

메조페이스 핏치로부터 균질한 다공성 탄소 제조 및 이를 이용한 직접 메탄올 연료전지의 촉매 담지체 특성

남기돈***·김태진*·김상경*·이병록*·백동현*·유승곤**·정두환*†

*한국에너지기술연구원 신에너지연구부, **충남대학교 화학공학과
(2006년 2월 14일 접수, 2006년 3월 15일 채택)

Preparation of Uniform Porous Carbon from Mesophase Pitch and Its Characteristics of Catalyst Support for the Direct Methanol Fuel Cell

Ki-Don Nam***, Tae-Jin Kim*, Sang-Kyung Kim*, Byoung-Rok Lee*, Dong-Hyun Peck*, Seung-Kon Ryu**, and Doo-Hwan Jung*†

*Advanced Energy Research Department, Korea Institute of Energy Research, Jang-dong 71-2, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received February 14, 2006; accepted March 15, 2006)

직접 메탄올 연료전지에서 촉매 담지체로서 세공 크기별 균질한 다공성 탄소는 메조페이스 핏치와 졸-겔법으로 직접 합성한 구형 실리카를 이용하여 제조하였다. Tetrahydrofuran (THF)에 용해된 핏치와 메탄올에 분산된 구상의 실리카를 혼합하고 탄화한 후에 5 M NaOH로 실리카를 식각하여 다공성 탄소를 만들었다. 이 다공성탄소의 비표면적은 사용된 구형 실리카의 입자 크기가 작을수록 증가하였으며, 14.7~87.7 m²/g 범위를 나타내었다. 평균 기공 직경 또한 사용된 실리카 입자크기에 따라 50~550 nm로 다양하게 나타났다. 다공성 탄소 담지체에 백금과 루테늄을 담지시키기 위해 액상환원법을 사용하였고, 60 wt% 백금-루테늄이 담지된 촉매의 전기 산화 활성 및 전극 성능 특성은 순환 전압 전류법과 단위전지 시험으로 평가하였다. 본 실험 범위 중 50 nm 실리카를 이용하여 제조한 백금-루테늄/다공성탄소의 경우(60 wt% Pt-Ru/porous carbon), 순환 전압 전류법 시험에서 0.4 V에서의 전류 밀도 값이 123 mA/cm²가 측정되었고, 단위전지 성능 시험에서는 최대 전력 밀도 값이 60 °C와 80 °C, 산소분위기에서 각각 105, 162 mW/cm²를 나타내었다.

Pore-size controlled porous carbons for the catalyst supports of the direct methanol fuel cell were prepared from the mesophase pitch by using the silica spheres with different sizes. Pitch solution in THF and spheres were mixed, carbonized and etched by 5 M NaOH to make porous carbon. Specific surface area of the porous carbons was 14.7~87.7 m²/g and average pore diameter was 50~550 nm which were dependent on the size of silica spheres. Aqueous reduction method was used to load 60 wt% PtRu on the prepared porous carbon supports. The electro-oxidation activity of the supported 60 wt% Pt-Ru catalysts was measured by cyclic voltammetry and unit cell test. For the 60 wt% Pt-Ru/porous carbon synthesized by 50 nm silica, current density value in the cyclic voltammetry test was 123 mA/cm² at 0.4 V and peak power density in the unit cell test were 105 and 162 mW/cm² under oxygen at 60 and 80 °C, respectively.

Keywords: DMFC, silica sphere, porous carbon, catalyst support, cyclic voltammetry

1. 서 론

연료전지 중 직접 메탄올 연료전지(DMFC: direct methanol fuel cell)는 휴대용 전원으로써 각광받고 있으며, 상온 상압에서 메탄올을 직접 연료로 사용할 수 있고 시스템 또한 간단하다[1,2]. 하지만 DMFC의 전극 성능이 낮을 뿐 아니라 전극 물질인 귀금속 촉매인 백금의 사용량이 많은 것이 문제점이다[3]. 이 문제를 해결하기 위해, 표

면적이 크고, 화학적으로 안정하며, 전기전도도가 우수한 탄소 재료 표면에 백금 또는 백금-루테늄 이원 합금 촉매를 담지하는 방법이 많이 연구되고 있다[4,5]. 탄소재료로는 활성탄(activated carbon), 카본블랙(carbon black), 카본나노튜브(carbon nanotube), 카본나노화이버(carbon nano-fiber) 등이 사용되며, 2~7 nm 크기의 금속 촉매 입자를 흡착시키는 방법이 있다.

Ryoo[6]는 Sucrose와 furfuryl alcohol 등의 탄소 전구체와 각종 실리카를 혼합, 탄화한 후, 실리카를 식각하는 공정으로 다양한 다공성

† 주 저자(e-mail: doohwan@kier.re.kr)

탄소를 제조하였으며, Yu[7]는 페놀과 폼 알데히드를 탄소 전구체로 사용하여 실리카와 혼합, 탄화하여 균일한 다공성 탄소를 제조하고 촉매 담지체로서 사용한 바 있다.

본 연구는 기존 탄소재료들에 비해 전도성이 우수하고 열적, 기계적 물성이 뛰어나며 화학적으로 안정한 AR 메조페이스 핏치[8,9]를 탄소 전구체로 사용하여 균질한 크기의 다공성 탄소를 제조하고, 이를 DMFC의 촉매 담지체로서 사용하였다. 졸-겔법[10]을 이용하여 메탄올 농도에 따른 나노 크기의 구형 실리카를 합성하고, 이 크기별 구형실리카와 THF 용매에 용해된 메조페이스 핏치를 혼합, 열처리한 후 실리카를 제거하여 meso/macro pore 구조를 갖는 균질한 다공성 탄소를 제조하였다. 그리고 다공성 탄소 표면에 NaBH_4 액상 환원법[11]을 이용하여 백금-루테튬 이원 합금 촉매를 담지하였다. 순환 전압 전류법(CV: cyclic voltammetry)[12,13]과 단위 전지 성능 측정을 통해 백금-루테튬 촉매의 메탄올 산화 특성 및 촉매 담지체로서의 성능을 평가하였으며 주사전자 현미경(SEM), 질소흡착장치를 통해 기공의 크기, 구조 및 비표면적 등을 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 졸-겔 방법에 의한 구형 실리카의 제조

Meso/macro pore 구조의 다공성 탄소 제조를 위한 주형체로 쓰이는 구형 실리카는 tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%), 무수 알코올 (methanol, 99.9%), 증류수, 그리고 암모니아수(25~28%)를 혼합하여 제조하였다[10]. 균일한 나노 크기의 구형 실리카를 제조하기 위해서 메탄올, 증류수와 암모니아수를 섞어 혼합물 A를 만들고, 메탄올과 TEOS를 섞어 혼합물 B를 준비하였다. 혼합물 A와 B를 각각 상온에서 10 min 교반 후 혼합물 A를 빠르게 교반하면서 혼합물 B를 소량씩 첨가하였다(실리카 형상 제어를 위하여 2 M 암모니아수로 pH를 10~13 범위로 맞추었으며 구형 실리카의 입자크기는 혼합물 B의 메탄올 농도로 조절하였다). 상온에서 20 h 교반 후 80 °C에서 건조시키고, 잔존 수분 제거를 위해 120 °C에서 다시 한번 건조시켜 크기별 구형실리카를 합성하였다.

2.2. 다공성 탄소의 제조

나노 기공 구조의 다공성 탄소를 만들기 위해 방향족계 메조페이스 핏치(Misubishi AR pitch)와 합성된 구형 실리카를 주형체로 사용하였다. 핏치 물성은 Table 1에 나타내었으며, 주형체인 구형실리카의 입자 크기는 50 nm, 100 nm, 250 nm, 550 nm를 사용하였다.

제조 공정은 Figure 1과 같으며, 핏치 10 g을 THF 500 mL에 용해시킨 용액에 구형실리카를 핏치량의 1~2배 혼합하여 24 h 밀봉 교반한 후 건조시켰다. 이 조성물을 공기 분위기에서 1 °C/min로 승온시켜 300 °C에서 6 h 안정화시킨 후, 질소 분위기로 변환하여 0.5 °C/min로 승온시켜 1000 °C에서 4 h 유지시켜 탄화하였다. 이 탄화된 전구체를 유발 분쇄하여 5 M NaOH 수용액 내에서 24 h 교반하여 실리카를 식각(etching)하여 제거하고[14,15], 증류수로 수차례 반복 세척하여 건조시켰다.

2.3. 백금-루테튬/다공성 탄소(Pt-Ru/porous Carbon) 제조 및 성능 평가

Figure 1 공정으로 제조된 다공성 탄소를 촉매 담지체로 사용하고 촉매 제조를 위한 활성금속의 전구체로 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)와 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)를 사용하여 Figure 2의 방법으로 제조하였다.

Table 1. Typical Properties of AR Mesophase Pitch

Bulk Density (g/cm ³)	> 0.65
Specific Gravity (25 °C)	1.23
Specific Heat (cal/g°C)	0.65
Softening Point (°C) by mettler	275
Mesophase Content (%)	100
Hydrogen/Carbon (atom/atom)	0.58~0.64
Benzene Soluble (%)	35~44

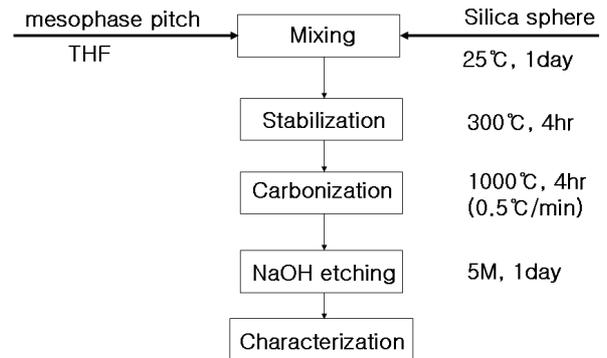


Figure 1. Schematic diagram for the preparation of uniform porous carbon.

다공성 탄소 0.4 g을 18 MΩ 초순수 증류수(Milli-Q Millipore Corp.) 200 mL에 넣고 초음파 발생기에 30 min 처리한 후 12 h 교반하였다 (A). 그리고 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 1.0507 g과 0.5173 g(금속원자 몰비 1 : 1)을 초순수 증류수 200 mL에 용해시켜 교반하였다(B). A와 B를 섞어 24 h 교반한 후 0.5 M NaBH_4 를 사용하여 액상 환원법으로 다공성 탄소에 백금-루테튬 합금 촉매를 담지하였다. 추출장치를 이용하여 18 MΩ 초순수 증류수로 3 h 세척을 하고 80 °C에서 24 h 건조시켜 60 wt% 백금-루테튬/다공성 탄소(Pt-Ru/porous carbon) 연료극 촉매를 제조하였다.

제조된 구형 실리카 입자 및 촉매담체의 기본특성 분석은 SEM, BET, XRD 분석장비를 이용하였다. 제조된 연료극 촉매의 성능평가를 위하여 촉매 질량대비 20% 나피온 용액(Aldrich)을 첨가 및 교반하여 슬러리를 만들었다. 미리 준비된 연료극 전극용 카본페이퍼(Toray 090)에 촉매 슬러리를 2 mg/cm² 로딩하여 순환 전압 전류법과 단위 전지 성능을 평가하였다. 순환 전압 전류법은 담지된 60 wt% 백금-루테튬/다공성탄소 촉매를 1 cm² 크기의 카본 페이퍼에 2 mg 로딩하고, 1 ml 메탄올-0.5 ml 황산 전해질 용액에서 주사 속도 5 mV/sec로 하여 30 °C에서 순환 전압 전류 측정법(cyclic voltammetry, Pine AFCBP1 Bipotentiostat)으로 전압 대 전류 값을 측정하였다. 단위 전지 성능은 2.0 M 메탄올을 연료로 하고, 순수 산소를 산화제로 공급하면서 측정하였다. 이때 사용된 연료극은 제조된 60 wt% 백금-루테튬/다공성탄소를 4 cm² 크기의 카본 페이퍼 표면에 2 mg/cm² 로딩하고, 공기극은 백금 블랙(Johnson Matthey) 5 mg/cm²을 동일크기의 카본페이퍼에 도포하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 메탄올 농도에 따른 실리카 입자 크기 조절

구형 실리카의 입자크기 및 형태는 온도, pH, 용매, 교반 속도 등

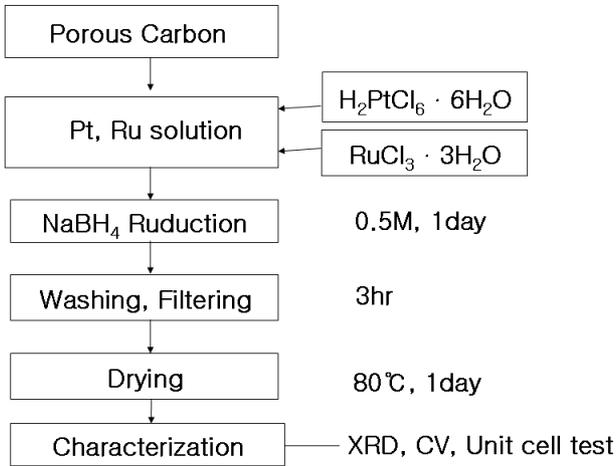


Figure 2. Synthesis procedure of Pt-Ru/porous carbon catalyst.

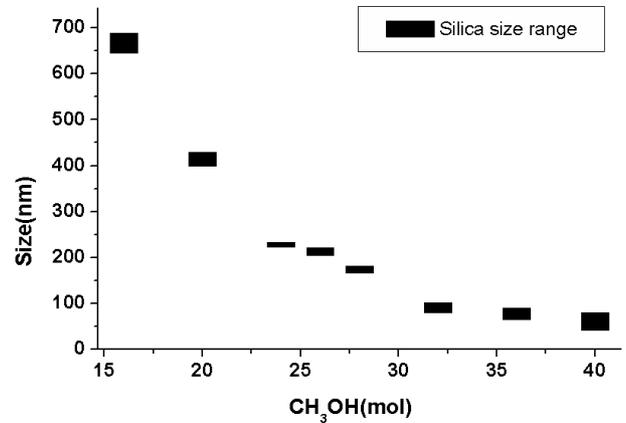


Figure 4. Particle size control of silica spheres by changing CH₃OH concentration.

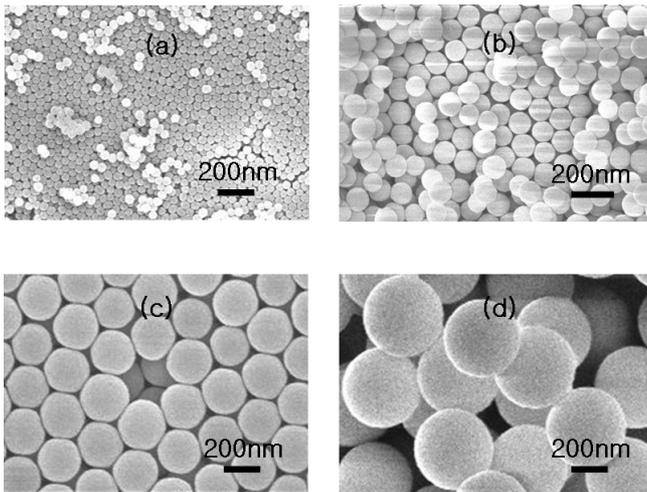


Figure 3. SEM Images of the Synthesized Silica Powders; (a) 40~50 nm, (b) 90~100 nm, (c) 220~250 nm, (d) 550~570 nm.

각각의 실험 조건에 영향을 받는 것으로 알려져 있다[10,16]. Osseo-Asare와 Arriagada[10]는 물과 암모니아수의 농도를 변화시켜 실리카 입자 크기를 조절하였고, Lee[17]는 용매인 알코올 농도를 조절하여 실리카 입자크기를 조절하였다. 본 연구에서는 메탄올의 농도를 달리하여 크기가 다른 구형 실리카를 합성하고 구형 실리카의 형태와 크기를 SEM 분석을 통하여 관찰하였으며 그 결과를 Figure 3 및 Figure 4에 나타내었다. Figure 3은 메탄올의 농도에 따라 합성한 50~550 nm 크기의 실리카 SEM 사진이다. TEOS를 기준으로 메탄올이 물 비로 17배 이하이면 구형 실리카 입자의 크기가 550 nm 이상까지도 커지고 균일한 크기의 구형 실리카가 만들어졌다. 반면, 메탄올이 물 비로 40배 이상이면 실리카 입자가 50 nm 이하로 작아지며 형상은 완전한 구상이 아니지만 입자크기가 균질하게 만들어졌다. Figure 4는 SEM 분석으로 관찰된 구상실리카 입자 크기와 메탄올 농도와의 관계를 나타낸 것이다. Lee[17]의 실험에서 메탄올 농도를 증가시키면 실리카 입자 크기가 작아지는 것을 알 수 있었으며 본 실험에서도, 메탄올 농도를 이용하여 구상실리카의 입자크기를 미세한 크기까지 조절하여 합성할 수 있었다.

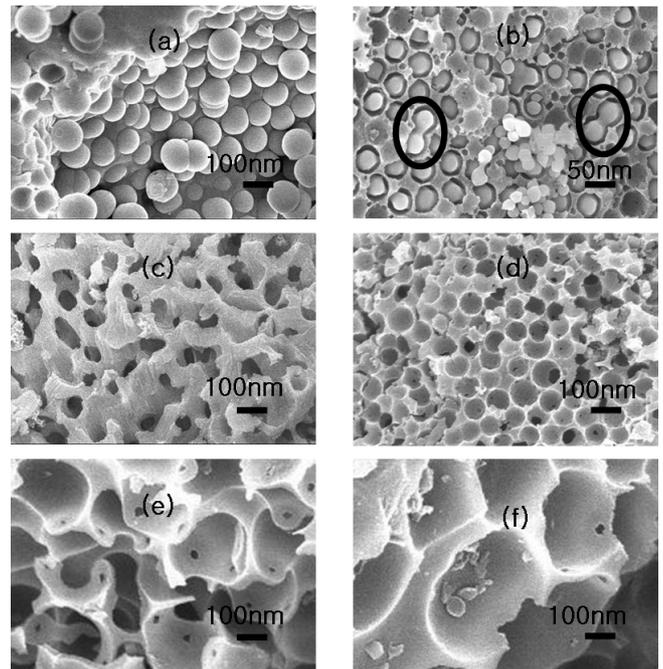


Figure 5. SEM images; (a) pitch and silica particles after carbonization, (b) pitch with partially etched silica particles, (c) porous carbon synthesized with 50 nm silica (K50), (d) porous carbon synthesized with 100 nm silica (K100), (e) porous carbon synthesized with 250 nm silica (K250), (f) porous carbon synthesized with 550 nm silica (K550).

3.2. 다공성 탄소 및 연료극 합금 촉매의 특성

실리카를 이용하여 meso/macro 기공 구조를 갖는 탄소 담지체의 제조공정별 SEM 분석 사진을 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)는 합성한 40~50 nm 실리카와 피치를 섞어 탄화시킨 형상이다. Figure 5(b)는 NaOH에 실리카가 일부분만 식각된 상태의 SEM 사진이고, 둥근 표지 부분은 실리카 입자들이 1000 °C까지 탄화 되는 동안 일부가 합체된 형상이며[18], 이와 같은 합체 현상이 마크로 기공구조를 만들어 주는 것으로 추정되었다. 탄화 공정 후에는 탄소구조의 치밀화 영향으로 기존의 기공크기보다 작아지는 것이 일반적 견해로 알려져 있으나 본 실험에서는 합체 현상으로 인해 Figure 5(c)에서와 같이, 실리

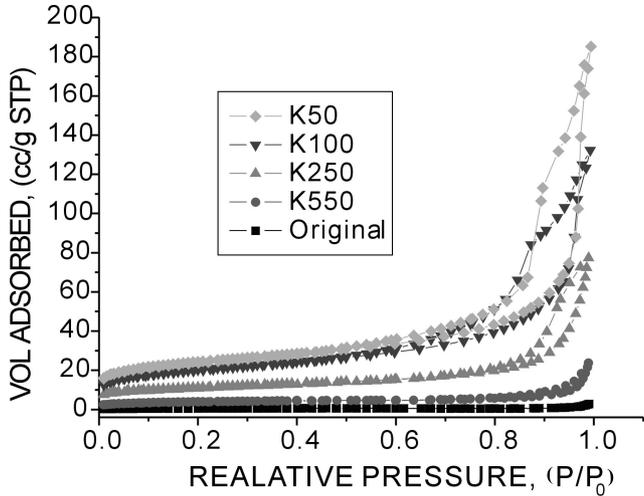


Figure 6. N₂ adsorption isotherms of the pitch and the size controlled porous carbons.

Table 2. BET Specific Surface Area and Average Pore Diameter

Kinds	Original (AR pitch)	K50	K100	K250	K550
S.S.A (m ² /g)	1.8	87.7	71.9	40.2	38.6
A.P.D (4 V/A), nm	n/a	50.2	80.8	120~140	n/a

Note) S.S.A. : specific surface area, A.P.D. : average pore diameter, K550 : porous carbon by using 550 nm silica, K250 : porous carbon by using 250 nm silica, K100 : porous carbon by using 100 nm silica, K50 : porous carbon by using 50 nm silica, n/a : not available.

카 입자 크기보다 기공의 크기가 일부 커지거나 작아져 불균일한 다공성 탄소 구조가 형성되는 부분도 관찰되었다. Figure 5(c, d, e, f)는 실리카를 완전 식각하여 제조된 크기별 다공성 탄소의 SEM 사진이며, 사용된 실리카 입자 크기가 클수록 기공형상이 크게 나타났으며, 핏치 내 저분자량을 갖는 휘발성물질이나 생성기포 등의 배출로 인하여 큰 기공내 작은 기공이 생성되어 연결 기공 구조를 만들어 주고 있다.

탄소 담체의 표면적은 촉매의 물리적 상태나 세공 유무를 나타내는 가장 기본적인 성질로서 표면적이 넓어야 촉매를 흡착할 수 있는 면적이 커지므로 촉매 활성이 크지 않아도 표면적이 크면 촉매로 사용될 수 있다고 알려진 바 있다[19]. 기공의 크기와 비표면적을 측정하기 위하여 질소흡착실험 분석을 하였으며 Table 2 및 Figure 6에 도시하였다. Figure 6에서 구상 실리카를 사용하지 않고 핏치만 사용한 경우 흡착 등온선이 직선에 가깝게 나타났다. 그러나 실리카를 이용하여 제조된 다공성 탄소의 질소흡착등온선은 구상 실리카의 식각 및 생성된 연결기공 등으로 인해 형성된 meso 세공의 영향으로 탄화된 순수 피치와는 달리 입자 크기가 작아질수록 히스테리시스(hysteresis) 형상이 뚜렷이 나타났다. 원래 피치는 제조된 다공성 탄소 담체들과 비교시 매우 작은 비표면적을 가지며, 다공성 탄소는 기공 분포 그래프 분류 형상으로 보아 원통형 및 구형 기공의 혼합형 범위에 속하는 것으로 추정된다.

X-선 회절 분석은 물질 내부의 미세구조를 밝히는 수단으로 하나 이상의 회절점들의 상관관계로부터 분자 결정 구조에 관한 정보를 얻을 수 있고 반경방향의 회절점의 분포로부터 입자 또는 결정의 크기

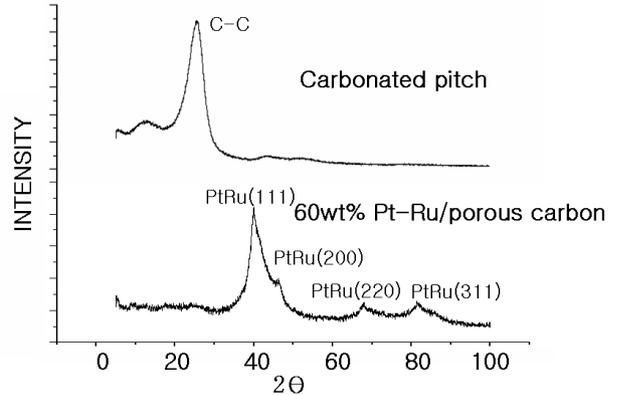


Figure 7. X-Ray diffraction patterns of the carbonated AR pitch and the 60 wt% Pt-Ru/porous carbon.

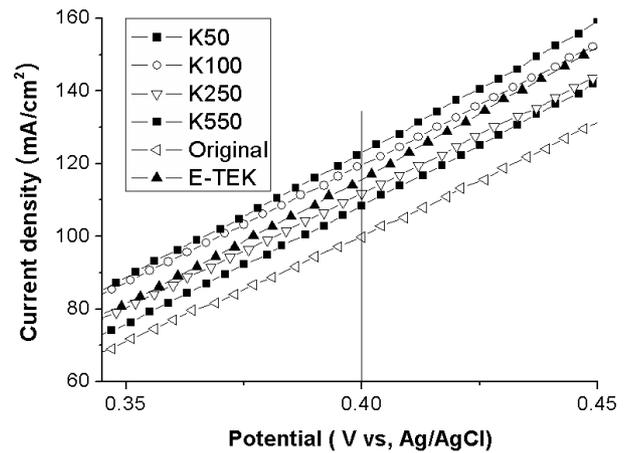


Figure 8. Cyclic voltammograms of the 60 wt% Pt-Ru/porous carbon catalysts (E-TEK : Vulcan XC-72R).

를 계산하여 재료의 미세구조 정보를 해석 할 수 있다고 알려져 있다 [20]. Figure 7의 다공성 탄소 담체제의 촉매 담지 전-후의 X선 회절 분석은 $\theta = 5 \sim 100^\circ$ 영역에서 측정하였고 4°/min의 주사 속도로 분석하였다. 연료극 촉매 60 wt% 백금-루테튬/다공성탄소의 경우 탄소 피크가 거의 보이지 않고 백금-루테튬의 결정상이 매우 높게 나타남을 볼 수 있다. 백금-루테튬의 결정 크기는 $2\theta = 68^\circ$ 부근에서 나타나는 fcc (face-centered cubic lattice) 피크에 의해서 많이 결정되는데[20], 백금-루테튬(220)결정면 피크로부터 $D \text{ (nm)} = 0.9 \lambda / B \cos\theta$ 의 Scherrer 식을 이용하여 계산된 이원 합금 촉매 결정 크기는 2.2~2.5 nm이었다(여기서 λ 는 X-ray beam wavelength (nm), B는 반가폭 (radian)). 이 크기는 Daimon[21]이 폴리올 방법(polyol method)으로 백금-루테튬 촉매에 인(P)을 첨가하여 합성한 촉매의 결정 크기(2.1 nm)와도 유사하였으며, 또한 상업용(Johnson Matthey, HISPEC 10100, 60 wt% PtRu/A.C.) 촉매의 결정크기(2.4 nm)도 본 실험의 결과와 비슷하였다.

3.3. 촉매성능평가

순환 전압 전류법으로 측정된 촉매의 성능은 Figure 8에 나타내었다. Figure 8에서 기공 크기에 따른 담체제 촉매의 경우, 0.4 V에서 전류 밀도가 기공 크기 50 nm (K50)와 100 nm (K100)를 이용하였을 때, 각각 123 mA/cm²과 119 mA/cm²으로 E-TEK사의 카본블랙

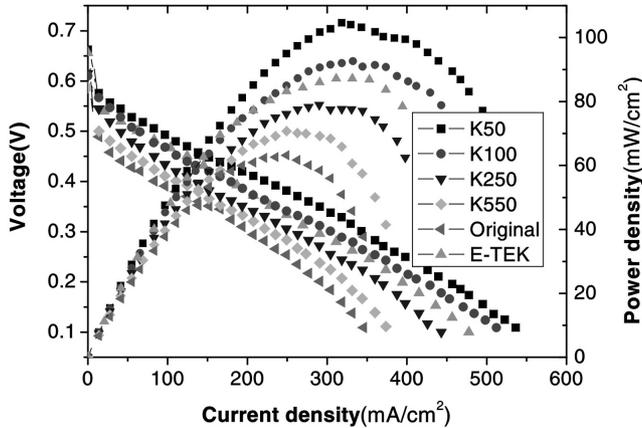


Figure 9. Cell performance with 60 wt% Pt-Ru/porous carbon catalyst at 60 °C (anode : 2 mg/cm²-Pt base, 2 M MeOH 0.6 cc/min, cathode : 5 mg/cm²-Pt base, O₂ - 100 cc/min).

(Valcan-72R)을 촉매 담지체로 사용한 촉매 성능(114 mA/cm²)보다 좋은 메탄올 산화 활성을 나타내었으며, 다공성 탄소의 경우, 기공이 작아질수록 기공이 큰 담지체 대비 성능이 우수하였다(K50).

단위 전지 성능에서도 순환 전압 전류법과 같은 경향의 결과를 얻을 수 있었다. Figure 9는 촉매 담지체의 기공 크기 50 nm, 100 nm, 250 nm, 550 nm인 다공성 탄소를 연료극 촉매 담지체로 사용했을 때 60 °C, 산소 분위기에서 단위 전지의 전압-전류 및 전력 특성을 측정 한 결과이다. 최대 전력 밀도는 각각 87 mW/cm² (E-TEK), 105 mW/cm² (K50), 92 mW/cm² (K100), 79 mW/cm² (K250), 71 mW/cm² (K550), 63 mW/cm² (original pitch)로 나타났다. 즉, 촉매 담지체로 카본블랙(Valcan-72R)을 사용한 E-TEK 사의 촉매 성능에 비해 기공 크기 50~100 nm인 액정 핏치계 다공성 탄소를 사용한 촉매가 최대전력밀도 면에서 5~20% 정도 향상되었으며, 기공 크기 50 nm의 담지체 특성이 본 실험 범위에서는 가장 우수한 성능을 발휘하였다.

순환 전압 전류법과 단위전지 성능의 결과에서 담지체 촉매의 성능은 Table 2의 비표면적 크기와도 직접적인 관련이 있는 것으로 추정되며 기공크기가 작은 담지체가 촉매의 균질한 분산에 유리한 것으로 설명한 Watanabe[22]의 실험과 일치된다. 또한 메조페이스 핏치의 특성상 탄화 공정에서 벌크상의 균질한 결정을 형성하기 때문에[23] 카본블랙 대비 전도성이 우수해지며, 이 영향이 촉매의 성능 향상에 기여하는 것으로 추정된다.

Figure 10은 기공크기 50 nm인 다공성 탄소를 촉매 담지체로 사용하여 30 °C, 60 °C, 80 °C 온도에서 단위 전지의 전압-전류 및 전력 특성을 측정 한 결과로 최대 전력 밀도는 작동온도가 높을수록 촉매 성능이 높게 나타났으며, 80 °C에서 최대 162 mW/cm²의 우수한 결과를 얻었다.

4. 결 론

방향족계 메조페이스 핏치로부터 제조된 기공크기가 균질한 다공성 촉매 담지체의 기공크기 조절과 60 wt% 백금-루테튬/다공성 탄소의 전기 화학적 성능 평가를 위하여 실시된 실험 결과, 다음과 같은 결론을 도출하였다. 촉매 담지체의 균질한 기공크기를 결정하는 구상 실리카 입자크기는 메탄올 농도를 조절하여 실리카를 크기별로 합성할 수 있었다. 본 실험 범위에서는 50~550 nm 크기의 구상 실리카를 제

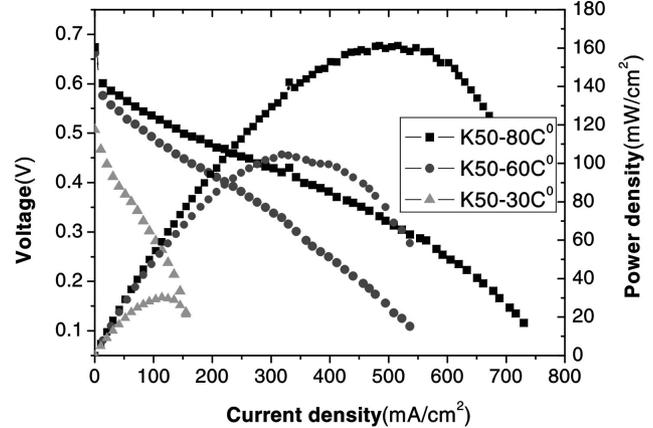


Figure 10. Cell performance with 60 wt% Pt-Ru/porous carbon at 30, 60 and 80 °C (anode : 2 mg/cm²-Pt base, 2 M MeOH 0.6 cc/min, cathode : 5 mg/cm²-Pt base, O₂ 100 cc/min).

조하여 사용하였다.

DMFC용 촉매 담지체로서의 성능 평가 결과, 순환 전압 전류 시험에서는 기공크기 50 nm인 다공성 탄소를 담지체로 사용한 촉매가 0.4 V에서 전류밀도가 123 mA/cm²로 가장 우수한 메탄올 산화 특성을 보였고, 단위 전지 시험에서 역시 50 nm인 다공성 탄소에 연료극 전극으로 60 wt% 백금-루테튬을 담지한 촉매가 60 °C, 산소 분위기에서 최대 전력 밀도 105 mW/cm²이었으며, 80 °C, 산소 분위기에서 162 mW/cm²로서 가장 우수한 성능을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 연료전지핵심원천기술개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Cacciola, V. Antonucci, and S. Freni, *J. Power Sources*, **100**, 67 (2001).
2. K. Scott, W. M. Taama, and P. Argyropoulos, *J. Power Sources*, **79**, 43 (1999).
3. A. Heinzl and V. M. Barragan, *J. Power Sources*, **84**, 70 (1999).
4. M. Watanabe and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 259 (1975).
5. B. Rajesh, V. Karthik, S. Karthikeyan, K. R. Thampi, J. M. Bonard, and B. Viswanathan, *Fuel*, **81**, 2177 (2002).
6. R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, and M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, **13**, 677 (2001).
7. G. S. Chai, S. B. Yoon, S. Kang, J. H. Choi, Y. E. Sung, Y. S. Ahn, H. S. Kim, and J. S. Yu, *Electrochim. Acta*, **50**, 823 (1992).
8. M. E. Beauharnois, D. D. Edie, and M. C. Thies, *Carbon*, **39**, 2101 (2001).
9. S. P. Jones, C. C. Fain, and D. D. Edie, *Carbon*, **35**, 1533 (1997).
10. K. Osseo-Asare and F. J. Arriagada, *Colloids and Surfaces*, **50**, 321 (1990).
11. T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, and Y. Takasu, *J. Catalysis*, **229**, 176 (2005).
12. L. D. Burke and J. K. Casey, *Electrochim. Acta*, **37**, 1817 (1992).
13. D. A. J. Rand and R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, **36**, 57 (1972).

14. A. G. Okunev, S. A. Shaurman, A. F. Danilyuk, Yu. I. Aristov, G. Bergeret, and A. Renuprez, *J. Non-Crystalline Solids*, **260**, 21 (1999).
15. P. Allongue, H. Brune, and H. Gerischer, *Surf. Sci.*, **275**, 414 (1992).
16. G. L. Messing, K. S. Mazdiyasi, J. W. McCauley, and R. A. Haber, *Ceramic Powder Sci.*, **21**, 121 (1987).
17. Y. Lee, C. W. Lee, H. S. Kang, Y. H. Jang, and Y. M. Hahm, *Appl. Chem.*, **1**, 398 (1997).
18. T. Poppe, *Icarus*, **164**, 139 (2003).
19. D. Dutta, S. Chatterjee, K. T. Pillai, P. K. Pujari, and B. N. Ganguly, *Phys. Chem.*, **312**, 319 (2005).
20. E. Antolini and F. Cardellini, *J. Alloys and Compounds*, **315**, 118 (2001).
21. H. Daimon and Y. Kurobe, *Catalysis Today*, **111**, 182 (2006).
22. M. Watanabe, S. Saegusa, and P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 213 (1989).
23. T. J. Kim and C. K. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 40 (2000).