

환원법에 의한 직접 메탄올 연료전지(DMFC)용 Pt-Sn/Carbon 전극제조

정소미 · 신주경 · 김관성 · 백성현 · 탁용석[†]

인하대학교 화학공학과
(2010년 6월 10일 접수, 2010년 6월 16일 채택)

Synthesis of Pt-Sn/Carbon Electrodes by Reduction Method for Direct Methanol Fuel Cell

So Mi Jung, Ju-Kyung Shin, Kwan Sung Kim, Sung-Hyeon Baeck, and Yongsug Tak[†]

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received June 10, 2010; Accepted June 16, 2010)

금속물질의 분산도를 높여주기 위해 열처리와 산처리를 수행한 carbon black에 다양한 비율의 Pt와 Sn을 담지 시킨 촉매를 환원법을 이용하여 합성하였다. Pt/Sn의 비율은 전구체 용액 내에서 상대적인 농도를 변화시켜 조절하였으며, Pt/Sn 비율에 따른 반응 특성을 조사하였다. XRD (X-ray Diffraction) 분석을 통해 합성된 촉매의 결정도를 확인하였고, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석으로 Pt와 Sn의 산화가를 확인하였다. 합성된 촉매의 조성과 구조를 분석하기 위해 SEM (Scanning Electron Microscopy)-EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) 분석과 TEM (Transmission Electron Microscopy) 분석을 수행하였다. 산소 환원 반응 특성은 0.5 M H₂SO₄ 수용액에서 RDE (Rotating Disk Electrode)를 이용하여 조사하였으며, 산소환원 촉매활성은 Pt/Sn의 비율에 크게 의존함을 확인하였다. 합성한 전극의 메탄올 산화반응은 전기화학분석장치(Potentiostat ; Princeton applied research, VSP)를 이용하여 0.5 M CH₃OH와 0.5 M H₂SO₄의 혼합수용액에서 수행하였다. 메탄올 산화에 대한 전기화학적 촉매활성과 안정성을 평가한 결과 적절한 양의 Sn을 첨가한 촉매가 높은 촉매활성과 안정성을 나타냄을 확인하였다.

Pt-Sn with various ratios was supported on carbon black after pretreatment in an acidic solution by a reduction method. The Pt/Sn ratio was controlled by varying the concentration of each component in the solution, and the influence of the composition on the electrocatalytic activities was investigated. The crystallinity of the synthesized materials was investigated by XRD (X-ray Diffraction), and the oxidation states of both the platinum and tin were determined by XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). SEM (Scanning Electron Microscopy)-EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) was utilized to examine the morphology and composition of the synthesized electrode, and the particle size of the Pt-Sn was analyzed by TEM (Transmission Electron Microscopy). The electrocatalytic activity for oxygen reduction was evaluated in a 0.5 M H₂SO₄ solution using a rotating disk electrode system. The activity and stability were found to be strongly dependent on the electrode composition (Pt/Sn ratio). The catalytic activity and stability for methanol oxidation were also measured using cyclic voltammetry (CV) in a mixture of 0.5 M H₂SO₄ and 0.5 M CH₃OH aqueous solution. The addition of proper amount of Sn was found to significantly improve both catalytic activity and stability for methanol oxidation.

Keywords: oxygen reduction reaction, Pt-Sn/C, methanol oxidation

1. 서 론

연료전지는 산화·환원반응을 통하여 연료의 화학에너지를 전기에너지로 변환시켜 직접 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 대기 오염 물질을 거의 발생시키지 않아 친환경적이며 소음이 적고 전기 수명이 긴 장점을 갖고 있어 군용전원, 레저용 이동 전원, 로봇 자동화 전원, 첨단 항공기 전원 등의 차세대

전원으로 연료전지(fuel cell)가 주목을 받고 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 PEMFC와는 달리 가습장치와 개질장치가 필요 없으며 액체인 메탄올을 연료로 바로 이용하기 때문에 연료의 취급과 저장이 용이하며 연료공급 체계가 단순하고, 장치가

[†] 교신저자(e-mail: ystak@inha.ac.kr)

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. 그러나 직접 메탄올 연료전지가 이동용 전원으로 사용되어지기 위해서는 낮은 촉매 활성, 낮은 전극 성능, 높은 메탄올 투과(methanol crossover) 등의 문제를 해결해야 한다. 특히 낮은 연료 극 성능은 메탄올 산화 반응의 복잡한 경로와 CO와 같은 활성을 저하시키는 중간 생성물이 백금 표면에 흡착하여 촉매활성을 감소시키고 전자의 이동을 방해함으로써 기인된다[5].

특히 CO에 대한 내구성을 증가시키고 촉매적 활성을 증가시키기 위해 제 2의 금속촉매물질(M)을 첨가하여 이원 기능 촉매(bifunctional catalyst)에 대한 많은 연구가 수행되어졌으며, 연구결과에 따르면 Pt를 단독으로 쓰는 경우에 비해서 Ru, Sn, W, Mo, Os 및 Ni 등을 조촉매로 사용하면 CO에 대한 내구성이 향상된다고 보고하였고, DMFC용 이원 촉매로서 가장 우수한 재료는 루테튬으로 알려져 있다 [6]. 또한 조촉매를 첨가함으로써 기존의 값비싼 Pt 촉매의 다량 사용으로 인한 고비용 문제에도 좋은 결과를 가져올 수 있다.

본 연구에서는 DMFC의 CO에 의한 활성 저하를 해결하고자 조촉매로 Sn을 첨가하여 Pt의 사용량을 줄이고, 여러 비율의 Pt-Sn/C 합금 촉매를 환원법을 이용하여 합성하였고, 합성한 전극에 대한 특성 분석 및 메탄올 산화반응의 촉매적 활성과 안정성에 대하여 조사하였다.

2. 실험

다양한 Pt/Sn 비율을 가지는 Pt-Sn/C 촉매는 염화백금산($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)과 염화주석($SnCl_4 \cdot 5H_2O$)을 전구체로 이용하여 전처리한 carbon black (Vulcan XC-72R) 담지체에 환원법으로 합성하였다. 다양한 비율로 염화백금산($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)과 염화주석($SnCl_4 \cdot 5H_2O$)을 혼합한 용액은 일정한 온도(85 °C)의 카본 현탁액에 한 방울씩 천천히 주입하였으며, Pt/Sn의 비율은 전구체 용액 내에서 상대적인 농도를 변화시켜 조절하였다. 금속과 담지체의 분산도 향상을 위해 수산화나트륨 수용액을 이용하여 혼합된 용액의 pH를 9로 조절하였고, 환원제로 포름알데히드 수용액을 사용하였다.

환원과정을 거친 결과물은 50 °C의 증류수를 이용하여 여러 번 세척을 해주어 잔류하는 염화물을 충분히 제거해 주었고 60 °C의 진공 건조기에서 건조시켜주었다. 건조된 촉매는 200 °C에서 2 h 동안 질소 분위기 하에서 소성한 후 특성분석 및 메탄올 산화반응 특성을 조사하였다. 모든 촉매의 금속물질은 담지체에 대해 20 wt% 비율로 담지되었으며, 비교를 위해 같은 담지량의 Pt/C 촉매를 동일한 방법으로 제조하였다.

합성된 촉매의 결정성은 X선 회절(X-ray Diffraction; Philips, X'pert MPD)분석을 통해 확인하였고, Pt와 Sn의 산화가는 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy; Thermo-scientific, ESCA 2000) 분석을 통해 조사하였다. 합성된 촉매의 조성과 구조를 분석하기 위해 SEM (Scanning Electron Microscopy)-EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

분석과 TEM (Transmission Electron Microscopy Philips, CM200) 분석을 수행하였다.

산소 환원 반응 특성은 0.5 M H_2SO_4 수용액에서 RDE (Rotating Disk Electrode)를 이용하여 조사하였으며, 그 전극은 잘 분산된 촉매 잉크를 디스크의 카본 표면에 코팅하고 그 위를 5% Nafion 용액을 코팅한 것을 사용하였다.

합성한 전극의 메탄올 산화반응은 전기화학분석장치(Potentiostat; Princeton applied research, VSP)를 이용하여 0.5 M CH_3OH 와 0.5 M H_2SO_4 의 혼합수용액에서 -0.2~1.2 V (vs. Ag/AgCl)의 범위로 수행하였고, 모든 전극은 5% Nafion 용액과 2-propanol을 적절한 비율로 촉매와 혼합하여 분산시킨 잉크를 GDL paper에 고르게 뿌려서 제조한 것을 사용하였다. 실험에 사용된 모든 샘플은 계산된 같은 양의 금속 (approximately 0.4 mg metal/cm²)이 담지 될 수 있도록 동일한 방법으로 제조된 것을 일정한 크기의 셀(지름이 1 cm인 원형 셀)에 적용하여 실험을 진행하였다.

모든 전기화학적 분석에 이용한 전기화학 셀은 Ag/AgCl을 기준전극(Reference Electrode)으로 Pt전극과 촉매를 이용하여 제조한 전극을 각각 상대전극(Counter Electrode)과 작업전극(Working Electrode)으로 이용한 3원 전극시스템을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성한 촉매의 특성 분석

합성된 촉매의 X선 회절(X-ray Diffraction, XRD)분석 결과를 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1(a)를 보면 2 θ 부근에서 모든 샘플에 동일하게 나타난 피크는 육방정계의 구조를 갖는 Vulcan XC-72R carbon black에 의한 것이며, FCC Pt 금속의 (111), (200), (220)의 특성피크인 40°, 46°, 68° 부근의 피크가 Pt/C 촉매에서 관찰되었다[7]. 알려진 순수한 Sn의 피크가 나타나지는 않았지만 Pt와 Sn의 합금 형성으로 인하여 X-ray amorphous 형태가 생성됨에 따라 피크의 위치가 2 θ 의 낮은 각 쪽으로 조금씩 일정하게 이동되었음을 관찰할 수 있었다[8]. 이는 Figure 1(b)의 Pt (220) 부근의 피크를 확대한 것을 통해 좀 더 정확하게 확인할 수 있는데, 이러한 이동은 fcc 구조의 Pt에 Sn원자들이 포함되는 것이 원인으로 Pt와 Sn의 합금 형성이 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다[9].

입자 크기와 분산 정도의 확인을 위해 TEM 분석을 수행하였으며 Pt-Sn (80 : 20)/C 샘플의 TEM 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. 환원법에 의해 10 nm 이하의 입자가 합성되었으며 카본 표면에 금속 나노 입자가 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 입자 크기와 분산도는 합성한 모든 샘플에 대해 동일하게 관찰되었다.

Pt/Sn 첨가 비율에 따른 각 촉매의 조성 확인을 위한 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. Pt/Sn 조성 분석 결과는 전구체 내의 Pt/Sn의 비율과 합성된 촉매의 조성 거의 일치하는 비율을 나타내므로 촉매합성시의 Pt/Sn의 비율이 성공적으로 조절되었음을 확인할 수 있었다.

합성된 Pt와 Sn의 산화가를 조사하기 위해 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 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 eV와 74.5 eV 부근에서 두 개의 피크가 뚜렷이 관찰되었는데, 이는 Pt 금속의 XPS 분석 결과와 일치함을 확인하였다[10]. Figure 3(b)는 Sn 3d_{5/2}와 Sn 3d_{3/2}에 대한 XPS 분석결과로, 486 eV와 495 eV

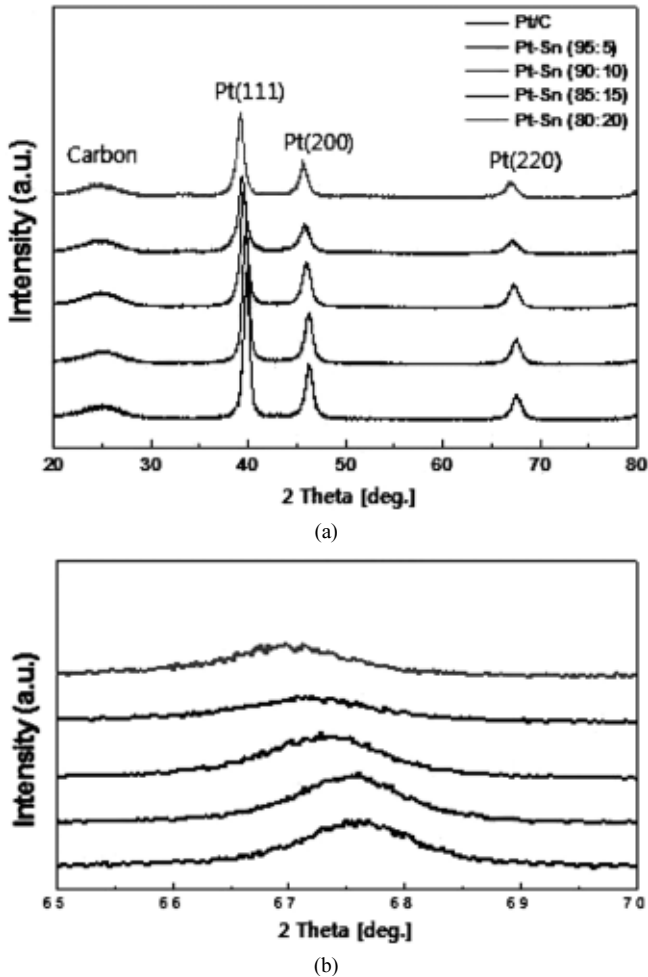


Figure 1. (a) X-ray diffraction patterns of the Pt-Sn/C catalysts as a function of the Pt/Sn ratio and (b) The selected scan range in the vicinity of Pt (220) reflection peak.

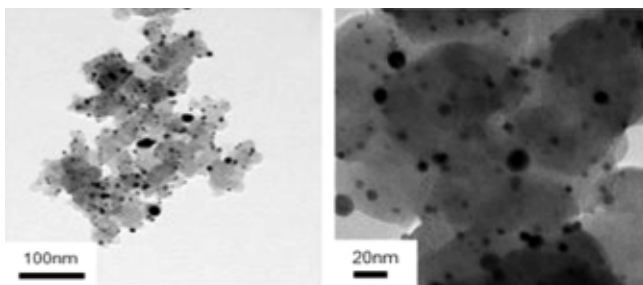


Figure 2. TEM images of the Pt-Sn (80 : 20)/C catalyst.

부근에서 두 개의 피크가 관찰되었는데, XPS 결과에서 Sn^0 와 Sn^{2+} 의 명확한 구분은 사실상 어려우며 두 개의 피크와 Sn^{4+} 의 피크 위치를 비교함으로써 두 피크가 Sn^0 혹은 Sn^{2+} 을 나타낸다는 것을 관찰 할 수 있었다[13,14]. 이상의 결과로부터 환원법으로 합성한 Pt-Sn은 각각 Pt 금속과 Sn 금속으로 존재한다는 것을 확인할 수 있었고 XRD 분석에서와 같이 Pt의 결합에너지가 Sn을 첨가함에 따라 일정하게 조금씩 이동하는 현상을 나타내므로 Pt와 Sn이 합금을 형성함으로써 인해 Pt와 Sn의 산화기에도 영향을 주었음을 관찰 할 수 있었다.

Table 1. The Variation of Pt/Sn Ratio Measured by EDS as a Function of Pt/Sn Ratio in the Precursor

	Pt : Sn in precursors (wt %)		Pt : Sn in samples (wt %)	
	Pt	Sn	Pt	Sn
Sample 1 (Pt/C)	100	0	100	-
Sample 2 (Pt-Sn (95:5)/C)	95	5	92.56	7.44
Sample 3 (Pt-Sn (90:10)/C)	90	10	88.24	11.76
Sample 4 (Pt-Sn (85:15)/C)	85	15	83.08	16.92
Sample 5 (Pt-Sn (80:20)/C)	80	20	78.64	21.36
Sample 6 (Pt-Sn (65:35)/C)	65	35	64.63	35.37
Sample 7 (Pt-Sn (50:50)/C)	50	50	49.02	50.98

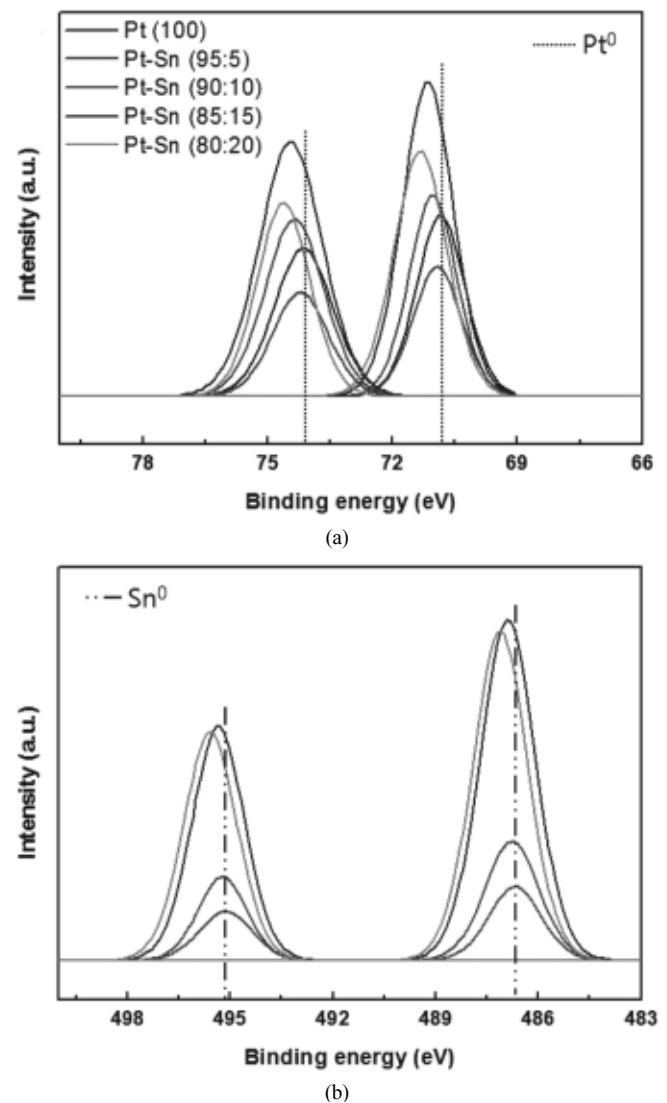


Figure 3. X-ray photoelectron spectroscopy (source: Al $K\alpha = 1486.6$ eV) of Pt-Sn/C catalyst with a Sn content of 0 to 20% ; (a) Pt 4f and (b) Sn 3d.

3.2. 합성한 촉매의 전기화학적 특성 조사

순환전압법(Cyclic Voltammetry)은 금속과 산소간의 상호작용에

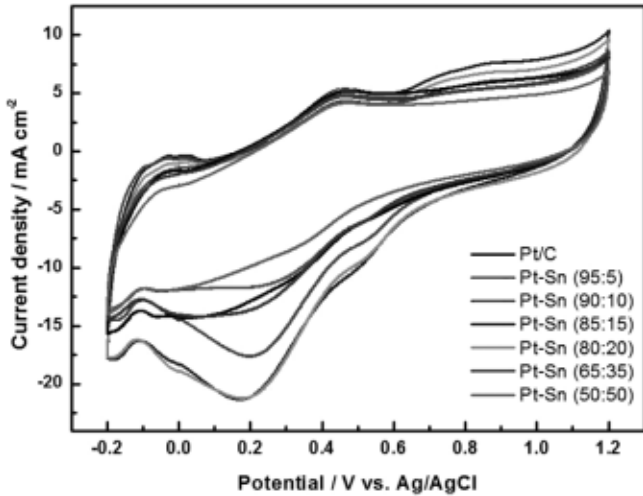


Figure 4. Cyclic voltammograms of synthesized Pt-Sn/C catalysts with respect to the tin content: 0% (Black Line), 5% (Red Line), 10% (Green Line), 15% (Blue Line), 20% (Yellow Line), 35% (Purple Line), and 50% (Gray Line).

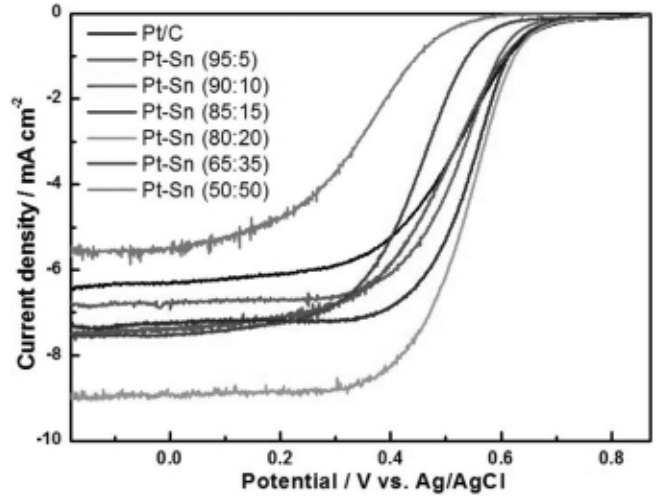


Figure 6. Polarization curves for the oxygen reduction reaction of Pt-Sn/C catalysts with different Pt/Sn ratios at 3000 rpm.

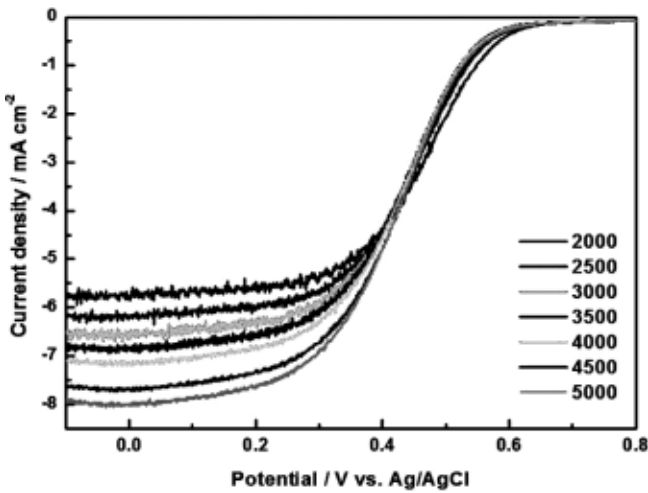


Figure 5. Polarization curves of Pt-Sn (95 : 5)/C catalyst at different rotation speeds in an oxygen- saturated 0.5 M H₂SO₄ solution.

대한 분석뿐만 아니라 전기화학적 안전성을 조사하는데 이용된다. 0.5 M H₂SO₄ 용액 내에서 합성된 촉매의 산화환원 반응 특성을 20 mV/s의 속도로 -0.2~1.2 V (vs. Ag/AgCl)의 범위에서 순환전압법(Cyclic Voltammetry)을 이용하여 분석하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 모든 샘플은 -0.2~0.1 V 범위에서 수소(H⁺)의 흡착과 탈착에 대한 반응 피크가 뚜렷이 관찰되었고 Sn이 첨가된 모든 샘플에서 비슷한 경향을 보였다. 전류밀도 피크의 면적이 Sn의 함유량이 20%인 촉매까지 증가하는 경향을 보였으며 첨가량이 늘어나며 감소하는 결과를 나타냈다. 이러한 결과는 Pt와 Sn의 상호작용에 따른 Pt 구조와 전기적 성질의 변화에 의한 것으로 해석할 수 있다.

산소로 포화된 0.5 M H₂SO₄ 수용액에서 -0.1~0.8 V (vs. Ag/AgCl)의 범위에서 RDE (Rotating Disk Electrode)를 이용하여 산소 환원 반응 특성을 조사하였다. Figure 5는 전극의 회전 속도를 2000 rpm에서 5000 rpm까지 500 rpm씩 증가시키며 Pt-Sn (95 : 5)/C 촉매를 이용하여 측정된 것으로 회전속도에 따른 극한 확산 전압 밀도의 증가에 대

한 결과를 명확하게 나타내었다. 높은 회전 속도(above 3500 rpm)에서 낮은 전위로 이동함에 따라 전압 밀도의 감소됨을 확인하였고, 이는 과산화수소(H₂O₂)의 형성과 관계가 있다. 산화 환원 반응은 일반적으로 4단계의 절차를 거쳐 물(H₂O)이 되는 것이 주 반응으로 가장 많이 일어나지만 높은 회전 속도 영역에서는 수소의 흡착과 탈착 과정에서 반응중간에 과산화수소(H₂O₂)를 형성하게 된다[15-17].

Pt/Sn의 비율이 다른 촉매를 3000 rpm의 회전 속도로 측정된 결과를 Figure 6에 나타내었다. 0.2~0.6 V (vs. Ag/AgCl)의 범위에서 확산 운동 반응이 모든 샘플에서 측정되었고, 순환전압전류법 결과와 같이 Sn의 함유량이 증가함에 따라 전류 밀도가 증가하였으며 Pt/Sn의 비율이 80/20일 때 최대값을 가지는 결과를 보였다. 그러나 30% 이상의 Sn이 첨가된 경우 낮은 전위에서는 Pt/C 촉매보다 더 낮은 전류 밀도를 나타냈다. 이상의 결과로부터 Sn을 20% 첨가한 촉매가 산소 환원 반응에서 가장 높은 촉매 활성을 나타냄을 확인 할 수 있었다.

메탄올 산화반응 특성을 조사하기 위해 0.5 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄의 혼합용액에서 20 mV/s의 속력으로 순환전압전류법을 수행하여 Figure 7에 나타내었다. Pt/C와 Pt-Sn/C 촉매들의 메탄올 산화 특성에 대한 결과를 Figure 7(a)에 나타냈으며 Figure 7(b)에 Sn의 함유량에 따른 전류 밀도를 도식화 하였다. Figure 7(a)에서 보듯이 Sn을 10, 15, 20%를 첨가한 촉매가 Pt/C 촉매보다 좋은 메탄올 산화환원 특성을 나타냈다. 메탄올 산화반응 특성은 20%의 Sn을 첨가한 촉매에서 최대 전류밀도를 나타냈으며 Sn을 30% 이상 첨가한 촉매에서는 Pt/C 촉매보다 더 작은 전류 밀도를 나타냈다. 이와 같은 경향은 Figure 7(b)에서 보여지는 Sn 성분에 따른 최대 전류 밀도의 변화에서도 같은 경향을 보이는데, 적절한 양의 Sn이 첨가된 경우 조촉매로 작용하여 메탄올 산화반응의 활성을 증가시키는데 비해, 과량의 Sn이 첨가된 경우 Sn 자체는 메탄올 산화반응에 활성이 없으므로 오히려 활성을 감소시키는 것으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 환원법을 이용하여 전처리 카본에 다양한 비율의 Pt/Sn을 담지 시킨 Pt-Sn/carbon 촉매를 합성하였다. 합성된 촉매는 TEM 분석을 통해 메탈 나노 입자들은 카본 표면에 고르게 분산되었

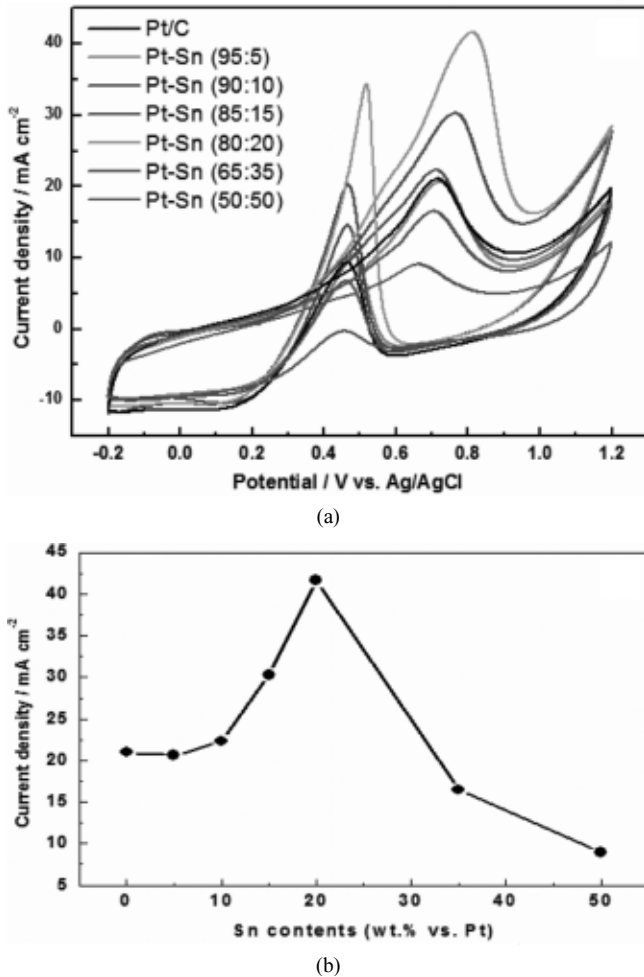


Figure 7. (a) Cyclic voltammograms for methanol oxidation of synthesized Pt-Sn/C catalysts with respect to tin content : 0% (Black Line), 5% (Red Line), 10% (Green Line), 15% (Blue Line), 20% (Yellow Line), 35% (Purple Line), and 50% (Gray Line) in 0.5 M $\text{CH}_3\text{OH}/0.5$ M H_2SO_4 at a scan rate of 20 mV s^{-1} and (b) Maximum current density with respect to tin content.

음을 확인하였으며, 전구체 용액 내의 상대적인 농도를 변화시켜 Pt/Sn 비율이 성공적으로 되었음을 EDS 분석을 통해 확인하였다.

합성된 촉매는 산소 환원 반응과 메탄올 산화반응을 측정을 통하여 촉매적 특성을 분석하였으며, 촉매적 특성은 Pt/Sn의 비율에 크게 의존하는 결과를 나타내었다. 모든 합성된 촉매들 중에서 Sn의 함유량이 20%인 Pt-Sn/C 촉매가 산소 환원 반응에서 가장 좋은 촉매적 활성을 보였고 메탄올 산화 반응에서도 가장 높은 전류밀도를 나타내었다. Sn은 그 물질 자체만으로는 산소환원반응이나 메탄올 산화반응에 활

성을 나타내지 않으므로, 과량의 Sn을 첨가할 경우 촉매 활성이 감소함을 확인하였다. 그러나 적당량의 Sn을 첨가할 경우, Pt의 구조와 전기적 성질을 변화시키고 촉매 활성을 증가시키는 결과를 보여주었다.

감 사

본 과제(결과물)는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지인력양성사업의 연구결과입니다. This work is the outcome of a Manpower Development Program for Energy supported by the Ministry of Knowledge and Economy (MKE).

참 고 문 헌

1. S. S. Oh and G. J. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 459 (2007).
2. S. Voß, H. Kollmann, and W. Kollmann, *J. Power Sources*, **127**, 93 (2004).
3. 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).
4. Z. D. Wei and S. H. Chan, *J. Electroanal. Chem.*, **569**, 23 (2004).
5. B. Gurau and E. S. Smotkin, *J. Power Sources*, **112**, 339 (2002).
6. P. dimitrova, K. A. Friendrich, U. Stimming, and B. Vogt, *Solid State Ionics*, **150**, 115 (2002).
7. J. Prabhuram, T. S. Zhao, C. W. Wong, and J. W. Guo, *J. Power Sources*, **134**, 1 (2004).
8. V. Radmilovic, T. J. Richardson, S. J. Chen, and P. N. Ross Jr., *J. Catal.*, **232**, 199 (2005).
9. F. Colmati, E. Antolini, and E. R. Gonzalez, *Appl. Catal. B: Environ.*, **73**, 106 (2007).
10. J. Prabhuram, T. S. Zhao, C. W. Wong, and J. W. Guo, *J. Power Sources*, **134**, 1 (2004).
11. D. J. Davis, G. Kyriakou, and R. M. Lambert, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11958 (2006).
12. J. B. Xu, T. S. Zhao, and Z. X. Liang, *J. Power Sources*, **185**, 857 (2008).
13. J. H. Kim, S. M. Choi, S. H. Nam, M. H. Seo, S. H. Choi, and W. B. Kim, *Appl. Catal. B: Environ.*, **82**, 89 (2008).
14. G. Neri, C. Milone, S. Galvagno, A. P. J. Pijpers, and J. Schwank, *Appl. Catal. A: Gen.*, **227**, 105 (2002).
15. A. Damjanovic, M. A. Genshaw, and J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4057 (1966).
16. J. Perez, A. A. Tanaka, E. R. Gonzalez, and E. A. Ticianelli, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 432 (1998).
17. J. Maruyama, M. Inaba, and Z. Ogumi, *J. Electroanalytical Chem.*, **458**, 175 (1998).