Appl. Chem. Eng., Vol. 21, No. 4, August 2010, 435-439

전기화학적 증착법에 의한 직접 메탄올 연료전지(DMFC)용 백금-삼산화몰리브데늄 전극제조

신주경 · 정소미 · 백성현 · 탁용석†

인하대학교 화학공학과
(2010년 4월 13일 접수, 2010년 4월 13일 채택)

Synthesis of Pt-MoO_3 Electrode by Electrodeposition Method for Direct Methanol Fuel Cell

Ju-Kyung Shin, So-Mi Jung, Sung-Hyeon Baeck, and Yongsuk Tak†

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received April 13, 2010; Accepted April 13, 2010)

Pt-MoO_3 혼합전극을 20 mM의 H_2PtCl_6 수용액과 10 mM Mo-Peroxo 전해질을 이용하여 전기화학적 증착법에 의해 합성하였다. Pt와 증착 순서를 바꿔가며 혼합 전극을 합성하여 같은 양의 Pt가 증착된 순수한 Pt전극과 메탄올 산화반응 특성을 비교하였다. SEM (Scanning Electron Microscopy) 분석을 통하여 합성된 박막의 표면입자의 형태를 확인하였으며, X-선 회절(X-ray Diffraction)분석과 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy; Thermo-scientific, ESCA 2000)분석을 통해 합성된 전극의 결정성과 산화가를 각각 조사하였다. 메탄올 산화에 대한 전기화학적 촉매활성과 안정성을 평가한 결과 Pt를 증착한 후 MoO_3를 증착한 전극의 경우, 순수한 Pt전극에 비해 높은 촉매활성과 안정성을 나타내었는데, Pt와 MoO_3의 접촉이 좋을 경우 MoO_3가 조촉매로 작용해 메탄올 산화반응의 활성이 증가함을 확인하였다.

Pt-MoO_3 electrodes were fabricated on ITO-coated glass by electrodeposition method using 20 mM hydrogen hexachloroplatinate (H_2PtCl_6) and 10 mM Mo-peroxo electrolyte. Deposition order was varied, and catalytic activities of synthesized electrodes were compared with that of pure Pt electrode. Scanning Electron Microscopy (SEM) was utilized to examine surface morphology. The crystallinity of synthesized films was analyzed by X-ray Diffraction (XRD), and the oxidation state of both the platinum and molybdenum were determined by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analyses. The catalytic activity and stability for methanol oxidation were measured using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) in a mixture of 0.5 M H_2SO_4 and 0.5 M CH_3OH aqueous solution. MoO_3 electrodeposited on the surface of Pt showed much higher catalytic acitivity and stability than pure Pt electrode due to the good contact between Pt and MoO_3.

Keywords: *electrodeposition, Pt-MoO_3, methanol oxidation*

1. 서 론

현대사회는 화석 연료 사용에 대한 높은 의존도와 이로 인한 환경 오염 문제에 직면하게 되면서 환경 친화적이며 전지 수명이 긴 차세대 전원으로 연료전지(fuel cell)가 주목을 받고 있다[1,2]. 연료전지는 산화 · 환원반응을 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 NOx, SOx 등의 대기 오염 물질을 배출하지 않고 소음도 적은 편이어서 군용전원, 레저용 이동 전원, 로봇 자동화 전원, 첨단 항공기 전원으로 꾸준히 연구되어 왔다[3].

† 교신저자 (e-mail: ystak@inha.ac.kr)

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. 메탄올은 수소에 비하여 에너지 밀도가 높으며(수소 658 Kcal/L, 메탄올 3800 Kcal/L) 액체인 메탄올을 연료로 바로 이용하기 때문에 연료의 취급 및 연료공급 체계가 용이하고 단순하며, 장치가 간단하여 전지의 소형화가 가능하다는 장점을 가지고 있다. 시스템 구성상 별도의 개질기 및 가습장치가 필요 없기 때문에 간단한 시스템 구성이 가능하며, 소형 동력원으로서의 이용이 기대되고 있다[4,5].

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

Table 1. Synthesis Conditions of Pt-MoO_3 Electrode

Sample No.	1st Deposition			2nd Deposition		
	Electrolyte	Voltage vs Ag/AgCl	Time (Sec.)	Electrolyte	Voltage vs Ag/AgCl	Time (Sec.)
Sample 1 (Pure Pt)	20 mM H_2PtCl_6	-0.4	30	-	-	-
Sample 2 (Pt-MoO_3)	20 mM H_2PtCl_6	-0.4	30	10 mM Mo-Peroxo	-0.02	30
Sample 3 (MoO_3-Pt)	10 mM Mo-Peroxo	-0.02	30	20 mM H_2PtCl_6	-0.4	30
Sample 4 (Pure MoO_3)	10 mM Mo-Peroxo	-0.02	30	-	-	-

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. Lee 등[6]은 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, Pak 등[7]은 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[8]. 또한 기존 연구에서는 CO의 Pt전극 피독현상을 해결하기 위하여 Pt-M (M = 조촉매인 금)을 사용하여, CO에 대한 내구성을 증가시키고 촉매적 활성을 증가시키고자 하는 노력이 계속되어 오고 있다. 이들 연구결과에 따르면 Pt을 단독으로 쓰는 경우에 비해서 Ru, Sn, W, Mo, Os 및 Ni 등을 조촉매로 사용하면, CO에 대한 내구성이 향상된다고 보고하였다[9-11].

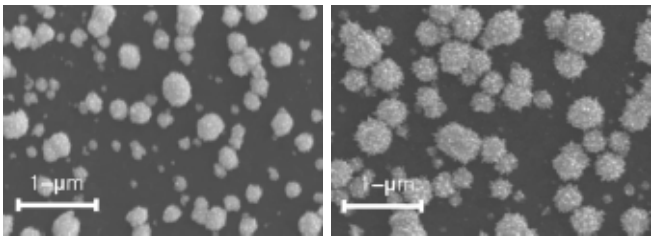
본 연구에서는 DMFC의 CO에 의한 활성 저하를 해결하고자 조촉매로써 MoO_3를 첨가하여 전기화학적 증착법으로 Pt-MoO_3의 2성분계 전극을 합성하였고, 합성한 전극에 대한 특성 분석 및 메탄올 산화반응의 촉매적 활성과 안정성에 대하여 조사하였다.

2. 실 험

Pt의 전기화학적 증착은 20 mM의 H_2PtCl_6 수용액을 이용하여 수행하였으며, 10 mM Mo-Peroxo 전해질을 이용하여 MoO_3를 전기 화학적으로 증착하였다. Mo-peroxo 전해질은 적당량의 Mo 파우더를 30% 과산화수소수에 용해한 후 Pt black을 사용하여 과량의 과산화수소를 분해한 후 50 : 50의 이소프로판올과 증류수의 혼합물을 이용하여 10 mM로 희석하여 사용하였다. 모든 전기화학적 증착에 이용한 전기화학셀은 Ag/AgCl을 기준전극(Reference Electrode)으로 Pt전극과 ITO가 코팅된 유리기판을 각각 상대전극(Counter Electrode)과 작업전극(Working Electrode)으로 이용한 3원 전극시스템을 사용하였다.

합성 전 작업전극으로 사용되는 ITO유리기판을 iso-propanol과 acetone의 1 : 1 혼합용액으로 초음파세척기에서 10 min간 세척 후, 증류수로 세척하였으며, Pt 박막은 -0.4 V vs. Ag/AgCl의 전압에서, MoO_3는 -0.02 V vs. Ag/AgCl의 전압에서 일정전압법을 이용하여 각각 합성하였다.

순수한 Pt 전극, 증착된 Pt위에 MoO_3를 증착한 전극, 증착된 MoO_3 위에 Pt를 증착한 전극, 그리고 순수한 MoO_3 전극 등 총 4가지 샘플을 합성하여 특성 및 메탄올 산화반응 촉매 활성을 비교하였다. 4가지 샘플에 대한 자세한 합성 조건은 Table 1에 나타내었다.



(a) (b)

Figure 1. SEM images of (a) Pure Pt (sample 1) and (b) Pt-MoO_3 thin film synthesized by electrodeposition method.

전기화학적으로 합성된 샘플들은 400 ℃에서 공기분위기 하에서 2 h 동안 소성한 후 특성 분석 및 메탄올 산화반응 특성을 조사하였다.

합성된 박막은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM; Hitachi Ltd., S-4200)을 이용해 물질의 표면 형태를 관찰하였으며, 결정성은 X선 회절(X-ray Diffraction; Philips, X'pert MPD)분석을 통해 조사하였다. 또한 Pt와 Mo의 산화가는 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy; Thermo-scientific, ESCA 2000) 분석을 통해 조사하였다.

메탄올 산화반응은 전기화학분석장치(Potentiostat; Princeton applied research, VSP)를 이용하여 0.5 M CH_3OH와 0.5 M H_2SO_4의 혼합수용액에서 -0.1～1.0 V (vs. Ag/AgCl)의 범위로 수행하였으며, 합성한 전극의 메탄올 산화반응에 대한 정전위 거동 (Chronoamperometry)는 0.5 V (vs. Ag/AgCl)의 일정 전압 하에서 전류의 변화를 측정함으로써 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성한 전극의 특성 분석

합성된 전극 중 Sample 1 (Pure Pt)과 Sample 2의 SEM 사진을 Figure 1에 나타내었다. 두 샘플 모두 50～200 nm의 클러스터 크기를 나타내나, 순순한 Pt (Sample 1)의 경우 작은 구형 입자가 모여 클러스터를 이룬 반면, Pt와 MoO_3의 혼합물인 Sample 2의 경우 작은 구형 입자와 바늘 모양의 입자들이 모여 클러스터를 형성하고 있다. Figure 1의 SEM 사진으로부터 전기화학적 증착법에 의해 합성된 Pt는 구형 입자를 이루고 있는 반면, MoO_3는 바늘 모양의 입자를 이루고 있음을 확인할 수 있었으며, Figure 1(b)에서 보듯이 Pt를 증착하고 MoO_3를 증착하는 연속 증착법에 의해 Pt와 MoO_3가 잘 혼합된 박막이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 2에는 Sample 1, Sample 2, Sample 3의 400 ℃에서 두시간 소성 후 X-선 회절 분석결과를 나타내었다. 본 연구에 사용된 전기화

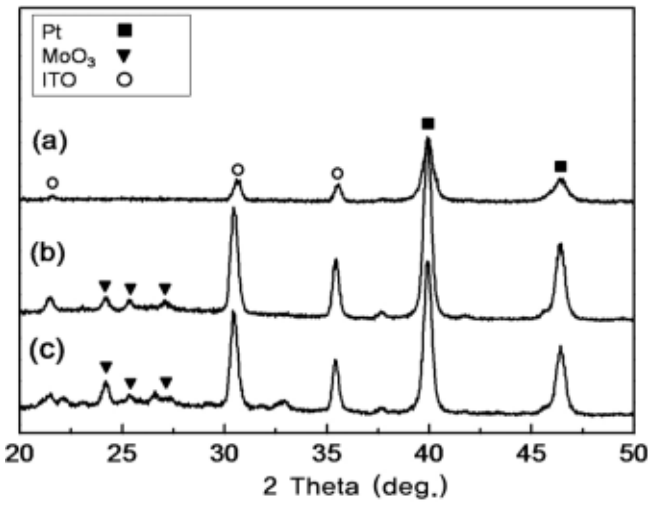


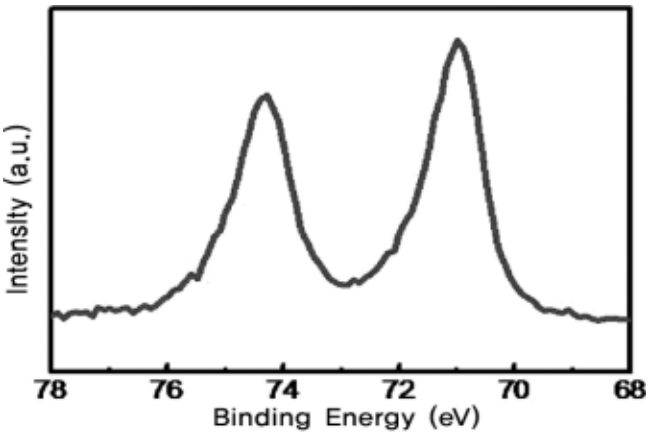
Figure 2. XRD patterns of the electrodeposited samples after calcination at 400 ℃ for 2 h; (a) pure Pt (Sample 1), (b) Pt-MoO_3 (Sample 2), and (c) MoO_3-Pt (Sample 3).

학적으로 증착된 MoO_3 박막은 소성 전 결정성이 없는 형태로 X선 회절(X-ray Diffraction, XRD)분석 결과, 피크가 관찰되지 않았으나(data not shown), 400 ℃에서 소성 후에는 MoO_3의 특성 피크가 뚜렷이 관찰되었다. Figure 2(a)는 순수한 Pt 박막의 소성 후 X선 회절 분석 결과를 나타내었는데, FCC Pt 금속의 (111)과 (200)의 특성피크인 40°와 46° 부근의 피크가 관찰되었다[12]. Pt와 MoO_3가 모두 증착된 Sample 2와 Sample 3의 경우 Figure 2(a)의 두 개의 특성 피크 이외에 24.5°, 25.3°, 그리고 27° 부근에서 새로운 피크가 관찰되었는데, 이 피크들은 orthorhombic MoO_3의 특성 피크이다[13]. 이상의 XRD 분석 결과로부터 전기화학적 증착법에 의해 Pt와 MoO_3가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

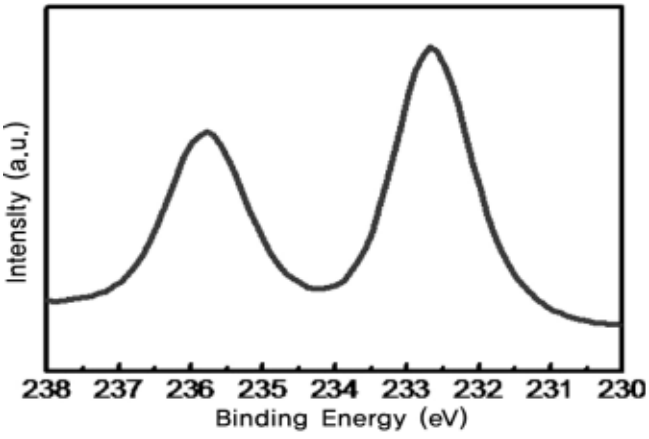
합성된 Pt와 Mo의 산화가를 조사하기 위해 Sample 2에 대해 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 분석을 수행하여 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. Pt $4f_{7/2}$와 $4f_{5/2}$ core level에 대한 XPS 분석 결과, Figure 3(a)에서 보듯이 71.3 eV과 74.6 eV에서 두개의 피크가 뚜렷이 관찰되었는데, 이는 Pt 금속의 XPS 분석 결과와 일치한다[14]. Figure 3(b)는 Mo $3d_{5/2}$와 Mo $3d_{3/2}$에 대한 XPS에는 분석결과로, 232.8 eV과 235.9 eV에서 두 개의 피크가 관찰되었는데, 이는 MoO_3상의 Mo^{6+} 특성 피크이다[15]. 이상의 결과로부터 전기화학적 증착법으로 합성한 Pt와 Mo는 각각 Pt 금속과 MoO_3로 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 합성한 전극의 메탄올 산화반응 특성 조사

메탄올 산화반응 특성을 조사하기 전, 0.5 M H_2SO_4 용액 내에서 합성된 전극의 산화환원 반응 특성을 20 mV/s의 속도로 순환전압법(Cyclic Voltammetry)을 이용하여 분석하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 순수한 Pt (Sample 1)의 경우 0.6 V vs Ag/AgCl 부근과 1.0 V vs. Ag/AgCl 부근에서 각각 환원피크와 산화피크가 뚜렷이 관찰되었는데, 이는 각각 산소의 탈착 흡착에 따른 피크로 해석할 수 있다. 또 -0.2～0 V 사이에서도 H^+의 흡탈착에 의한 피크가 뚜렷이 관찰되었다. 순수한 MoO_3 (Sample 4)의 경우, 다른 sample들에 비해 전류밀도가 낮았으며, Pt의 산화 환원 특성 피크가 관찰되지 않았다. Sample 2와 Sample 4의 경우 (Figure 4(b,c)), 순수한 Pt의 경우와 마찬가지로 Pt의 산소 탈착, 흡착에 의한 피크가 0.6 V vs Ag/AgCl 부근과 1.0 V vs



(a)



(b)

Figure 3. X-ray photoelectron spectroscopy spectra of Sample 2; (a) Pt $4f_{7/2}$ and Pt $4f_{5/2}$, and (b) Mo $3d_{5/2}$ and Mo $3d_{3/2}$.

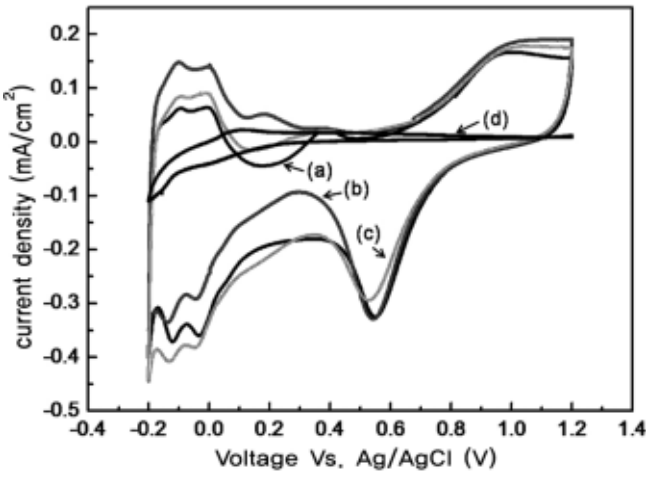
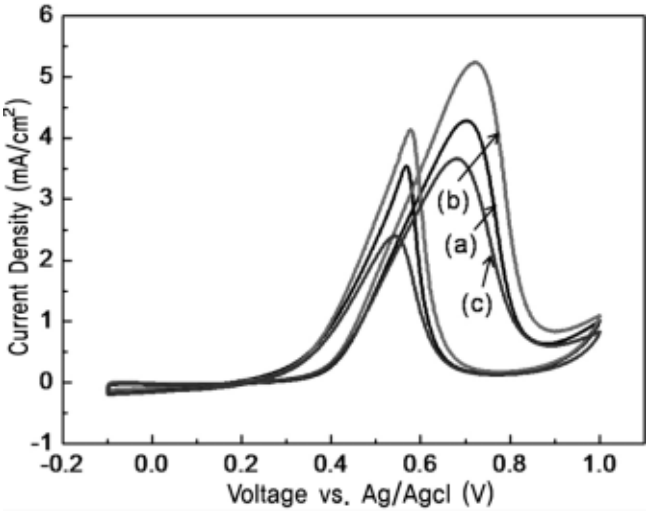


Figure 4. Cyclic voltammograms of electrodeposited samples in a 0.5 M H_2SO_4 solution; (a) pure Pt (Sample 1), (b) Pt-MoO_3 (Sample 2), (c) MoO_3-Pt (Sample 3), and (d) pure MoO_3 (Sample 4). The scan rate was 20 mVs^{-1}.

Ag/AgCl 부근에서 뚜렷이 관찰 되었는데, 산화피크와 환원 피크의



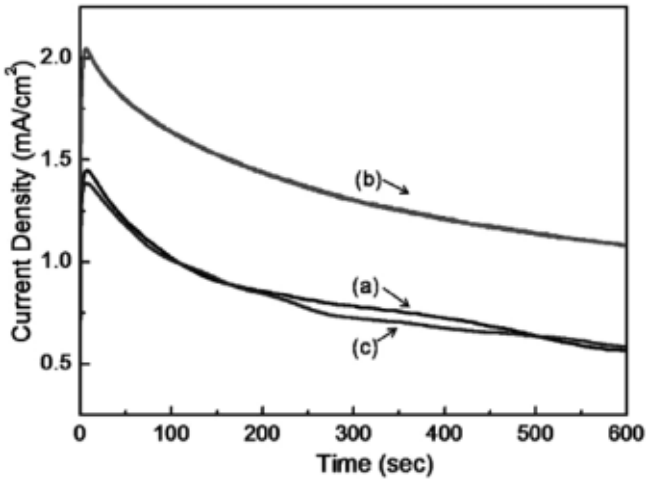


Figure 5. Catalytic activities of electrodeposited samples for methanol oxidation in a mixture of 0.5 M H_2SO_4 and 0.5 M CH_3OH; (a) pure Pt (Sample 1), (b) Pt-MoO_3 (Sample 2), and (c) MoO_3-Pt (Sample 3). The scan rate was 20 mVs^{-1}.

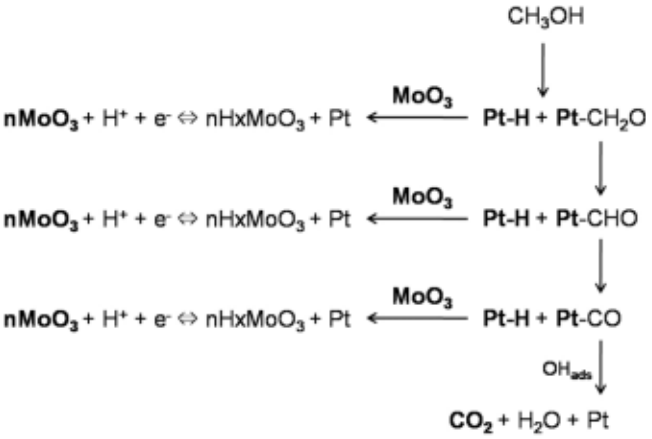


Figure 6. Schematic diagram of methanol oxidation over Pt-MoO_3 electrode.

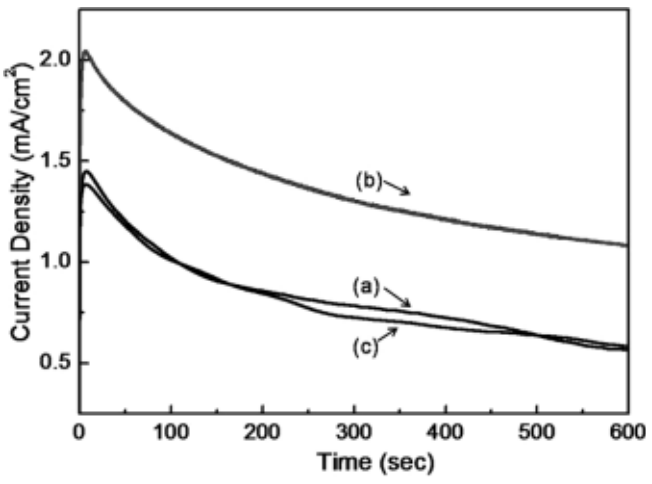


Figure 7. Chronoamperometry of electrodeposited samples at 0.5 V vs Ag/AgCl in a mixture of 0.5 M H_2SO_4 and 0.5 M CH_3OH; (a) pure Pt (Sample 1), (b) Pt-MoO_3 (Sample 2), and (c) MoO_3-Pt (Sample 3).

면적이 순수한 Pt (Sample 1)과 거의 동일하게 나타났다. 이는 Sample 1, 2, 3의 경우 동일한 전압에서 같은 시간동안 Pt를 증착하였기 때문에 동일한 양의 Pt가 증착되었기 때문으로 판단된다. 흥미로운 점은 -0.2～0 V 사이에서도 H^+의 흡탈착 피크의 경우 순수한 Pt의 경우 보다 넓은 면적의 피크가 관찰되었는데, 이는 Pt에 의한 H^+의 흡탈착과 MoO_3에 의한 H^+의 intercalation/deintercalation의 효과가 동시에 나타나는 것으로 해석할 수 있다.

0.5 M CH_3OH + 0.5 M H_2SO_4의 혼합용액에서 20 mV/s의 속력으로 Cyclic Voltammetry 실험을 수행하여 메탄올 산화반응 특성을 조사하여 Figure 5에 나타내었다. 순수한 MoO_3 (Sample 4)의 경우 Figure 4(d)의 경우와 큰 차이를 나타내지 않았으며, 산화반응 피크가 관찰되지 않아 MoO_3는 메탄올 산화반응에 대한 활성이 없다는 것을 확인하였다(data not shown).

Figure 5에서 보듯이 같은 양의 Pt를 사용한 Sample 2, 3, 4의 경우 서로 다른 메탄올 산화반응 특성을 나타내었다. Pt를 먼저 증착하고 MoO_3를 나중에 증착한 Sample 2의 경우(Figure 5(b)), 순수한 Pt에 비해 높은 메탄올 산화반응 활성을 나타낸 반면, MoO_3를 먼저 증착하고 Pt를 나중에 증착한 Sample 3의 경우(Figure 5(c)), 순수한 Pt에 비해 낮은 메탄올 산화반응 활성을 나타내었다. Pt를 먼저 증착하고 MoO_3를 나중에 증착할 경우 증착된 Pt표면에 높은 전류 밀도값이 형성되어 MoO_3가 주로 Pt에 선택적으로 증착될 수 있으나, MoO_3를 먼저증착하고 Pt를 나중에 증착할 경우 MoO_3의 높은 저항으로 인해 증착된 MoO_3 표면은 낮은 전류밀도를 갖게 된다. 이로 인해 Pt는 MoO_3 표면뿐만 아니라 기판으로 사용된 ITO의 표면에 증착될 수 있다. MoO_3에 의한 Pt의 메탄올 산화반응 활성 향상은 Figure 6의 메커니즘으로 설명할 수 있다. Figure 6에서 보듯이 메탄올 산화반응은 순차적으로 탈수소화 되는 반응으로 설명할 수 있는데, 이 과정에서 Pt 표면에 흡착된 H^+가 MoO_3에 의해 intercalation되면서 순수한 Pt가 재생되는 반응에 의해 활성이 증가되는 것으로 설명할 수 있다. 이 경우 Pt와 MoO_3의 접촉이 매우 중요한 인자인데, Sample 2의 경우 Figure 1(b)에서 확인하였듯이 Pt의 표면에 MoO_3가 많이 존재하여 Pt와 MoO_3의 접촉이 매우 좋은 반면, Sample 3의 경우 Pt가 주로 ITO의 표면에 존재해 MoO_3와 접촉이 좋지 않은 것으로 판단된다. MoO_3는 자체적으로는 메탄올 산화반응 활성이 없는 조촉매의 역할을 하는데, Pt와의 접촉이 좋지 않을 경우 오히려 촉매독으로 작용해 촉매 활성을 저하시키는

것으로 설명할 수 있다.

메탄올 산화반응 시 합성된 전극의 안정성을 확인하기 위해 0.5 M CH_3OH + 0.5 M H_2SO_4의 혼합용액에서 정전위실험을 수행하여 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. Pt를 먼저 증착하고 MoO_3를 나중에 증착한 Sample 2의 경우(Figure 7(b)), 순수한 Pt에 비해 전 시간에 걸쳐 높은 전류값을 나타낸 반면, MoO_3를 먼저 증착하고 Pt를 나중에 증착한 Sample 3의 경우(Figure 7(c)), 순수한 Pt과 거의 유사한 정전위 거동을 나타내었다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 향상된 메탄올 산화반응 특성을 얻기 위해서는 Pt와 MoO_3의 접촉이 중요한데, Pt와 MoO_3의 접촉이 좋은 Sample 2의 경우 메탄올 산화반응에 있어서 높은 활성 및 안정성을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기화학적 증착법을 이용하여 Pt-MoO_3 혼합 전극을 합성하여 메탄올 산화반응 특성을 분석하였다. 전기화학적 증착에 의해 합성된 Pt와 Mo는 XPS 분석을 통해 각각 금속과 MoO_3 산화물로 존재하는 것을 확인하였으며, Pt를 증착하고 MoO_3를 증착할 경우 매우 혼합이 잘된 형상을 SEM 분석을 통해 확인해 보았다.

Pt와 Mo를 순서를 바꾸어 가며 혼합 전극을 증착한 결과, 증착 순서에 따라 메탄올 산화반응 특성이 크게 바뀌는 결과를 얻을 수 있었다. 촉매활성이 변화하는 이유는 Pt와 MoO_3의 접촉으로 설명할 수 있는데, Pt를 먼저 증착하고 MoO_3를 나중에 증착할 경우 증착된 Pt표면에 높은 전류 밀도값이 형성되어 MoO_3가 주로 Pt에 선택적으로 증착될 수 있으나, MoO_3를 먼저 증착하고 Pt를 나중에 증착할 경우 MoO_3의 높은 저항으로 인해 증착된 MoO_3 표면은 낮은 전류밀도를 갖게 된다. 이로 인해 Pt는 MoO_3 표면뿐만 아니라 기판으로 사용된 ITO의 표면에 증착될 수 있다.

Pt를 증착하고 MoO_3를 증착한 Sample의 경우 같은 양을 증착한 Pt에 비해 높은 메탄올 산화반응 활성과 안정성을 나타내었는데, 이는 Pt와 MoO_3의 접촉이 좋아져 Pt의 촉매적 활성이 증가한 것으로 설명될 수 있다.

감 사

This work was supported by a grant from the Korea Institute of Energy and Resources Technology Evaluation and Planning (KETEP) funded by the Korean government (2008-N-BL-HM-E-02-0000).

참 고 문 헌

1. B. R. Rauhe, Jr., F. R. McLarnon, and E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1073 (1995).
2. D. H. Jung, S. H. Hong, D. H. Peck, R. H. Song, D. R. Shin, and H. N. Kim, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **6**, 68 (2003).
3. X. Ren, P. Welenay, S. Rhomas, J. Davey, and S. Gottesfeld, *J. Power Sources*, **86**, 111 (2000).
4. K. J. Jeong, C. M. Miesse, J. H. Choi, J. Y. Lee, J. H. Han, S. P. Yoon, S. W. Nam, T. H. Lim, and T. G. Lee, *J. Power Sources*, **168**, 119 (2007).
5. Z. D. Wei and S. H. Chan, *J. Electroanal. Chem.*, **569**, 23 (2004).
6. J. S. Lee, K. I. Han, S. O. Park, H. N. Kim, and H. S. Kim, *Electrochim. Acta*, **50**, 807 (2004).
7. C. H. Pak, S. J. Lee, S. A. Lee, and H. Chang, *Korean J. Chem. Eng.*, **22**, 214 (2005).
8. S. H. Baeck, K. S. Choi, T. F. Jaramillo, G. D. Stucky, and E. W. McFaland, *Adv. Mater.*, **15**, 1269 (2003).
9. C. He, H. R. Kunz, and J. M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1017 (2003).
10. P. Liu, A. Logadottir, and J. K. Nørskov, *Korean J. Chem. Eng.*, **48**, 3731 (2003).
11. T. W. Kang, Y. G. Park, J. C. Park, Y. S. Cho, and J. H. Yi, *Korean J. Chem. Eng.*, **19**, 685 (2002).
12. B. Gurau, R. Viswanathan, R. X. Liu, T. J. Lafrenz, K. L. Ley, E. S. Smotkin, E. Reddington, A. Sapienza, B. C. Chan, T. E. Mallouk, and S. J. Sarangapani, *Phys. Chem.*, **B102**, 9997 (1998).
13. M. C. Wu and C. S. Lee, *Materials Research Bulletin.*, **44**, 629 (2009).
14. X. Zhang and K. Y. Chan, *Chem. Mater.*, **15**, 451 (2003).
15. M. Epifani, P. Imperatori, L. Mirenghi, M. Schioppa, and P. Siciliano, *Chem. Mater.*, **16**, 5495 (2004).