

전기화학적 증착법에 의한 직접 메탄올 연료전지(DMFC)용 메조포러스 백금-금 합금전극제조

박은경 · 안재훈* · 김영수 · 김경화 · 백성현†

인하대학교 열플라즈마환경기술연구센터
402-751 인천광역시 남구 용현동 253

*포항공과대학교 화학과, BK21
790-784 포항시 효자동 산31

(2008년 4월 8일 접수, 2008년 5월 8일 채택)

Synthesis of Mesoporous Pt-Au Alloy Electrode by Electrodeposition Method for Direct Methanol Fuel Cell

Eun-Kyung Park, Jae-Hoon Ahn*, Young-Soo Kim, Kyung-Hwa Kim and Sung-Hyeon Baek†

Regional Innovation Center for Environmental Technology of Thermal Plasma (ETTP), Inha University
253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

*Department of Chemistry, BK School of Molecular Science, Pohang University of Science and Technology,
San 31 Hyoja-dong, Pohang 790-784, Korea

(Received 8 April 2008; accepted 8 May 2008)

요 약

계면활성제(P123)를 주형물질로 사용하여 메조포러스 구조의 Pt-Au 합금박막을 전기화학적 증착법에 의해 ITO가 코팅된 유리 위에 합성하였다. 전해질은 각각 10 mM의 H_2PtCl_6 와 $HAuCl_4$ 의 혼합용액에 일정량의 계면활성제를 첨가하여 사용하였다. TEM(Transmission Electron Microscopy) 분석을 통하여 기공구조를 확인하였고, SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석을 통하여 합성된 박막의 표면입자의 형태를 확인하였다. 합성된 메조포러스 구조의 Pt-Au 합금박막의 입자 함량비는 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석으로 조사하였다. 메탄올 산화에 대한 전기화학적 촉매활성과 박막의 안정성을 평가한 결과 메조포러스 구조일 때, 넓은 표면적으로 인해 산화전류밀도가 월등히 증가함을 알 수 있었으며, 순수한 Pt박막과 비교하였을 때 소량의 Au입자의 첨가로 촉매적 안정성이 향상됨을 확인하였다.

Abstract – Mesoporous Pt-Au alloy films were successfully fabricated on ITO-coated glass by electrodeposition method using tri-blockcopolymer (P123) as a templating agent. The electrolyte consisted of 10 mM hydrogen hexachloroplatinate (H_2PtCl_6), 10 mM hydrogen tetrachloroaurate ($HAuCl_4$), and proper amount of P123. For comparison, control samples were electrodeposited without $HAuCl_4$ and P123. Film composition was determined by EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), and the mesoporous structure was confirmed by TEM(Transmission Electron Microscopy). SEM(Scanning Electron Microscopy) was utilized to examine surface morphology, and it was observed that the addition of P123 affected the particle growth, resulting in the significant change of surface morphology. Methanol oxidation and CO oxidation were carried out to investigate electrocatalytic activities of synthesized samples. It was observed that the catalytic activity was strongly dependent on the film compositions. Compared with nonporous electrode prepared without P123 templating, mesoporous films prepared with P123 templating showed much higher catalytic activities and stability for both methanol oxidation and CO oxidation. These enhanced electrocatalytic activities were due to the high surface area and facilitated charge transfer of mesoporous films.

Key words: Electrodeposition, Mesoporous, Pt-Au Alloy

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shbaeck@inha.ac.kr

‡ 이 논문은 인하대학교 정성택 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

연료전지는 산화환원반응을 통하여 연료의 화학에너지를 전기에너지로 변환시켜 직류 전류를 생산하는 전지이며, 연료를 전기로 직접 변환시키기 때문에 에너지 변환 효율이 높다. 또한, 내부에 저장되어 있는 물질이 반응하여 에너지를 공급하는 종래의 전지와는 다르게 외부에서 연료가 공급되는 한 영구적으로 전기를 생산할 수 있는 특징이 있다. 운전 과정에서 오염물질을 거의 발생시키지 않아 친환경적이기 때문에 환경문제가 대두되고 있는 현재 차세대 대체 에너지원으로 각광받고 있다[1, 2]. 그러나 대부분의 연료전지의 연료인 수소는 가격이 비싸고 운송이 어려워 널리 활용되지 못하고 있다. 따라서 보다 저가이고 저장, 운송이 용이한 탄화수소들(메탄, 프로판, 가솔린, 디젤 또는 메탄올 등)을 연료로 이용하고자 하는 연구가 활발히 진행 중에 있다[3].

직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)는 수소를 연료로 사용하는 고분자 전해질형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)의 변환된 형태로써 유사한 구조와 작동원리를 갖고 있으나, 연료로 수소 대신 액체인 메탄올을 직접 산화전극(Anode)에 공급하여 사용한다. DMFC는 액체인 메탄올을 연료로 바로 이용하기 때문에 연료의 취급이 용이하며 연료공급 체계가 단순하고, 장치가 간단하여 전지의 소형화가 가능해 휴대전화, PMP, 노트북 등과 같은 휴대용 전자기기의 동력원, 소형 자동차용 전원 등에 가장 적합한 연료전지로 알려져 있다[4].

현재 휴대용 전자기기에 주로 사용되는 리튬이온 이차전지는 전기용량이 적어서 사용 시간이 짧고, 재충전을 하는데 상당한 시간이 필요하며 전지의 수명은 2년 이하로 짧다. 특히, 갈수록 휴대용 전자기기의 기능이 향상되면서 전기소모량의 증가로 전지의 필요용량이 커지게 되어 기기의 전체 부피가 커져야 하는 문제점이 있다. 그러나 DMFC는 메탄올만 공급해주면 사용시간을 얼마든지 늘릴 수 있어 기존 전지의 용량제한이나 충전시간에 따른 불편함을 해소시킬 수 있다.

하지만, 현재 상용화를 이루기 위해서는 다음과 같은 기술적인 문제점을 극복해야 한다[5,6]. ① 낮은 메탄올 산화 반응속도에 따른 저출력 밀도, ② 메탄올이 고분자 전해질 막을 통해 산화전극(Anode)에서 환원전극(Cathode)쪽으로 이동되어 환원전극의 과전압(Over Potential)을 높이는 메탄올 Cross Over 현상이 일어남을 보고하였으며, ③ 값비싼 Pt촉매의 다량 사용으로 인한 고비용과 ④ 부산물인 일산화탄소(CO)의 Pt전극 피독현상으로 인한 활성 저하 등의 문제점을 지적했다.

③과 ④의 문제점을 해결하기 위해, Pt산화전극의 표면적을 크게 증가시켜 낮은 메탄올 산화반응 속도를 높이고자 Pt를 나노입자 및 나노세공구조로 합성하는 연구가 진행 중에 있다. 특히, 표면적이 넓고 이온과 전자사이의 확산 길이가 짧은 메조포러스(Mesoporous) 구조를 적용한다면 메탄올 산화반응 속도를 크게 높일 수 있을 것으로 기대된다[7]. 또한 기존 연구에서는 CO의 전극 피독현상을 줄이기 위해 순수한 Pt전극 대신 Pt에 다른 물질을 합성하여 Pt합금전극으로 대체하여 성능을 향상시키고자 노력해 왔다. 비록, Pt합금물질이 촉매활성을 높여준다 할지라도, 전기화학적으로 불안정하다는 문제를 갖고 있다. 예를 들어, 가장 대표적인 Pt합금물질인 Pt-Ru은 높은 온도와 높은 전압에서 Ru이 용해되므로 전기화학적으로 불안정하다[8-10].

본 연구에서는 나노입자 및 나노세공구조 합성기술을 접목시켜 값비싼 Pt촉매의 사용량을 줄이고, Pt합금전극을 합성해 CO 피독현상을 극복하고자 전기화학적 증착법을 이용해 메조포러스 구조의 Pt-Au 합금박막을 합성하여 메탄올 산화반응에 적용해 보았다.

2. 실험방법

10 mM H_2PtCl_6 와 10 mM $HAuCl_4$ 의 95:5 혼합전해질에 계면활성제(Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide), P123)를 첨가하여 전기화학적 증착법을 이용해 ITO(Indium-Tin Oxide)가 코팅된 유리 위에 메조포러스 구조의 Pt-Au 합금박막을 상온에서 합성하였다. 모든 전기화학 실험에 이용한 전기화학셀은 Ag/AgCl을 기준전극(Reference Electrode)으로 Pt전극과 ITO 유리를 각각 상대전극(Counter Electrode)과 작업전극(Working Electrode)으로 이용한 3원 전극시스템을 사용하였다.

합성 전 작업전극으로 사용되는 ITO유리를 iso-propanol과 acetone의 1:1 혼합용액으로 초음파세척기에서 10분간 세척 후, 증류수로 세척하였다. 박막은 $-0.2 \sim -0.6$ V(vs. Ag/AgCl)의 전압에서 일정전압법을 이용하여 합성하였고, 증착시간(1~10분)에 따라 박막 두께를 조절하였다. 증착된 박막을 메탄올로 세척하여 계면활성제를 제거하였다.

메탄올 산화반응은 전기화학분석장치(Potentiostat; Princeton applied research, VSP)를 이용하여 0.5 M CH_3OH 와 0.5 M H_2SO_4 의 혼합용액에서 $0 \sim 1$ V(vs. Ag/AgCl)의 범위로 수행하였으며, CO 산화반응은 0.5 M H_2SO_4 수용액 상에서 $-0.2 \sim 1.3$ V(vs. Ag/AgCl)의 범위에서 전기화학적 거동을 분석하였다. 합성된 박막은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM; Hitachi Ltd., S-4200)과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM; Philips, CM200)을 이용해 물질의 표면형태와 기공의 구조를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 메조포러스 구조(Mesoporous Structure) 확인

Fig. 1은 기공구조가 없는 Pt박막과 P123를 주형물질로 사용한 메조포러스 구조의 Pt박막의 TEM 분석 결과이다. 기공구조가 없는 Pt박막(Fig. 1(a))과 비교하여 P123를 주형물질로 사용한 Pt박막(Fig. 1(b))은 비록 규칙적인 구조를 지닌 형태는 아니지만 평균 기공크기가 약 2.5 nm로 균일한 기공크기를 지니고 있다. 메조포러스 구조

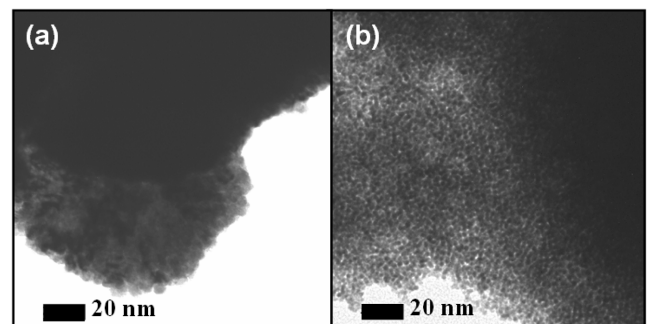


Fig. 1. TEM images of (a) nonporous Pt electrode and (b) mesoporous Pt electrode.

의 Pt-Au 합금박막 또한 비슷한 기공구조와 기공크기를 갖고 있는 것으로 확인되었다(data not shown). 이런 메조포러스 구조는 메탄올 산화반응이 진행된 후에도 무너지지 않고 유지하고 있는 것을 확인하였다.

메조포러스 구조는 지름이 2~50 nm의 규칙적이며 균일한 크기의 기공을 갖는 다공성 구조를 나타내는 말로써, 넓은 표면적으로 인해 촉매·흡착제 등에 응용될 수 있다. 1990년대 이후 모빌사의 연구진에 의해 메조포러스 구조의 실리카인 MCM-41이 발표된 이후, 이를 중심으로 다양한 종류의 메조포러스 구조 물질의 합성에 대해 관심이 증가되어 학문적으로나 실제 응용면에서도 많은 연구가 진행되고 있다.

일반적으로 메조포러스 구조는 Sol-Gel법, 수열법, CVD, 플라즈마법 등에 의해 용액 상의 block-copolymer나 계면활성제의 micelle을 주형물질로 이용하여 합성한다. 기존의 메조포러스 구조의 물질은 일반적으로 기공의 크기가 불규칙하여 응용분야가 제한적이었고, 입자의 결정도(Crystallinity)도 낮아 활성이 떨어지는 등의 문제를 안고 있었다.

본 연구에서는 전기화학적 증착법을 이용해 메조포러스 구조의 Pt합금박막을 합성하였다. 전기화학적 증착법(Electrodeposition Method)은 증착하고 싶은 물질의 전구체가 포함된 용액에 전기장을 형성하여 이온을 산화·환원반응에 의해 석출시켜 전도성 표면에 박막을 증착하는 방법으로, 주로 금속제품의 표면부식을 막거나 표면에 다른 기능을 부여하기 위해 실시한다. 합성 시 증착 전압(Deposition Voltage), 전류(Current Density), 전해질(Electrolyte)의 조성 및 농도, 반응 온도 등의 합성 변수를 변화시킴으로써 합성되는 물질의 구조(Structure) 및 조성(Composition)의 변화를 쉽게 얻을 수 있다. 또한 전기적으로 활성이 좋은 박막을 쉽게 합성할 수 있는 장점이 있다. 이러한 전기화학적 증착법을 이용해 나노입자, 메조포러스 박막 등을 합성하고자 하는 연구가 많이 수행되었지만, 박막의 적용한계성과 균일한 입자사이즈, 균일한 구조의 기공, 또는 균일한 기공 크기를 얻은 연구는 극히 제한적이다.

전기화학적 증착법을 이용하면, 전극에 가해지는 전위차, 전극의 친수성, 전극의 구조, 사용되는 주형물질의 종류 등에 따라 전극 표면에 다양한 구조의 micelle을 형성시킬 수 있다. 이로 인해, 최종 생성되는 메조포러스 물질의 기공구조와 크기를 조절할 수 있다. 전극의 표면에 형성된 다양한 모양의 micelle을 이용하여 lamella, cubic, hexagonal 등의 다양한 구조를 가지는 메조포러스 물질을 합성할 수 있다.

전기화학적 메조포러스 구조물질의 합성법은 크게 3단계로 나눌 수 있다.

3-1-1. 무기이온과 계면활성제의 혼합 용액 제조

주형물질로 사용될 계면활성제와 증착하고자 하는 물질의 전구체를 혼합해 전해질 용액을 제조한다. 이때, 전해질의 농도뿐만 아니라, 계면활성제의 농도도 중요한 변수로 작용한다.

3-1-2 Potentiostat/Galvanostat 장치를 이용한 박막 증착

3원 전극시스템을 이용하여 전극 사이의 전압차 혹은 전류를 조절해 메조포러스 박막의 기공구조 및 크기를 조절하고, 증착시간을 조절해 박막의 두께를 조절할 수 있다.

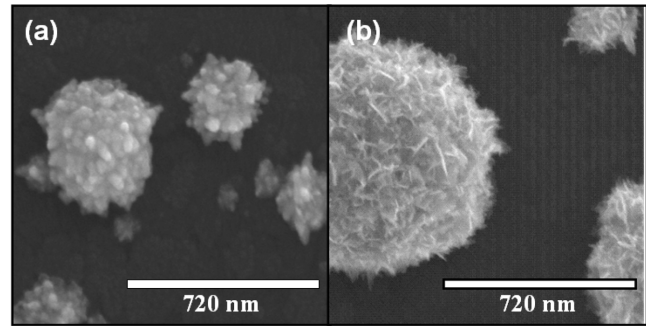


Fig. 2. SEM images of (a) nonporous Pt electrode and (b) mesoporous Pt electrode.

3-1-3 합성된 메조포러스 구조의 박막에서 주형물질로 사용된 계면활성제 제거

합성된 메조포러스 구조의 박막을 고온의 열처리 또는 알코올 등의 용매 등으로 세척하여 주형물질인 계면활성제를 제거한다.

이렇게 전기화학적 증착법을 이용해 메조포러스 구조의 박막을 합성하면 계면활성제의 농도가 CMC(Critical Micelle Concentration) 이하에서도 micelle을 형성할 수 있어 경제적이고, 합성 후 계면활성제의 제거도 용이하다. 또한 합성된 박막을 후처리 없이 바로 전극으로 이용할 수 있다는 장점이 있다[11].

3-2. 증착된 박막의 표면 특성 관찰

합성된 전극의 SEM 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 기공구조가 없는 Pt박막(Fig. 2(a))과 메조포러스 구조의 Pt박막(Fig. 2(b)) 모두 크고 작은 Pt입자들을 관찰할 수 있었다. 기공구조가 없는 Pt박막은 구형입자들이 모여있는 형태를 갖고 있는데 반해, P123를 주형물질로 이용하여 합성한 메조포러스 구조의 Pt박막은 바늘모양의 입자들이 모여있는 형태를 갖고 있다. 이는 주형물질인 계면활성제 P123가 입자의 성장에 영향을 주었고, 표면형태의 변화를 가져왔을 것으로 예상된다. 이런 결과는 메조포러스 구조의 Pt-Au 합금박막(data not shown)에서도 관찰되었다.

전기화학적으로 증착된 박막들은 결정성이 없는 형태로 X선 회절 분석기(X-ray Diffraction, XRD) 분석 결과로는 그 구성을 확인할 수 없었지만, 에너지 분포 X선(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) 분석 결과 합금박막의 Au 함량은 약 12%로 확인되었다.

3-3. 메탄올 산화반응

0.5 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄의 혼합용액에서 전극의 메탄올 산화반응에 대한 촉매활성을 Fig. 3에 나타내었다. 증착된 물질의 전극면적과 무게를 일정하게 맞추어 50 mVs⁻¹의 속력으로 Cyclic Voltammetry 실험을 수행하였다.

메조포러스 구조의 Pt박막은 기공구조가 없는 Pt박막과 비교하였을 때, 메탄올이 산화되기 시작하는 전압인 Onset Potential은 0.45 V (vs. Ag/AgCl)로 비슷하나 전류밀도가 2배 이상 증가하였다. 전극측 매로써 Pt전극을 사용할 때 가장 중요한 것이 반응에 참여하는 Pt 입자의 수 즉, 표면적이라고 할 수 있는데, 메조포러스 구조는 같은 양의 Pt를 사용하여도 기공구조로 인하여 훨씬 더 넓은 표면적을 가지므로 메탄올 산화에 대한 촉매적 활성이 증가한 것을 확인할 수 있었다[12, 13].

또한 Fig. 3에서 보듯이 메조포러스 구조의 Pt-Au 합금박막은 메

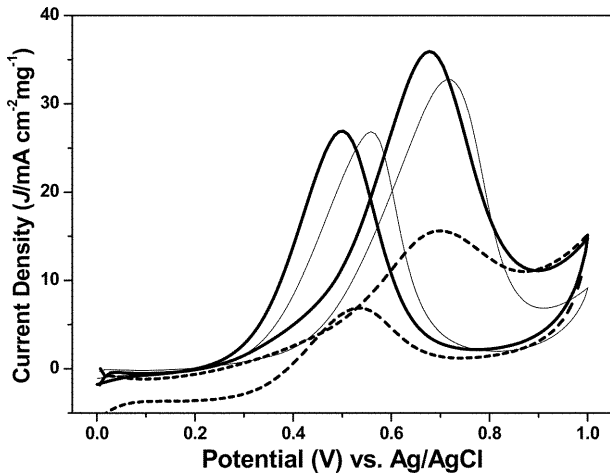


Fig. 3. Cyclic voltammograms for methanol oxidation of nonporous Pt(dashed line), mesoporous Pt(thin solid line), and mesoporous Pt-Au alloy(thick solid line) electrodes in 0.5 M CH₃OH/0.5 M H₂SO₄ at a scan rate of 50 mVs⁻¹.

조포러스 구조의 Pt박막보다 메탄올 산화반응 시 전류밀도가 증가하였을 뿐 아니라, Onset Potential도 0.25 V(vs. Ag/AgCl)로 낮아짐을 확인할 수 있었다. 소량 첨가된 Au입자가 메탄올 산화반응에 영향을 미쳤을 것으로 사료된다.

3-4. CO Stripping

앞의 Cyclic Voltammetry의 전기화학적 특성분석에 의해 메조포러스 구조의 박막들이 기공구조가 없는 박막보다 촉매적 활성이 향상되었음을 확인하였다. 합성된 전극의 CO 산화반응에 대한 활성을 조사하기 위해 CO를 흡착한 후 CO Stripping 실험을 수행하였다. 0.5 M H₂SO₄ 용액에서 -0.15 V(vs. Ag/AgCl)를 유지한 상태에서 20분 동안 CO gas를 bubbling 시키면서 전극에 CO gas를 흡착시킨 뒤, 같은 전압 상태에서 N₂ gas를 20분 동안 bubbling시켜 용액 내의 CO gas를 제거하였다. 그런 다음 50 mVs⁻¹의 속력으로 CO stripping voltammetry 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

CO stripping voltammetry는 전극에 흡착된 CO를 산화하기 시작

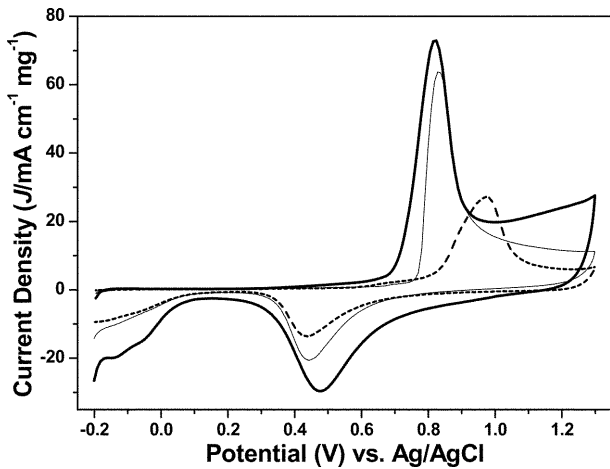


Fig. 4. CO stripping voltammograms of nonporous Pt(dashed line), mesoporous Pt(thin solid line), and mesoporous Pt-Au alloy(thick solid line) electrodes in a nitrogen-purged solution of 0.5 M H₂SO₄ at a scanrate of 50 mVs⁻¹.

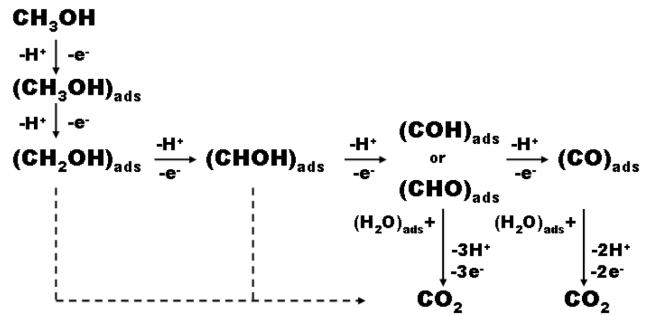
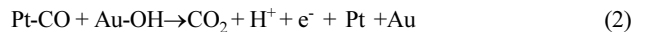


Fig. 5. Mechanisms of methanol oxidation.

하는 Onset Potential의 위치를 확인하여 CO가 CO₂로 산화되는 정도를 확인할 수 있다. Fig. 4에서 보듯이, 메조포러스 구조의 Pt전극은 기공구조가 없는 Pt전극과 비교할 때, 넓어진 표면적으로 인해 CO 산화에 대한 촉매적 활성이 증가하여 전류밀도가 크게 증가되었으며, 전극에 흡착된 CO가 산화되는 Onset Potential이 0.8 V(vs. Ag/AgCl)로 비슷하였으나, 최대 전류값을 나타내는 전압이 약 0.2 V 낮은 쪽으로 이동하였다. 연료전지의 음극 전극재료가 있어서 Pt은 현재 가장 우수한 성능을 나타내고 있는 물질이지만[14], 연료에 20 ppm정도의 CO가 함유되어 있어도 활성이 크게 떨어진다 단점이 있다. 특히, DMFC에서는 Fig. 5에서도 알 수 있듯이 메탄올이 산화되어 이산화탄소로 가는 대신, 4개의 전자만을 방출하는 부분 산화에 의해 CO를 생성, 전극표면을 피독시키는 반응은 전극촉매의 활성을 급속히 감소시키는 원인이 된다.

물론, 메커니즘적으로 중간체인 포름알데하이드가 Fig. 5의 점선으로 표시된 과정인 직접 CO₂로 유도하는 방법이 개발된다면 CO 피독 문제는 상당부분 해결될 것이다. 그러나 현실적으로 현재까지 진행된 연구보고에 의하면 제 2의 금속, 대표적으로 Ru를 비롯해 Rh, Ir, Au, W, Cr 등을 첨가하여 전극의 CO의 피독현상을 줄이고 전체 산화 반응에 의한 전류밀도를 증가시켜왔다[15-17]. 순수한 Pt 전극에 소량의 Au를 첨가하였을 때, CO 산화반응에 대한 활성 변화를 조사하였다. Fig. 4에서 확인할 수 있듯이, 같은 메조포러스 구조라 할지라도 소량의 Au입자를 첨가한 메조포러스 구조의 Pt-Au 합금박막이 Au가 첨가되지 않은 메조포러스 구조의 Pt전극보다 CO 산화반응 시 전류밀도가 증가하였을 뿐 아니라, Onset Potential도 0.7 V(vs. Ag/AgCl)로 약 0.1 V 낮아짐이 확인되었다. 또한, Fig. 4의 환원전류를 볼 때, Pt-Au 합금전극은 순수한 Pt전극에 비해 산소 환원전압의 분포가 더 넓어짐을 보인다.

Onset Potential이 낮아진 원인은 일반적으로 Bifunctional 메커니즘과 전자효과(electronic effect) 메커니즘을 통해 설명된다. Bifunctional 메커니즘은 식 (1)에서와 같이 Au의 물에 대한 부분산화로 생성된 -OH기의 도움을 받아 식 (2)에서와 같이 Pt전극에 흡착된 CO가 CO₂로 빠르게 산화되어 Pt표면의 CO를 제거한다는 것이다.



전자효과 메커니즘은 일함수가 다른 Au이 Pt의 페르미 레벨 등 전자 구조를 바꾸어 CO와의 결합을 약하게 하여 Pt으로부터 쉽게 탈착시킨다는 것이다. 이 두 메커니즘 중 어느 메커니즘이 정말 전

체 반응을 좌우하는지에 대해서는 아직 정확하게 알 수 없어 많은 연구가 필요하다.

5. 결 론

전기화학적 증착법을 이용하여 메조포러스 구조의 Pt-Au 합금박막과 Pt박막, 그리고 기공구조가 없는 Pt박막을 합성하여 TEM과 SEM 분석을 통해 기공구조와 표면특성 변화를 확인하였다.

메탄올 산화반응에 대한 촉매적 활성측정 결과 넓은 표면적을 갖는 메조포러스 구조의 박막이 기공구조가 없는 박막에 비해 전류밀도가 약 2배 가량 증가한 것을 확인할 수 있었고, 같은 메조포러스 구조에서는 소량의 Au 입자가 첨가된 합금박막이 순수한 Pt박막에 비해 0.2 V정도 낮은 전압에서 메탄올 산화반응이 일어나기 시작하였다.

CO stripping 실험에서도 역시 메조포러스 구조의 박막전극이 기공구조가 없는 박막전극에 비해 높은 전류밀도를 보였고, 동일한 메조포러스 구조에서 Pt-Au 합금박막이 Pt박막에 비해 0.1 V정도 낮은 전압에서 CO 산화반응이 일어났고, 전류밀도도 높아짐이 확인되었다. 이는 소량 첨가된 Au 입자가 CO 피독에 대한 저항력을 높여준 것으로 사료된다.

감 사

“이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임”(KRF-2006-331-D00127).

참고문헌

- Oh, S. S. and Kim, G. J., “Selective Removal of Odorants in Natural Gas by Adsorption on Metal-containing Beta Zeolite Adsorbents,” *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**(5), 459-466(2007).
- Voß, S., Kollmann, H. and Kollmann, W., “New Innovative Materials for Advanced Electrochemical Applications in Battery and Fuel Cell Systems,” *J. Power Sources*, **127**, 93-97(2004).
- Jeong, K. J., Miesse, C. M., Choi, J. H., Lee, J. Y., Han, J. H., Yoon, S. P., Nam, S. W., Lim, T. H. and Lee, T. G., “Fuel Cross-over in Direct Formic Acid Fuel Cells,” *J. Power Sources*, **168**(1), 119-125(2007).
- Wei, Z. D. and Chan, S. H., “Electrochemical Deposition of PtRu on an Uncatalyzed Carbon Electrode for Methanol Electrooxidation,” *J. Electroanal. Chem.*, **569**(1), 23-33(2004).
- Lee, J. S., Han, K. I., Park, S. O., Kim, H. N. and Kim, H. S., “Performance and Impedance under Various Catalyst Layer Thicknesses in DMFC,” *Electrochim. Acta*, **50**(2-3), 807-810(2004).
- Pak, C. H., Lee, S. J., Lee, S. A. and Chang, H., “The Effect of Two-Layer Cathode on the Performance of the Direct Methanol Fuel Cell,” *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(2), 214-218(2005).
- Baeck, S. H., Choi, K. S., Jaramillo, T. F., Stucky, G. D. and McFarland, E. W., “Enhancement of Photocatalytic and Electrochromic Properties of Electrochemically Fabricated Mesoporous WO₃ Thin Films,” *Adv. Mater.*, **15**(15), 1269-1273(2003).
- He, C., Kunz, H. R. and Fenton, J. M., “Electro-oxidation of Hydrogen with Carbon Monoxide on Pt/Ru-Based Ternary Catalysts,” *J. Electrochem. Soc.*, **150**(8), A1017-A1024(2003).
- Liu, P., Logadottir, A. and Nørskov, J. K., “Modeling the Electro-oxidation of CO and H₂/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt₃Sn,” *Korean J. Chem. Eng.*, **48**(25-26), 3731-3742(2003).
- Kang, T. W., Park, Y. G., Park, J. C., Cho, Y. S. and Yi, J. H., “Preparation of Chemically Active Mesoporous Adsorbent for Pt(II) and Pd(II) Adsorption from Aqueous Solution,” *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(4), 685-687(2002).
- Choi, K. S., McFarland, E. W. and Stucky, G. D., “Electrocatalytic Properties of Thin Mesoporous Platinum Films Synthesized Utilizing Potential-Controlled Surfactant Assembly,” *Adv. Mater.*, **15**(23), 2018-2021(2003).
- Planes, G. A., García, G. and Pastor, E., “High Performance Mesoporous Pt Electrode for Methanol Electrooxidation. A DEMS Study,” *Electrochem. Commun.*, **9**(5), 839-844(2007).
- Yamauchi, Y., Ohsuna, T. and Kuroda, K., “Synthesis and Structural Characterization of a Highly Ordered Mesoporous Pt-Ru Alloy via “Evaporation-Mediated Direct Templating,” *Chem. Mater.*, **19**(6), 1335-1342(2007).
- Service, R. F., “Platinum in Fuel Cells Gets a Helping Hand,” *Science*, **315**, 172(2007).
- Ge, Q., Song, C. and Wang, L., “A Density Functional Theory Study of CO Adsorption on Pt-Au Nanoparticles,” *Comput. Mater. Sci.*, **35**(3), 247-253(2006).
- Cameron, D., Holliday, R. and Thompson, D., “Gold’s Future Role in Fuel Cell Systems,” *J. Power Sources*, **118**, 298-303(2003).
- Haruta, M., “Size- and Support-Dependency in the Catalysis of Gold,” *Catal. Today*, **36**(1), 153-166(1997).