

플라즈마 처리된 카본블랙 담지체에 담지된 백금 촉매의 전기화학적 거동

김 석 · 조미화 · 이재락 · 류호진 · 박수진[†]

한국화학연구원 화학소재연구부
305-600 대전시 유성구 장동 100
(2005년 6월 27일 접수, 2005년 10월 6일 채택)

Electrochemical Behaviors of Platinum Catalysts Deposited on the Plasma Treated Carbon Blacks Supports

Seok Kim, Mi-Hwa Cho, Jae-Rock Lee, Ho-Jin Ryu and Soo-Jin Park[†]

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100, Jang-dong, Yusong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 27 June 2005; accepted 6 October 2005)

요 약

본 연구에서는 카본블랙을 N₂-플라즈마 처리하여 표면 관능기를 변화시킨 후 백금을 담지시켜 전기화학적 활성을 향상시키는 방법에 대하여 고찰하였다. N₂-플라즈마 처리된 카본블랙의 표면특성은 FT-IR, XPS 그리고 산-염기도 측정법 등으로 분석하였으며, 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 순환전류전압곡선(CV)를 측정하였다. FT-IR과 산-염기도 결과에 의하면 카본블랙을 300 W의 일정한 세기로 N₂-플라즈마 처리함으로써, 카본블랙 표면에 생성된 자유라디칼에 의해 새로운 염기성 관능기가 형성되어 처리시간이 증가할수록 염기도가 증가함을 알 수 있었다. C-N, C=N, -NH₃⁺, -NH 그리고 =NH 등과 같은 새로운 염기성 관능기에 의해 염기도 값이 증가하였으나, 일정 반응시간 이후에는 카본블랙 표면에 도입한 약한 결합을 이루는 관능기가 파괴되어 새로운 관능기를 형성하지 못하고 아무런 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다. 결과적으로, 백금/카본블랙 촉매의 전기화학적 활성은 300 W의 세기로 처리하였을 때 최적의 표면처리 시간은 30초이다.

Abstract – In this study, the effect of N₂-plasma treatment on carbon blacks (CBs) was investigated by analyzing acid-base surface values and surface functional groups of CBs. The surface characteristics of the CBs were determined by fourier transformed-infrared (FT-IR) spectrometer, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Boehm's titration method. Electrochemical properties of the plasma-treated CBs-supported Pt (Pt/CBs) catalysts were analyzed by cyclic voltammetry (CV) experiments. From the results of FT-IR and acid-base values, N₂-plasma treatment at 300 W intensity on the CBs led to the formation of the free radical. The peak intensity was increased with increasing the treatment time due to the formation of new basic functional groups(such as C-N, C=N, -NH₃⁺, -NH, and =NH) by the free radical. Accordingly, the basic values were increased by the basic functional groups. However, after a specific reaction time, N₂-plasma treatment could hardly influence change of surface functional groups of CBs, due to the disappearance of free radical. Consequently, it was found that optimal treatment time was 30 second for electro activity of Pt/CBs catalysts.

Key words: N₂-Plasma Treatment, Pt Catalysts, Carbon Blacks Supports, Electrochemical Properties

1. 서 론

연료전지는 수소와 같은 활성을 갖는 연료 물질을 전기화학적 반응에 따라 산화시키며 그 산화과정에서 방출되는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 전기에너지로 직접 바꾸어주는 매우 효율적인 에너지 변환 장치이다[1]. 일반전지(battery)가 한정된 에너지를 저장하는 장치지만 연료전지는 연료와 산화제를 공급하는 한 지속적으로 전기를 생산하는 새로운 개념의 발전기이다. 또한, 연료로서

다양한 형태의 연료를 사용할 수 있다는 융통성이 있으며, 전기화학 반응에 의하여 전력을 생산하기 때문에 대기오염을 일으킬 수 있는 SO_x, NO_x, CO₂의 배출량이 극히 미소한 환경친화적 기술이라 할 수 있다[2-5].

연료전지의 실용화를 위한 필수적인 연구로는 전극과 전해질막의 개발, 적층기술, 값싼 연료 및 산화제의 사용, 직류/교류 변환기술, 전체 시스템의 구성 등을 들 수 있다. 이 중 전극 개발의 목적은 연료전지의 전기화학 반응에서 일어나는 여러 가지 과전압을 줄이는데 있다. 즉, 높은 교환 전류밀도를 갖는 촉매를 사용하거나 활성촉매의 면적을 넓혀줌으로써 활성화 과전압을 줄이고[6, 7], 이온 전도

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: psjin@kriect.re.kr

성이 뛰어난 막을 사용하거나 막 및 전극의 두께를 줄임으로써 저항 과전압을 줄일 수 있다. 또 반응물과 생성물의 이동을 쉽게 하기 위하여 전극과 막/전극 어셈블리의 구조를 최적화함으로써 과전압을 최소화하기도 한다[8-10].

다공성 전극은 촉매층과 기체 확산층으로 구성되어 있는데 이 촉매층에서는 3상 계면을 형성하여 산화 환원반응이 일어나는 활성 부분이기 때문에 가능한 표면적이 넓어야 한다[11-13]. 촉매층의 구성재료로서는 전도성 지지체와 촉매 등으로 이루어지며 대개 지지체로서는 넓은 표면적을 갖는 카본블랙이 주로 사용되고 이 지지체 위에 각종 촉매를 여러 방법으로 분산하여 형성시킨다. 그러므로 전극성능을 개선하기 위해서는 같은 양의 백금촉매를 사용하더라도 3상 계면에 존재하는 백금촉매의 입자크기를 균일하게 미립화시키고 또한 잘 분산시켜야만 백금/카본블랙 촉매의 전체표면적이 넓어져 전극성능을 더욱 향상시킬 수 있다[14-19].

표면을 변화시켜 재료가 갖는 성능을 향상시키거나 새로운 기능을 부여하는 표면처리는 물리 화학적 성질을 변화시키는데 이 중 특히, 플라즈마는 여러 종류의 에너지와 입자(전자, 원자, 라디칼, 이온 그리고 여기된 분자나 원자)를 고체 표면에 적용시켜 고체간의 새로운 기능 부여 확대 등을 통해 실질적인 응용분야에 적용되어 연구되어 왔다[20]. 특히 플라즈마 표면처리는 다양한 기체를 단독 혹은 혼합으로 사용할 경우 종래의 방법으로는 얻을 수 없었던 여러 가지 다양한 표면 특성을 동시에 부여할 수 있는 장점을 갖고 있다. 또한, 종래의 표면처리 방법에 비하여 물을 사용하지 않는 건식 공정으로 환경오염이 적으며 재료의 기계적 특성을 변화시키지 않으면서 표면 특성만을 변화시킬 수 있는 효율적인 방법이다[21].

그러므로 본 연구에서는 카본블랙 지지체의 표면을 300 W의 일정 강도를 가지고 0, 10, 20, 30 그리고 50초 동안 N₂-플라즈마 처리하여 염기성 관능기를 발달시킨 후, 백금 입자를 고르게 분산시켜 담지 시킴으로써 백금/카본블랙 촉매를 제조하였다. 즉, 300 W의 일정 강도로 플라즈마 처리시간을 조절하여 카본블랙 지지체의 표면 관능기를 변화시키고, 이러한 처리를 통해 백금/카본블랙 촉매의 전기화학적 활성을 향상시키는 방법을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

본 연구에서 사용된 전극의 구성재료는 카본블랙(Hiblack 420B, Korea Carbon Co.)을 사용하였으며 촉매의 담지를 위해 먼저 염화 백금산(H₂PtCl₆, Aldrich)과 에틸렌글리콜(C₂H₄OH₂ 99 wt%, Aldrich)을 사용하였으며, 환원제로 포르말린(HCHO 35 wt%, Samchun)을 사용하였다.

2-2. 카본블랙의 N₂-플라즈마 처리

Radio-frequency(RF) 플라즈마는 편리하게 표면처리가 가능한 장치로서 카본블랙의 플라즈마 표면처리는 질소 분위기에서 radio-frequency 플라즈마(Tegal Plasmod[®])를 사용하였으며, Table 1에 그에 대한 조건을 나타내었다. 본 실험에서는 약 1 g의 카본블랙을 샘플 플레이트에 올려놓고 10, 20, 30 그리고 50초 동안 처리하였으며 각각 처리된 시료명은 P0, P10, P20, P30 그리고 P50으로 명명하였다.

Table 1. N₂-plasma Conditions

Conditions	
Height between electrode and sample plate	13 mm
Length of a sample	80 mm
Process frequency	30 time(s)
Process speed	5 mm/s
Argon gas	5 ml/min
Nitrogen gas	5 ml/min
RF power	300 W

2-3. 표면 분석

플라즈마 처리된 카본블랙의 표면 관능기의 변화를 확인하기 위하여 FT-IR 분광기(Digital FRS-80, Bio-Rad, scan range: 400-4,000 cm⁻¹)를 이용하여 분석을 실시하였다.

플라즈마 표면처리에 의해 카본블랙 표면에 형성되는 관능기의 특성은 표면산도 및 염기도를 통하여 관찰하였다. 표면산도 및 염기도는 Boehm 적정법[22]에 따라 표면 처리된 카본블랙이 0.1 g씩 정확하게 취해져 있는 각각의 플라스크에 0.1 N HCl 용액을 100 ml를 취한 후, 공기 중의 산소와의 반응으로 인한 자동산화를 방지하기 위해 밀봉하여 48시간 이상을 진탕하여 여과시킨 다음 상등액 20 mL를 취하여 0.1 N NaOH 용액으로 적정하여 표면염기도를 측정하였다. 표면산도는 표면 염기도 측정의 역적정을 통하여 실시하였다.

시간변화에 따른 플라즈마 처리 전후의 카본블랙 표면의 관능기의 변화를 관찰하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS; ESCA LAB MKII, VG Scientific Co.)를 사용하였고, source로는 MgK α 를 이용하여 측정하였으며, chamber 내의 압력은 10⁻⁹~10⁻⁶ torr로 조절하여 측정하였다.

백금이 도입된 카본블랙 촉매의 변화된 표면의 미세구조 및 특성을 관찰하기 위해 X-ray diffraction(XRD) 분석을 하였으며, 발생원으로 CuK α 를 장착한 Rigaku Model D/MAX-III B를 사용하였다.

2-4. 순환전류전압곡선 측정

N₂-플라즈마 처리된 카본블랙에 백금을 담지시킨 촉매의 순환전류전압 곡선(CV)을 측정하기 위해 전기화학 측정 장치로 Autolab with PGSTAT 30(Eco Chemie B. V.; Netherlands)를 사용하였다. 작업전극은 glassy carbon 전극에 Nafion[®] polymer를 이용하여 일정량의 촉매를 부착시켜 사용하였다. 기준전극은 Ag/AgCl를 사용하였고, 상대전극은 Pt mesh를 사용하였다. 측정 전해질은 1.0 M CH₃OH와 0.5 M H₂SO₄ 혼합 수용액을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. N₂-플라즈마 처리된 카본블랙의 표면특성

카본블랙 표면에 관능기를 도입하기 위하여 N₂-플라즈마 처리를 하여 표면 관능기의 변화를 FT-IR로 측정하였으며, 이에 대한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 650 cm⁻¹, 1,050 cm⁻¹, 1,490 cm⁻¹, 1,630 cm⁻¹ 그리고 3,430 cm⁻¹ 부근에서 주요 피크가 관찰되었으며, 이것은 N₂-플라즈마 처리에 의해 표면에 1,050 cm⁻¹에서 C-N, 1,630 cm⁻¹에서 C=N 그리고 3,430 cm⁻¹에서 N-H의 관능기가 관찰되었다고 판단된다. 3,430 cm⁻¹에서 나타난 피크는 흔히 -OH로 분석하지만 카본블랙을 질소로 처리하였기 때문에 파장 영역이 같은 N-H 관능

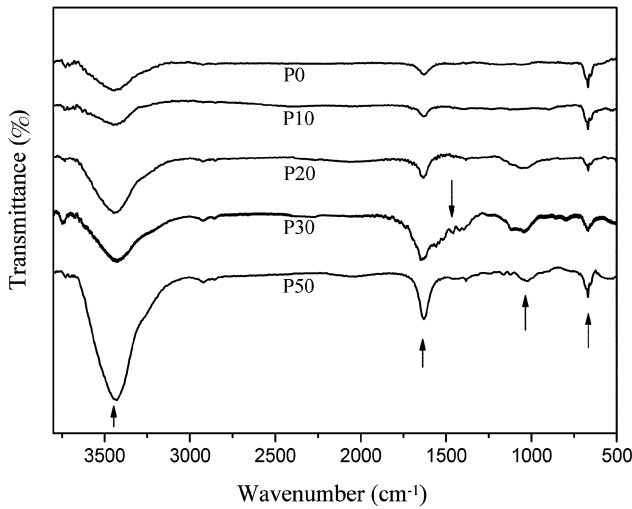


Fig. 1. FT-IR spectra of the N_2 -plasma treated carbon blacks as a function of treatment time.

기로 해석할 수 있으며, 처리시간이 증가함에 따라서 피크 폭이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 1490 cm^{-1} 과 650 cm^{-1} 부근에서 나타난 피크는 $-NH_3^+$, $-NH$ 그리고 $=NH$ 의 면외 굽힘 진동이 일어나는 피크로서, 굽힘 진동(bending vibration)의 종류 중의 하나인 가위질 진동(scissoring vibration)이 일어나면서 나타난 피크이며, 처리시간이 증가함에 따라서 피크의 세기가 증가함을 알 수 있다. FT-IR 분석 결과, 관찰된 모든 피크는 N_2 -플라즈마 처리시간이 증가함에 따라서 피크가 증가하였으며, 이는 플라즈마 처리를 함으로써 카본블랙 표면에 있는 결합들이 끊어져 라디칼을 형성하고 이 자유 라디칼이 새로운 결합을 형성하여 처리시간이 증가할수록 피크 폭이 증가하는 것으로 판단된다. 또한, N_2 -플라즈마 처리로 인해 C-N과 C=N 피크가 존재하는 것을 확인하였고, $-NH_3^+$, $-NH$ 그리고 $=NH$ 의 면외 굽힘 진동 피크가 나타난 것으로 보아 라디칼이 질소와 결합한 것을 확인할 수 있었으며, 이로 인해 카본블랙의 표면이 염기성을 띠는 것으로 판단된다.

플라즈마 표면처리에 의해 카본블랙 표면에 형성되는 관능기의 특성은 표면산도 및 염기도를 통하여 관찰하였으며 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 미처리 카본블랙에 비하여 표면 처리 시간이 증가함에 따라 표면 산도와 염기도가 함께 증가하였으며, 표면산도에 비해 상대적으로 표면염기도가 많이 증가하여 pH가 감소한 것을 볼 수 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 N_2 -플라즈마 처리에 의해 카본블랙 표면에 도입된 염기성 관능기의 발달로 표면염기도 또한 함께 증가한 것으로 판단된다.

한편, 플라즈마를 30초 처리한 카본블랙이 가장 큰 표면염기도를 나타내었으나, 50초 처리한 카본블랙은 오히려 감소하는 경향이 나타났다. 이는 N_2 -플라즈마로 인해 카본블랙 표면에 관능기가 발달하였으나, 일정한 처리시간 동안 충분한 반응이 일어난 후에는 처리시간이 증가하여도 더는 카본블랙 표면과 반응하지 않고, 카본블랙 표면에 도입된 관능기가 약한 결합을 이루고 있기 때문에, 활발한 운동을 하고 있는 입자들에 의해 관능기가 변화되어 표면 염기도 변화에 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다[23].

Park과 Kim[24]은 He, Ar 그리고 N_2 등과 같은 불활성 가스를 사용한 플라즈마는 비반응성으로 분류되며, 이때 생성된 플라즈마

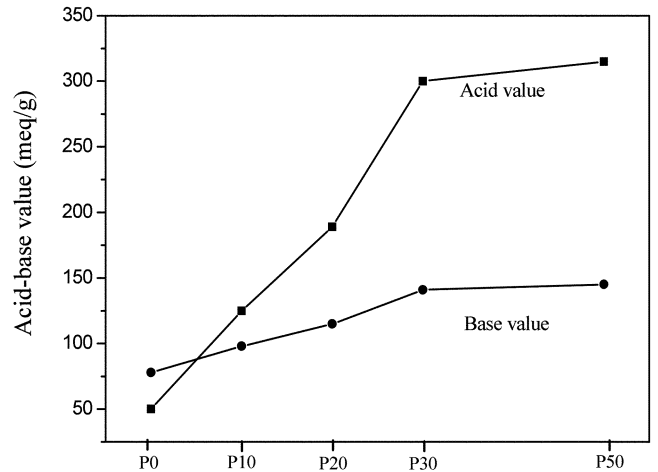


Fig. 2. Results of acid-base values of the N_2 -plasma treated carbon blacks.

는 고체 표면과 특별한 반응을 일으키지 않지만 라디칼이 여기된 상태의 분자나 원자에 의해서 카본블랙 표면 내의 수소나 산소의 방출이 일어날 경우, 이들은 다시 플라즈마화 되어 표면을 활성화 시키거나 관능기로서 도입이 가능하다고 보고한 바 있다. 본 실험에서도 마찬가지로 불활성 기체 N_2 를 사용하여 플라즈마 표면처리하였을 경우 표면염기도가 증가한 결과를 통하여 플라즈마 표면처리는 염기성 관능기도 함께 발달시킨 것으로 판단된다[23].

표면과 면의 구성원소, 결합상태 및 에너지 준위를 알아보기 위해 XPS를 이용하여 분석한 플라즈마 처리된 백금/카본블랙 촉매의 XPS scan spectra 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 결합에너지 285 eV 부근에서는 C_{1s} 피크가 나타났으며 532 eV 부근에서는 O_{1s} 의 전형적인 피크가 나타난 것을 확인할 수 있었다. 그리고 73 eV 부근에서는 카본블랙에 담지된 Pt_{4f} 피크를 관찰할 수 있었다. 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라서 O_{1s} 피크에는 큰 변화가 나타나지 않았지만 Pt_{4f} 피크와 C_{1s} 피크는 처리하지 않은 카본블랙에 비해 플라즈마로 처리한 결과 Pt_{4f} 피크가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그렇지만, 처리시간이 50초 이상이 되면

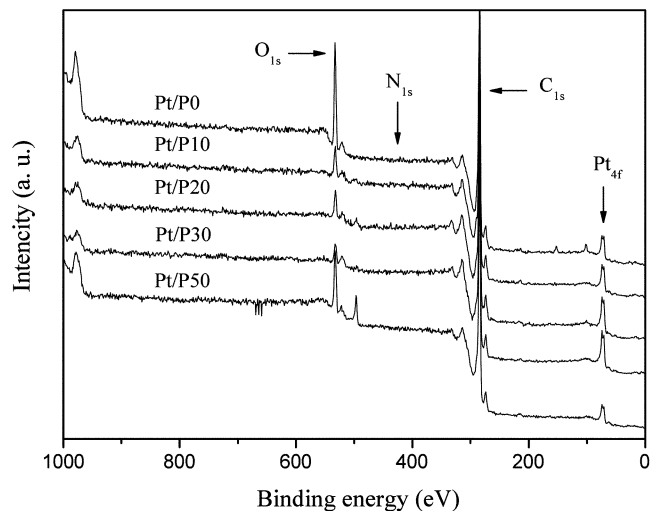


Fig. 3. XPS survey scan spectra of the Pt/carbon blacks catalysts.

Table 2. EA results of N₂-plasma treated carbon blacks

Sample	Elemental analysis (mol. %)	
	C _{1s}	N _{1s}
P0	98.1	1.2
P10	91.8	3.8
P20	83.4	5.3
P30	80.6	10.6
P50	87.8	10.7

Table 3. XPS results of N₂-plasma treated carbon blacks

Sample	unit (%)			
	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	Pt
P0	93.0	4.9	0.9	0.9
P10	88.5	5.2	1.7	1.5
P20	86.3	5.1	2.3	2.3
P30	79.6	5.3	3.4	4.5
P50	83.5	5.3	3.3	0.5

Pt_{4f}와 C_{1s} 피크에도 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 이것은 Fig. 2에서 설명한 것과 마찬가지로, 불활성 기체 N₂로 플라즈마 표면처리 하였을 경우, 가장 불안정한 결합을 이루고 있는 표면을 공격하여 수소나 산소가 방출됨에 따라 카본블랙 표면에 좀 더 안정화되어 있는 관능기들이 존재하게 되는데, 50초 이상 처리하게 되면 더는 카본블랙 표면과 반응하지 않기 때문에 C_{1s}와 질소함량에 아무런 영향을 미치지 않는 결과가 나타난 것으로 판단된다[25].

Fig. 3에서 N_{1s} 피크를 확인하기 위하여 EA를 측정하여 도입된 질소의 함량을 측정하여 Table 2에 나타내었다. 미처리한 카본블랙에 비해 N₂-플라즈마 처리한 것이 미량이지만, 최고 약 10배 정도 차이를 보이고 있으며, 앞에서 설명한 것과 마찬가지로 50초 이상 처리를 하게 되면 카본블랙에 아무런 영향을 미치지 못하는 것을 확인하였다. 이것은 Fig. 1에서 설명한 것과 마찬가지로 N₂를 사용하여 플라즈마 표면처리 하였을 C-N, C=N, -NH₃⁺, -NH 그리고 =NH 등과 같은 새로운 염기성 관능기의 도입 가능성으로 인해 이러한 결과가 나타난 것으로 판단된다.

카본블랙의 표면처리시 C_{1s}, O_{1s} 그리고 N_{1s}의 조성변화와 백금/카본블랙 촉매의 백금 담지량을 Table 3에 나타내었다. 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라서 카본블랙의 질소 함량이 계속해서 증가하였지만, O_{1s} 함량은 큰 변화를 나타내지 않았다. 또한, P30의 경우에는 미처리 시편보다 약 10배 정도의 질소 함량 증가를 나타내었으며, 백금 담지량 또한 약 4배 이상 증가하였다. 이것은 플라즈마 처리시 표면에 생성된 염기성 관능기가 백금 담지 효율을 향상시킴으로써 미처리된 카본블랙 보다 많은 양의 백금이 담지된 것으로 판단된다.

3.2. 백금이 담지된 카본블랙 촉매의 구조적 특성

N₂-플라즈마 처리된 카본블랙에 10 wt%의 백금을 담지시켜 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 40°, 46°, 67° 그리고 80° 부근에서 Pt(111), Pt(200), Pt(220) 그리고 Pt(311)의 피크가 관찰되었으며, 미처리된 카본블랙 지지체에 백금을 담지시킨 촉매는 Pt(220)와 Pt(311)의 피크가 플라즈마 처리한 백금/카본블랙 촉매에 비해 매우 미약하였다. 이는 플라즈마 처리한 다른 카본블랙 촉매에 비해 백금이 잘 담지되지 않았으며, 50초 이상 과

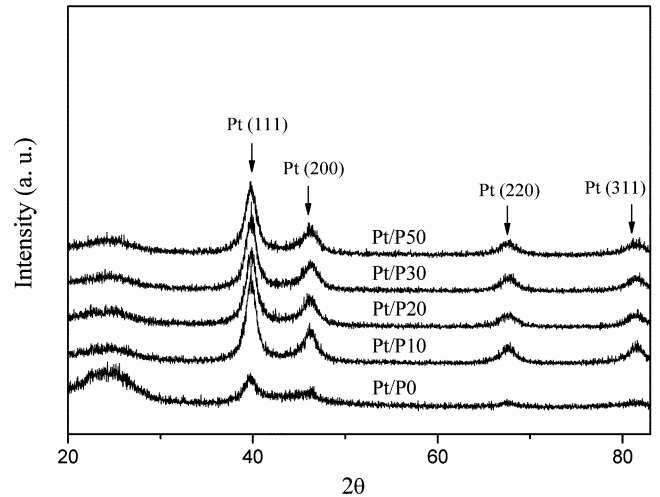


Fig. 4. XRD spectra of the Pt/carbon blacks catalysts treated by N₂-plasma treatment.

도한 N₂-플라즈마 처리는 카본블랙 표면에 크게 발달한 관능기가 30초 동안 충분한 반응이 일어난 후 처리시간이 증가하여도 더는 카본블랙 표면과 반응하지 않고, 활발한 운동을 하고 있는 입자들에 의해 카본블랙 표면에 도입된 약한 결합을 하고 있는 관능기가 변화되어 오히려 백금 담지 효율을 떨어뜨리기 때문에 Fig. 4와 Table 3에서 이 같은 결과가 나타난 것이라고 판단된다.

3.3. 카본블랙 촉매의 전기화학적 특성

Fig. 5는 N₂-플라즈마 처리를 10, 20, 30 그리고 50초 처리한 카본블랙 촉매의 순환전류전압곡선을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 플라즈마 처리 시간이 0, 10, 20 그리고 30초로 증가함에 따라서 산화피크가 크고 명확하게 나타났으며, 50초 이상이 되면 오히려 미처리한 백금/카본블랙 촉매의 전기화학적 활성이 더 우수하게 나타난 것을 확인할 수 있다. 이것은 N₂-플라즈마 처리에 의해 카본블랙의 표면에 C-N, C=N, -NH₃⁺, -NH 그리고 =NH 등과 같은 새로운 염기성 관능기가 도입되어 산, 염기도뿐만 아니라 백

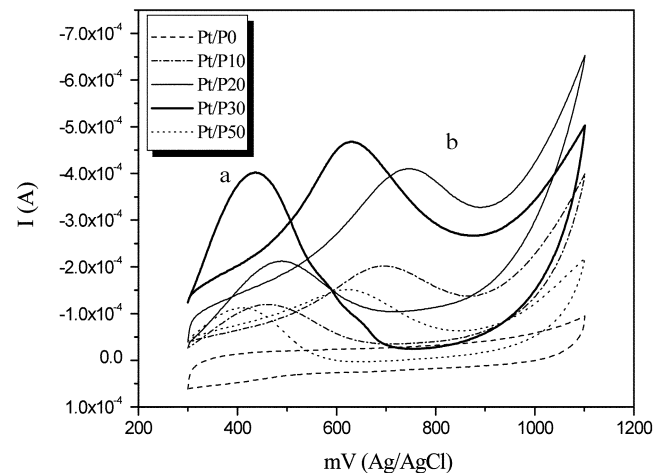


Fig. 5. Cyclic voltammetry of the Pt/carbon blacks catalysts treated by N₂-plasma plasma.

금 담지량에도 영향을 미쳐 촉매의 전기화학적 활성을 크게 변화시키는 것으로 판단된다. 게다가, CO의 피독성에 의해 발생한 피크 a의 크기와 메탄을 산화가 일어난 피크 b의 크기는 플라즈마 처리 시간이 0에서 30초로 증가할수록 a의 면적이 줄어들고 b의 면적이 증가한 것을 알 수 있는데, 이것은 플라즈마 처리시간이 30초까지 증가할수록 CO 피독성이 감소하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 N₂-플라즈마 처리시간에 따른 카본블랙 표면특성이 백금을 담지시켰을 때 전기 화학적인 특성에 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 알아보았다. 그 결과, 질소 분위기하에서 플라즈마를 처리함으로써 카본블랙 표면에 도입된 질소를 함유한 염기성 관능기가 증가하여 산-염기도뿐만 아니라 백금 담지 효율이 향상하여 미처리된 카본블랙 보다 30초 정도 플라즈마 처리한 것이 전기화학적 특성이 우수하게 나타났다. 그 뿐만 아니라, CV 결과에서 알 수 있듯이 미처리한 것보다 30초 처리한 것이 2배 이상의 효율이 나타났으며, 오히려 50초 이상 처리한 것은 미처리한 촉매보다 낮은 효율을 나타내었다. 이는 카본블랙 표면에 발달하였던 관능기가 30초 동안 충분한 반응이 일어난 후에 처리시간이 증가하여도 더는 카본블랙 표면과 반응하지 않고, 활발한 운동을 하고 있던 입자들에 의해 카본블랙 표면에 도입된 약한 결합을 하고 있는 관능기가 변화되어 산-염기도나 백금 담지 효율에 아무런 영향을 미치지 못하고 오히려 미처리된 카본블랙 보다 효율이 감소하는 것으로 판단된다. 결과적으로, 카본블랙 지지체를 300 W의 세기로 N₂-플라즈마 처리하였을 때 백금/카본블랙 촉매의 전기화학적 활성이 비교적 가장 크게 나타난 최적의 표면 처리시간은 30초이며, 일정 시간 이후에는 전기화학적 활성에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다.

참고문헌

- Horng, R. F., "Transient Behaviour of a Small Methanol Reformer for Fuel Cell during Hydrogen Production after Cold Start," *Energy Conv. Manag.*, **46**(7), 1193-1207(2005).
- Okawa, Y. and Hirata, Y., "Sinterability, Microstructures and Electrical Properties of Ni/Sm-doped Ceria Cermet Processed with Nanometer-sized Particles," *J. European Ceram. Soc.*, **25**(4), 473-480(2005).
- Kwak, C., Park, T. J. and Suh, D. J., "Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen-rich Gas over Platinum-cobalt-alumina Aerogel Catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, **60**(5), 1211-1217(2005).
- Kuk, S. T. and Wieckowski, A., "Methanol Electrooxidation on Platinum Spontaneously Deposited on Unsupported and Carbon-supported Ruthenium Nanoparticles," *J. Power Sources*, **141**(1), 1-7(2005).
- Chen, C. Y., Yang, P., Lee, Y. S. and Lin, K. F., "Fabrication of Electrocatalyst Layers for Direct Methanol Fuel Cells," *J. Power Sources*, **141**(1), 24-29(2005).
- Kim, T., Takahashi, M., Nagai, M. and Kobayashi, K., "Preparation and Characterization of Carbon Supported Pt and PtRu Alloy Catalysts Reduced by Alcohol for Polymer Electrolyte Fuel Cell," *Electrochim. Acta*, **50**(2), 813-817(2004).
- Zhou, W. J., Song, S. Q., Li, W. Z., Sun, G. Q., Xin, Q., Kontou, S., Poulianitis, K. and Tsiakaras, "Pt-based Anode Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cells," *Solid State Ion.*, **175**(1), 797-803(2004).
- Fritts, S. D. and Gopal, R., "Report of the Electrolytic Industries for the Year 1992," *J. electrochem. Soc.*, **140**(11), 3337-3341(1993).
- Statti, P., Poltarzewski, Z., Alderucci, V., Maggio, G. and Giordano, N., "Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell(SPEFC) Research and Development at the Institute CNR-TAE of Messina," *Int. J. Hydrogen Energy*, **19**(6), 523-527(1994).
- Appleby, A. J., "Fuel Cell Technology and Innovation," *J. Power Sources*, **37**(2), 223-239(1992).
- Park, S. J., Jung, H. J. and Na, C. H., "Adsorption Properties of Fuel-Cell Electrode Produced from Activated Carbon Fibers in Three Phase Distribution," *Polymer(Korea)*, **27**(1), 46-51(2003).
- Lin, C. W., Thangamuthu, R. and Yang, C. J., "Proton-conducting Membranes with High Selectivity from Phosphotungstic Acid-doped Poly (vinyl alcohol) for DMFC Applications," *J. Membr. Sci.*, **253**(1), 23-31(2005).
- Lee, C. S. and Yi, S. C., "Numerical Methodology for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Simulation using Computational Fluid Dynamics Technique," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(6), 1153-1160(2004).
- Guo, J. W., Zhao, T. S., Prabhuram, J. and Wong, C. W., "Preparation and the Physical/electrochemical Properties of a Pt/C Nanocatalyst Stabilized by Citric Acid for Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Electrochim. Acta*, **50**(10), 1973-1983(2005).
- Rao, R. K. and Trivedi, D. C., "Chemical and Electrochemical Depositions of Platinum Group Metals and their Applications," *Coord. Chem. Rev.*, **249**(5), 613-631(2005).
- Xiong, L. and Manthiram, A., "Catalytic Activity of Pt-Ru Alloys Synthesized by a Microemulsion Method in Direct Methanol Fuel Cells," *Solid State Ion.*, **176**(3), 385-392(2005).
- Qiao, H., Kunimatsu, M. and Okada, T., "Pt Catalyst Configuration by a New Plating Process for a Micro Tubular DMFC Cathode," *J. Power Sources*, **139**(1), 30-34(2005).
- Pak, C., 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).
- Lee, Y. R., Yoo, M. J., Chung, G. Y., Lim, H. C., Lim, T. H., Nam, S. W. and Hong, S. A., "Studies on the Modeling Calculations of the Unit Molten Carbonate Fuel Cell," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(2), 219-227(2005).
- Mozetic, M., Zalar, A., Panjan, P., Bele, M., Pejovnik, S. and Grmek, R., "A Method of Studying Carbon Particle Distribution in Paint Films," *Thin solid films*, **376**(1), 5-8(2000).
- Frysz, C. A. and Chung, D. D. L., "Improving the Electrochemical Behavior of Carbon Black and Carbon Filaments by Oxidation," *Carbon*, **35**(8), 1111-1127(1997).
- Boehm, H. P., "Chemical Identification of Surface Groups," *Adv. Catal.*, **16**, 179-187(1966).
- Boening, H. V., Plasma Science and Technology, Cornell Press, New York(1982).
- Park, S. J. and Kim, J. S., "Influence of Plasma Treatment on Microstructures and Acid-Base Surface Energetics of Nanostructured Carbon Blacks: N₂ Plasma Environment," *J. Colloid Interface Sci.*, **244**(2), 336-341(2001).
- Donnet, J. B. and Park, S. J., "The Effect of Microwave Plasma Treatment on the Surface Energy of Graphite as Measured by Inverse Gas Chromatography," *Carbon*, **30**(2), 263-268(1992).