

연료전지 촉매의 입자크기가 내구성에 미치는 영향

민경원^{†,‡‡} · 김현종[†] · 한명근^{†,*} · 류태우[†] · 김목순^{‡‡} · 주영환^{‡‡‡}

[†]한국생산기술연구원, 인천시 연수구 송도동 7-47, 406-840

^{‡‡}인하대학교 금속공학과, 인천시 남구 용현동 253, 402-751

^{‡‡‡}KCC 중앙연구소, 경기도 용인시, 446-912

(2008년 11월 12일 접수 : 2008년 11월 17일 채택)

Effect of Pt Particle Size on the Durability of PEMFC

Kyoung-Won Min^{†,‡‡}, Hyun-Jong Kim[†], M. K. Han^{†,*}, Yu Tae U[†], Mok-Soon Kim^{‡‡}, Young-Hwan Chu^{‡‡‡}

[†]Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-840, Korea

^{‡‡}Dept Mater. Sci. & Eng., Inha University, Incheon, 402-751, Korea

^{‡‡‡}KCC Central Research Institute, Gyunggido, 446-912, Korea

(Received November 12, 2008 : Accepted November 17, 2008)

초 록

본 연구에서는 백금의 입자크기가 내구성과 활성에 미치는 영향을 고찰하였다. 상용 Pt/C의 열처리를 통해 백금 입자 크기를 3.5~9 nm로 조절하였고, XRD와 TEM을 통해 이를 확인하였다. 촉매의 내구성 분석을 위해 가속 실험을 실시하였고, 촉매 활성 측정을 위해 산소환원반응 실험을 하였다. 백금의 입자크기를 증가시킬수록 내구성은 향상되었으나 촉매의 활성이 저하되었다. 즉 촉매의 내구성과 활성은 반비례관계가 성립된다는 것을 확인하였다. 그리고 저하된 촉매 활성과 내구성을 향상시키기 위해, 합금 촉매를 사용하였다. 상용 Pt/C의 최대 전력 밀도는 약 507.6 mV/cm² 이고, PtCo/C 합금촉매는 585.8 mV/cm²이었다. 전기화학적 표면적은 상용 Pt/C는 약 60%정도 감소하였고, PtCo/C 합금촉매는 약 24%정도의 감소율을 나타냈다. 따라서 백금의 입자 크기 조절과 합금화를 통해 백금의 내구성과 활성을 동시에 높일 수 있었다.

Abstract : The influence of the particle size of platinum(Pt) on the stability and activity was studied. The particle size of platinum was controlled in the range of 3.5~9 nm by heat treatment of commercial Pt/C and confirmed by XRD and TEM. An accelerated degradation test was performed to evaluate the stability of platinum catalysts. Oxygen reduction reaction was monitored for the measurement of activity. As increasing the Pt particle size, the stability of Pt/C electrode was enhanced and the activity was reduced. It was confirmed that the stability of Pt/C electrode was in inverse proportion to the activity. PtCo/C alloy catalyst was used to improve the activity and stability of large-sized platinum particle. The maximum power density of commercial Pt/C was 507.6 mV/cm² and PtCo/C alloy catalyst was 585.8 mV/cm². The decrement of electrochemical surface area showed Pt/C(60%) and PtCo/C alloy catalyst(24%). It was possible to enhance both of stability and activity of catalyst by the combination of particle size control and alloying.

Keywords : PEMFC, Particle size control, Catalyst, Durability.

*E-mail: hanmk@kitech.re.kr

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지의 상용화에 있어 촉매의 성능, 가격, 내구성 등이 걸림돌로 꼽히고 있다. 고분자 전해질 연료전지는 산화극에서의 수소 산화 반응과 환원극에서의 산소 환원 반응을 일으키기 위하여 촉매를 사용하게 된다. 이 때 사용되는 산화극과 환원극 촉매로는 높은 활성 면적을 가지고 있는 탄소 나노 크기로 만들어진 백금을 담지하여 만든 Pt/C를 산화극과 환원극에서 가장 널리 사용하고 있다.^{1,4)} 하지만 고분자 전해질 연료전지를 장기간 운전할 경우 Pt/C 촉매의 성능이 저하된다. 그렇기 때문에 고분자 전해질 연료전지의 상용화에 있어 촉매의 내구성 증대가 해결해야 할 중요한 문제로 인식된다. 연료 전지용 촉매인 Pt/C의 성능 저하는 나노 크기로 담지 되어 있던 백금 입자가 탄소로부터 떨어져 나가거나 입자끼리의 충돌로 인해 백금 입자가 커지게 되면서 백금의 활성 면적이 줄어들기 때문인 것으로 보고되고 있다.⁵⁾ 그러나, 백금 입자가 응집되는 메커니즘이나 백금의 물리화학적 물성과 내구성과의 관계 등에 대해서는 아직도 명확히 밝혀진 바가 없다.

일반적으로 백금의 내구성 향상을 위해서는 합금촉매의 사용이 제안되고 있다. 문헌에 의하면 PtSnAu/C 이나 PtCoCu 등의 합금 촉매가 백금의 내구성을 향상시키는 것으로 보고되고 있다.⁷⁾ 그러나, 이와 같은 내구성 향상 현상의 구체적인 규명은 아직까지 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 백금의 내구성 향상에 입자크기가 많은 영향을 미칠 것으로 판단하여, 다양한 크기의 백금 입자를 제조하였으며, 산소환원 활성과 백금의 내구성을 측정하였다.⁸⁾ 또한 백금의 입자크기 증가에 따른 활성 감소를 보완하기 위해, PtCo/C 합금촉매를 사용하여 PEMFC 성능 및 내구성을 향상시켰다.

2. 실험

2.1. 백금 입자 크기의 조절

상용 Pt/C (Johnson Matthey Co., 백금함량: 40%)의 열처리를 통해 백금의 입자크기를 조절하였다. 열처리를 하지 않은 상용 Pt/C의 백금 입자 크기는 약 3 nm이다. 전기로에 상용 Pt/C가 담긴 석영 보트를 넣고 아르곤 분위기에서 온도를 230~500°C로 변화시켜 백금 입자의 크기를 3.5~9 nm로 조절할 수 있었다.

2.2. PtCo/C 촉매의 합성

코발트 수용액을 Pt/C에 첨가시키고, 고온에서 환원하여 합금 촉매를 제조하였다. Co(NO₃)₂ 0.15 M 수용액에 Pt/C를 분산시킨 후 Rotary evaporator를 이용해 용매를 완전히 증발시켰다. 전기로에 촉매가 담긴 석영

보트를 넣고, Ar 분위기, 900°C에서 2시간 동안 환원시켜 PtCo/C 촉매를 제조하였다. PtCo/C 촉매의 표면에 존재하는 Co를 제거하기 위해, 제조된 PtCo/C 촉매를 황산 0.5 M 수용액 180 ml에 넣은 후 80°C에서 24시간 동안 교반하였다. 잔류하는 Co 이온과 황산이온을 제거하기 위해서 3회 세척 후 80°C에서 건조하였다.

2.3. 백금 표면적 및 산소환원 활성 측정

전기화학적 특성 분석을 위해 3전극의 회전원판전극(Rotating disk electrode, RDE)시스템을 이용하였다. 전해질로는 0.1 M HClO₄ 수용액을 사용하였으며, 기준전극으로는 Ag/AgCl을, 상대전극으로는 백금선을 사용하였다. 작동전극으로는 회전원판전극에 일정량의 촉매 슬러리를 도포하여 Cyclic voltammetry(CV)를 측정하였다. 작동전극에 사용할 촉매 슬러리를 제조하기 위해 촉매를 5 wt% Nafion 용액과 에탄올 혼합액에 분산시켰다. 촉매 슬러리 30 μl를 채취하여 작동 전극 위에 떨어뜨려 80°C에서 건조시켰다.

백금의 전기화학적 유효 표면적을 측정하기 위해서는 CV를 이용하였다. 실험에 앞서 전해질 용액의 용존 산소를 제거하기 위해 20분간 질소를 흘려주었다. 0~1.0 V(vs. RHE) 범위에서 50 mV/s의 속도로 전압을 순환시켜 수소흡탈착 곡선을 얻었다. 수소흡착 부분의 면적을 계산하여 백금 표면적을 얻을 수 있었다.

수소환원 활성을 측정하기 위해서는 먼저 전해질 용액을 1시간 동안 산소로 포화시켰다. 1.0 V에서 시작하여 0 V까지 10 mV/s의 속도로 전압을 인가하면서 전류밀도를 측정하였다. 회전원판전극의 회전속도를 500~2,500 rpm으로 변화시키며 전류-전압 곡선을 얻었다.

2.4. PEMFC 운전

성능 측정을 위해 촉매를 5 wt% Nafion 용액과 알콜의 혼합 용액에 분산시킨 뒤, 초음파 교반을 하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 전극 슬러리는 직접 스프레이법을 이용하여 전해질막에 고르게 도포하였다. 연료극에는 Johnson Matthey사의 40%-Pt/C 슬러리를, 공기극에는 본 연구에서 제조한 촉매 슬러리를 도포하여 막 전극 접합체를 제조하였다. 백금의 사용량이 각 전극에 0.4 mg/cm²가 되도록 하였다. 연료전지 셀의 운전 온도는 65°C, 연료극과 공기극의 가습온도는 각각 60°C로 유지하였다. 연료극에는 수소를, 공기극에는 공기를 공급하여 연료전지의 성능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 백금 입자 크기

상용 Pt/C를 다양한 온도에서 열처리하여 백금의

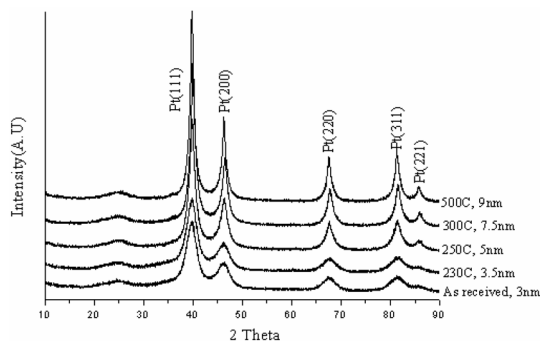


Fig. 1. XRD patterns of Pt/C catalysts at various heat treatment.

입자 크기를 조절하고, 이를 확인하기 위해 XRD와 TEM 분석을 수행하였다. Fig. 1로부터 백금의 특성피크를 확인한 결과 열처리가 백금의 결정구조에 영향을 주지는 않았다. 열처리 온도가 증가함에 따라 피크의 높이가 증가하고 피크 모양이 날카로워지는 것을 확인할 수 있었다. 백금 입자 크기(D_p)는 Scherrer식 (1)을 이용하여 계산하였다.

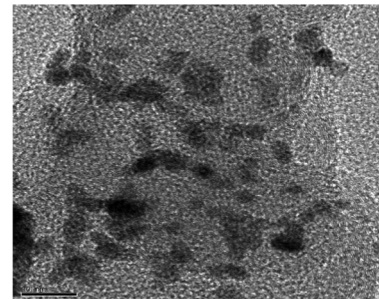
$$D_p = \frac{0.9\lambda}{B(\theta) \cos \theta(111)} \quad (1)$$

여기서 λ 는 투사파의 파장을 의미하며, θ 는 백금 (111) 피크의 angle, 그리고, B 는 결정 피크 절반 높이에서의 폭(FWHM)을 나타낸다. 열처리 온도가 증가할수록 백금의 입자 크기가 3 nm에서 9 nm까지 커졌음을 알 수 있고, 이는 물질의 녹는점에 가까운 온도로 가열했을 때 물질이 서로 접한 면에서 접합이 이루어지거나 일부가 증착하여 서로 연결되어 한 덩어리가 된다는 소결의 의미로 설명할 수 있다.

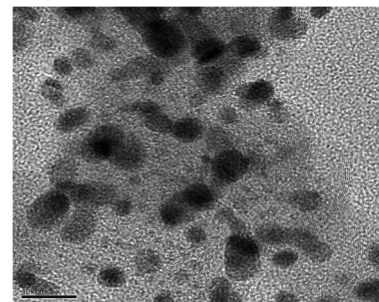
XRD에서 계산된 백금의 입자크기를 TEM으로 다시 한번 확인하였다. Fig. 2(a)는 열처리를 하지 않은 촉매로 입자 크기는 약 3 nm로 이는 Fig. 1의 XRD 결과와 거의 일치하였다. Fig. 2(b)는 250°C에서 열처리 한 촉매로 5~7 nm 정도 나타났다. 입자 크기에 차이가 있는 것은 열처리로 인하여 약간의 뭉침(Agglomeration)현상 때문인 것으로 판단된다.⁹⁾ 다른 Pt/C 촉매 모두 고온에서의 뭉침 현상으로 백금 입자 크기가 커지고 입자 사이의 거리가 넓어졌다. 따라서 XRD에서 계산한 값을 평균값으로 사용하여 결과를 정리하였다.

3.2. 성능과 내구성

입자 크기를 조절한 백금의 전기화학적 표면적을 확인하기 위하여 CV 실험을 수행하였다. Fig. 3의 0~0.3 V 영역은 수소의 흡탈착 면적이고, 0.6~1 V 영역은 산소의 흡탈착 면적이다. 이 중 0~0.3 V영역을 보면, 백금 입



(a)



(b)

Fig. 2. TEM image of (a) Pt/C and (b) Pt/C for heat treatment.

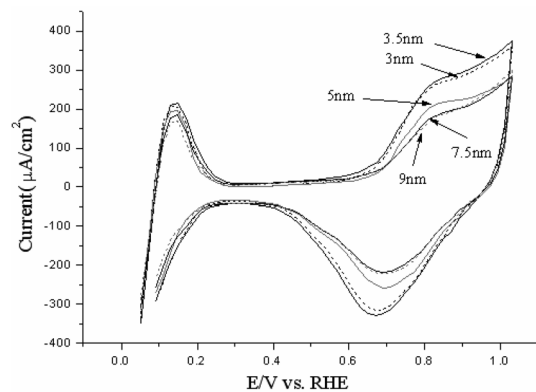


Fig. 3. Cyclic voltammograms of Pt/C catalysts in HClO₄.

자 크기가 작은 촉매일수록 수소흡탈착 면적이 넓게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

전기화학적 표면적(Electrochemical surface area, ESA)을 계산하기 위해 식 (2)를 사용하였다.¹⁰⁾

$$ESA = \frac{Q[\mu\text{Ccm}^{-2}]}{210[\mu\text{Ccm}^{-2}] \times A[g - \text{Ptcm}^{-2}]} \quad (2)$$

여기서 상수 210 μCcm^{-2} 은 다결정 백금 표면에서 수소의 흡착에 필요한 전류의 양이며, Q 는 수소 흡착 전하량,

Table 1. ESA of The Pt/C catalysts

Particle size	ESA(m ² /g)
2.9 nm	40.254
3.4 nm	40.28
5.7 nm	36.027
7.7 nm	32.362
10.7 nm	27.133

그리고 A는 전극에 사용된 백금의 담지량이다. Table 1은 식 (2)에 의해 계산된 백금의 입자 크기에 따른 전기화학적 표면적의 결과이다. 백금 입자 크기가 3 nm일 때는 전기화학적 표면적이 40.254 m²/g, 3.5 nm는 40.28 m²/g, 5 nm는 36.027 m²/g, 7.5 nm는 32.362 m²/g, 그리고 9 nm는 27.133 m²/g를 나타내었다. 백금 입자 크기가 커질수록 전기화학적 표면적이 감소하였다.

백금의 입자 크기에 따른 촉매의 전기화학적 활성을 평가하고자 산소환원반응 실험을 실행하였다. 백금은 수소의 산화반응은 빠른 반면, 산소환원반응은 수소의 반응 속도에 비해 매우 느리다. 따라서 전체적인 반응속도는 산소환원반응 속도에 의해 결정된다. 더군다나 산소환원반응이 느리게 일어나면 공기극에 높은 과전압을 유도하여 연료전지의 효율을 낮춘다. 그만큼 산소환원반응 속도를 빠르게 진행시키는 것이 중요한 관건이다.

Fig. 4는 입자 크기를 조절한 촉매로 실시한 산소환원반응 결과이다. 전극의 회전 속도는 500~2,500 rpm로 조절하였으며, 회전 속도 2,500 rpm에서의 결과를 비교하여 나타냈다. 입자 크기가 3 nm인 촉매가 산소환원반응에 대한 반응속도가 가장 빠르게 나타났으며, 입자 크기가 증가할수록 반응속도가 감소하는 것을 확인하였다. 그리고 Koutecky-Levich식 (3)을 이용하여 I/i 와 $1/\omega^{1/2}$ 를 도시하였을 때 산소환원반응은 다음식과 같이 직선으로 나타난다.

$$i = 0.62nFAD_0^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_0^* \quad (3)$$

여기서 n 은 반응에 관여하는 전자 수, F 는 Faraday 상수 (96,485 Cmol⁻¹), A 는 전극 면적($0.25^2 \times \pi$), D_0 는 산화제의 확산 계수(1.9×10^{-5} cm²s⁻¹), ω 는 전극회전수($2\pi \times$ 회전수), ν 는 용액의 점성도(9.87×10^{-13} cm²s⁻¹) 그리고 C_0^* 는 산화제의 벌크 농도(1.18×10^{-6})를 나타낸다. 이를 이용하여 계산한 결과 산소환원반응에 관여한 전자수(n)는 약 3.5로 나타났으며, 이는 4 전자 반응(direct four-electron pathway)에 가까운 반응경로를 가짐을 알 수 있었다. Fig. 5에는 0.6 V에서의 Koutecky-Levich (i^{-1} vs $\omega^{-1/2}$) plot을 나타냈다. Fig. 4의 결과와 마찬가지로, 백금 입자 크기가 작을수록 산소환원반응에 대한

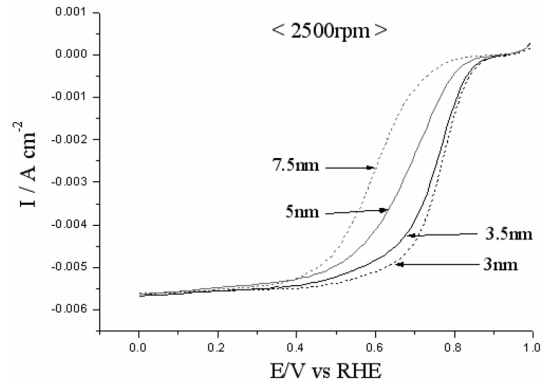
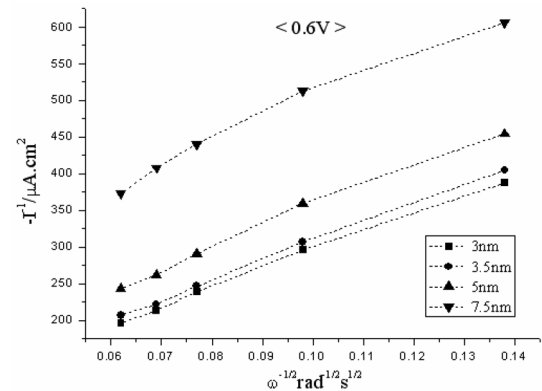
Fig. 4. The RDE curves for Pt/C catalysts in 0.1 M HClO₄ saturated with oxygen at 2500 rpm.

Fig. 5. The Koutecky-Levich plots on Pt/C catalyst at 0.6 V from RDE curves.

반응속도가 증가하여, 3 nm일 때 반응속도가 가장 높은 것을 확인하였다.

촉매의 내구성을 확인하기 위하여 제조한 백금 촉매를 작동전극으로 설정하고 0.6~1.1 V 구간에서 지속적으로 3,000회 순환시켜 강제로 백금을 용해시켰다. 일정 전압 구간에서 전압을 순환시키면 백금이 응집되어 전기화학적 활성 표면적 값이 감소하게 되고, 백금 및 담체의 유실 등의 요인에 의해 촉매활성이 저하된다.¹¹⁻¹⁵ 가속 실험을 3,000회 실시하면서 300회의 전압 순환마다 백금의 활성 표면적을 측정하였고, 이를 초기 표면적으로 나누어 정규화된 전기화학적 표면적(Normalized ESA)을 Fig. 6에 도시하였다. 전압 순환 횟수가 증가하면서 백금의 표면적이 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 백금이 용해와 응집을 반복하면서 입자의 크기가 증가하기 때문인데, 이것이 연료전지의 내구성을 떨어뜨리는 가장 큰 원인이다. 백금의 입자 크기가 3 nm인 경우 전기화학적 표

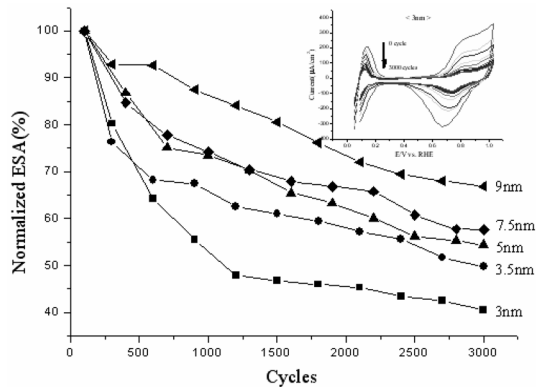


Fig. 6. Relationship between Pt particle size and ESA.

면적 값은 60% 감소하였고, 3.5 nm는 50%, 5nm는 46%, 7.5 nm는 43%, 그리고 9 nm는 34%정도 감소하였다. 백금입자가 클수록 내구성이 향상됨을 알 수 있었다.

이와 같은 현상은 Gibbs-Thomson effect로 설명할 수 있다. Gibbs-Thomson effect에 의하면 입자의 표면 에너지는 그 크기에 따라 달라지며, 식(4)와 같이 표현된다. 결국, 작은 입자의 화학적 퍼텐셜은 크고 평평한 표면의 화학적 퍼텐셜에 비해 높은 값을 가지게 된다.

$$E_{GT} = \mu(d) - \mu(\infty) = 4\gamma\Omega/d \quad (4)$$

여기서 γ 는 입자의 표면에너지, Ω 는 한 개의 원자당 부피, d 는 입자의 직경, 그리고 E_{GT} 는 화학 퍼텐셜의 변화를 나타낸다. 이해를 돕기 위해 식(4)에서 화학적 퍼텐셜을 용해도로 표현하면, 식(5)와 같이 입자의 직경과 용해도와의 관계를 얻을 수 있다.

$$C_{Pt^{2+}} = C_{\infty} \exp\left(\frac{4\gamma\Omega}{dRT}\right) \quad (5)$$

여기서 R 은 기체 상수($8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)이고 T 는 절대 온도(K)이다. 식(5)에 따르면, 입자의 크기가 작을수록 용해도가 높아짐을 알 수 있다. 백금의 용해가 내구성 감소의 가장 중요한 원인이라고 한다면, Fig. 7의 백금 입자크기와 내구성과의 관계는 식(5), 즉 Gibbs-Thomson effect에 의해 설명될 수 있다. 따라서 백금 입자의 크기가 클수록 Gibbs-Thomson 에너지가 감소하여 백금이 용해되는 시간이 길어지고, 이것이 높은 내구성으로 표현된다.⁵⁾ Fig. 7은 백금입자크기에 따른 내구성(durability)과 산소환원반응 활성(Oxygen reduction reaction (ORR) activity)의 관계를 나타낸 것이다. 입자 크기가 3 nm인 촉매 성능이 가장 우수하였으나, 입자 크기가 증가할수록 활성이 저하되는 것을 확인하였다

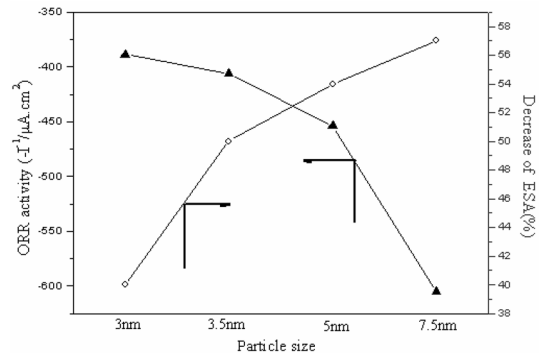


Fig. 7. Relationship between ORR activity and durability at Pt particle size.

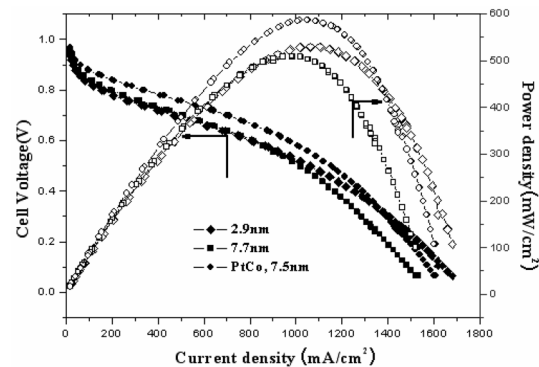


Fig. 8. Cell performance of Pt/C and alloy catalyst.

하지만 내구성은 입자 크기가 클수록 향상된다. 따라서 입자 크기에 따른 촉매의 성능과 내구성에 반비례 관계가 성립된다는 것을 알 수 있었다.

3.3. PtCo/C 촉매

입자 크기가 커질수록 내구성은 향상되었으나 활성이 감소되는 문제점을 해결하기 위해 백금과 코발트를 합금화하였다.⁷⁾ 합금 촉매는 상용 Pt/C와 코발트를 적절한 비율로 조합하여 제조하였다. 이렇게 제조한 합금 촉매의 입자 크기는 약 7.5 nm였다. Fig. 8에는 PtCo/C 합금 촉매와 입자 크기를 조절한 촉매의 성능을 나타냈다. 3 nm인 Pt/C는 약 507.6 mW/cm², 7.5 nm는 약 527 mW/cm², 그리고 PtCo/C 합금촉매는 약 585.8 mW/cm²의 최고 전력 밀도(power density)를 나타내었다. Fig. 9에는 제조한 Pt/C(7.7 nm)와 PtCo/C(7.5 nm) 합금촉매를 3,000회 가속 실험을 한 후, 전기화학적 표면적을 비교하여 나타냈다. 제조한 Pt/C는 전기화학적 표면적 값이 약 43%정도 감소하였고, PtCo/C 합금촉매는 약 24%정도 감소하였다. 백금 입자 크기가 7.5 nm 정도로

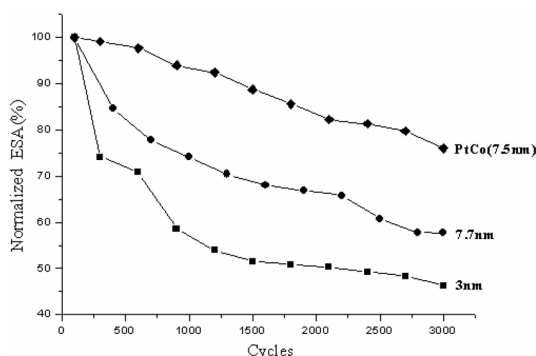


Fig. 9. Normalized ESA of Pt/C and alloy catalyst.

비슷함에도 불구하고 PtCo/C 합금촉매가 내구성이 더 좋다는 것을 알 수 있었다. 그러나 백금 입자의 크기가 3 nm인 촉매의 내구성 결과와 비교해보면, 합금화 효과 뿐만 아니라 백금 입자 크기에 의한 내구성 향상 효과도 상당부분 포함된 것으로 판단된다. 따라서, 백금 입자 크기 효과와 합금화 효과를 이용하여 내구성을 향상시킬 수 있었다.

4. 결 론

백금의 입자 크기와 내구성의 관계를 구하기 위해 상용 Pt/C를 열처리하여 백금 입자 크기를 조절하였다. 열처리의 온도를 변화시켜 백금 입자 크기를 증가시킬 수 있었고, 입자 크기를 확인하기 위해 XRD와 TEM 분석을 하였다. 촉매의 내구성 분석을 위해 가속 실험을 실시하였고, 촉매 활성 측정을 위해 산소환원반응 실험을 하였다. 백금의 입자 크기를 증가시킬수록 내구성은 향상되었으나 촉매의 활성이 저하되었다. 즉 촉매의 내구성과 활성은 반비례관계가 성립된다는 것을 확인하였다. 그리고 저하된 촉매의 활성을 극복하기 위해 합금 촉매를 사용하였으며, 성공적으로 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있었다. 따라서 백금의 입자 크기 조절과 합금화를 통해 백금의 내구성과 활성을 동시에 높일 수 있었다.

참고문헌

1. J. Shim, D. Y. Yoo, and J. S. Lee, 'Characteristics for Electrocatalytic Properties and Hydrogen-oxygen Adsorption of Platinum Ternary Alloy Catalysts In Polymer Electrolyte Fuel Cell', *Electrochimica Acta*, 45, 1943-1951 (2000).
2. S. Mukerjee and S. Srinivasan, 'Enhanced Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Platinum Alloys In Proton Exchange Membrane Fuel Cells', *J. Electroanal. Chem.*, 357, 201-224 (1993).
3. U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, and P. N. Ross, 'Oxygen Reduction on High Surface Area Pt-based Alloy Catalysts in Comparison To Well Defined Smooth Bulk Alloy Electrodes', *Electrochimica Acta*, 47, 3787-3798 (2002).
4. S. Mukerjee, S. Srinivasan, and M. P. Soriaga, 'Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction', *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1409-1422 (1995).
5. Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holdy, and D. Morgan, 'Instability of supported Platinum Nanoparticles in Low Temperature Fuel Cells', *top catal*, 46, 285-305 (2007).
6. 김이영, 김수길, 한종희, 김한성, '직접 에탄올 연료전지용 백금합금촉매의 합성과 특성분석', *한국전기화학학회지*, 11(2), 109-114 (2008).
7. 김하석, 서애리, 이재승, 설용건, 유승을, '고분자 전해질 연료전지용 삼원합금 촉매의 성능과 안정성 조사', *한국전기화학학회 (학술대회논문집)*, 수소연료전지공동심포지움 2005논문집, 67-70 (2005).
8. 민명기, 김하석, '저온형 연료전지의 산소 환원반응을 위한 백금이 코팅된 철 나노 입자의 제조', *한국전기화학학회 (학술대회논문집)*, 연료전지공동심포지움 2002논문집, 135-138 (2002).
9. 박광진, 이창보, 김정현, 백승욱, 배중면, '중저온형 SOFC를 위한 PSCF3737 공기극 물질의 특성 및 최적화에 관한 연구', *한국전기화학학회지*, 10(3), 207-212 (2007).
10. Jiajun Wang, Geping Yin, Yuyan Shao, Sheng Zhang, Zhenbo Wang, and Yunzhi Gao, 'Effect of Carbon Black Support Corrosion on the Durability of Pt/C Catalyst', *J. Power Sources*, 171, 331-339 (2007).
11. J. R. Kim, W. J. Myeong, and S. K. Ihm, 'Characteristics in Oxygen Storage Capacity of Ceria-zirconia Mixed Oxides Prepared by Continuous Hydrothermal Synthesis in Supercritical Water', *Appl. Catal. B: Environ*, 71, 57 (2007).
12. P. Yu, M. Pemberton, and P. Plasse, 'PtCo/C Cathode Catalyst for Improve Durability in PEMFCs', *J. Power Sources*, 144, 11-20 (2005).
13. H. R. Colon-mercado and B. N. Popov, 'Stability of Platinum Based Alloy Cathode Catalysts in PEM fuel cells', *J. Power Sources*, 155, 253 (2006).
14. P. Meyers and R. M. Darling, abstract 1212, The Electrochemical Society Meeting, Abstract 2003-1, Paris, France (2003).
15. R. Borup, M. Inbody, J. Davey, D. Wood, F. Gazon, J. Tafuya, J. Xie, and S. Pacheco, PEM fuel cell durability, DOE hydrogen program, FY, progress report, (2004).