Layers of Various Thickness on Au(111) and Au(100)," *Electrochim. Acta*, **45**, 3305-3309(2000).
8. Kim, K. M., Kang, K.-Y., Choi, M. G. and Lee, Y.-G., "Anode Properties of Sn-Ni Nanoparticle Composites for Rechargeable Lithium Batteries," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 846-850(2011).
9. Bae, E., Park, H. J., Yoon, J., Kim, Y., Choi, K. and Yi, J., "Bacterial uptake of Silver Nanoparticles in the Presence of Humic Acid and $AgNO_3$," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 267-271(2011).
10. Guo, L., Liang, H., Xu, T., Li, C., Meng, Q., Liu, H. and Huang, Y., "A Facile Approach to Preparing Palladium Nanoparticles-embedded Polyvinylpyrrolidone (PVP) Heterogeneous Hybrid Nanofibers Mats by Electrospinning," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 2142-2150(2013).
11. Wu, G., Li, L. and Xu, B.-Q., "Effect of Electrochemical Polarization of PtRu/C Catalysts on Methanol Electrooxidation," *Electrochim. Acta*, **50**, 1-10(2004).
12. Oliveira, R. T. S., Santos, M. C., Marcussi, B. G., Nascente, P. A. P., Bulhões, L. O. S. and Pereira, E. C., "The Use of a Metallic Bilayer for the Oxidation of Small Organic Molecules," *J. Electroanal. Chem.*, **575**, 177-182(2005).
13. Pingarron, J. M., Yanez-Sedeno, P. and Gonzalez-Cortes, A., "Gold Nanoparticle-Based Electrochemical Biosensors," *Electrochim. Acta*, **53**, 5848-5866(2008).
14. Ramirez, E., Eradès, L., Philippot, K., Lecante, P. and Chaudret, B., "Shape Control of Platinum Nanoparticles," *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2219-2228(2007).
15. Guo, D.-J. and Li, H.-L., "High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Pt Nanoparticles on SWNT Bundles," *J. Electroanal. Chem.*, **573**, 197-202(2004).
16. Feltham, A. M. and Spiro, M., "Platinized Platinum Electrodes," *Chem. Rev.*, **71**, 177-193(1971).
17. Bard, A. J. and Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ(2001).
18. Scharifker, B. and Hills, G., "Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation," *Electrochim. Acta*, **28**, 879-889(1983).