

전사 인쇄에 의한 3D와 다층의 Pt 전극의 CO가스 흡착

정윤서^{1,2} · 최유정¹ · 신정희¹ · 정영훈¹ · 박종후¹ · 윤대호² · 조정호^{1,+}

CO Adsorption on Three-Dimensional and Multilayered Platinum Electrode Prepared through Transfer Printing

Yoon-Seo Jeong^{1,2}, You-Jeong Choi¹, Jeong-Hee Shin¹, Young-Hun Jeong¹,
 Jong-Hoo Paik¹, Dae-Ho Yoon², and Jeong-Ho Cho^{1,+}

Abstract

Three-dimensional (3D) multilayered Pt electrodes were fabricated to develop a porous electrode using a pattern-transfer printing process. The Pt thin films were deposited using a transferred sputtering pattern having a 250 nm line width on the substrate, and the uniform line patterns were efficiently transferred using our proposed method. Temperature-programmed desorption (TPD) analyses were used to evaluate the porosity of the electrodes. It was possible to distinguish between two resolved maxima at 168 and 227 °C, which could be described in terms of desorption reactions on the Pt (111) planes. The results of the TPD analysis of the 3D and multilayered Pt electrodes prepared through transfer printing were compared to those of an electrode fabricated through screen printing using a commercial Pt-carbon paste commonly used as porous electrodes. It was confirmed that the 3D multilayered electrodes exhibited a desorption concentration approximately 100 times higher than that of the Pt-carbon composite electrode, and the desorption concentration increased by approximately 0.02 mg/mol per layer. The 3D multilayered electrode effectively functions as a porous electrode and a catalyst.

Keywords: Porous Electrode, Gas Sensor, Pt, TPD, Pattern Transfer

1. 서 론

대기 오염은 인간의 건강과 안전에 가장 큰 위협 중 하나이다. 가스 위협에 대한 인간의 노출은 장소와 시간에 따라 크게 다르므로 인간에 대해 해로운 가스에 대한 농도를 신속하게 평가해야 한다. 이러한 이유로 인간 건강에 대한 위협을 감소시키기 위해서는 환경에 대한 검사 및 실시간 제어가 중요하다. 또한, 많은 전자기기 내 소자가 소형화와 미세화가 되어 가는 추세에 센서의 미세패턴 형성 기술과 구현에 대한 중요성은 커지고 있는 추세다. 미세패턴 전사 기술이 접목 된 가스 센서, 플레서블 센서, 웨어러블 센서의 연구가 활발하게 진행되고 있다.

전기 화학 센서는 저비용, 저전력 소비, 고감도 및 높은 선택성의 뛰어난 기능과 성능을 제공하므로 중요한 분석 도구이며, 가스에 대한 노출을 빠르게 관찰하는 응용분야에서 매우 중요하다[1-3]. 전기 화학 반응 센서는 센서의 작동 전극에 사용되는 금속 촉매의 활성과 관련 있다. 전기 화학 센서의 경우 일반적으로 두 가지 방법으로 적용이 되며, 전압 측정 방식과 전류 측정 방식이 있다. 전압 측정 방식은 가스 농도의 로그가 출력 전압과 선형 관계를 갖는 Nernst방식을 따르며, 전류 측정 방식 센서에서 감지 전류는 가스 농도에 비례한다[4].

지난 20년 동안 바람직한 나노 구조를 갖는 3D 다공성 전극은 다양한 응용 분야에서 많은 구조 의존 특성을 실현하고 향상시키기 위해 광범위한 관심을 끌었다[5-8]. 3D 다공성 전극은 유연성이나 다양성과 같은 몇 가지 장점을 제공한다. 구조와 디자인 측면에서 공극의 치수 제어를 통해 전극에 흡착된 가스 분자의 크기, 형상 및 선택성을 부여할 수 있다. 구조적 유연성은 가스 선택성의 폭을 넓히는 기능을 부여할 수 있다[9]. 또한 3D 다공성 전극은 전기 촉매 응용에 있어서 유망한 촉매 구조로 사용될 수 있는데, 그 이유는 활성 부위의 접근성과 반응 관련 가스의 수송 특성을 향상시키기 때문이다. [10] Fukuda et al.은 [11] 다공성 Pt 전극이 뛰어난 가스 감지 성능을 가지고 있다고 보고했다. 다공성 Pt 표면의 촉매 특성으로 인해 다공성이 아닌

¹Electronic Materials and Components Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju-si 52851, Republic of Korea

²Department of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon Korea

⁺Corresponding author: goede@kicet.re.kr

(Received: Jun. 29, 2020, Revised: Jul. 10, 2020, Accepted: Jul. 16, 2020)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Pt 표면 감도에 비해 약 100배정도의 높은 수준을 나타낸다. 3D 주기성 나노 구조체의 표면 현상은 많은 첨단 분야의 개발에 근본적인 역할을 해왔다. 단단한 포토 마스크를 사용하는 리소그래피는 기판 상에 규칙적이고 균일한 나노 구조를 제조하는데 널리 사용된다. 그러나 이는 낮은 처리량 및 높은 비용, 기판 및 재료 선택의 제한으로 인해 다양한 응용에서 제약을 받고 있다. 직접적인 패턴 전사는 복잡한 형태라도 쉽게 패턴전사가 가능하고, 제어가 용이하다는 점에서 3D 다공성 전극을 제조하기 위한 중요한 대안 중 하나이다[13]. 직접적인 패턴 전사 기술은 소프트 리소그래피이다. “soft” 라는 용어는 표면에 패턴화 된 릴리프 구조 (relief structures)를 갖는 탄성중합체를 지칭한다. 소프트 리소그래피는 특히 저비용이 요구될 때 평면형, 곡면형, 가용성 및 연성 기판에서 다양한 형태를 갖는 나노 구조를 신속히 구현 가능하게 하는 다른 방식의 접근 방법이다. 나노 패턴 전사는 저렴한 공정 비용으로 쉽고 빠르게 전사가 가능하다는 장점이 있다. 기판의 제약 없이 전사가 가능하여 응용분야가 다양하다는 장점이 있다. [14] Polydimethylsiloxane (PDMS)라는 탄성 중합체 물질로써 사용하여 패턴전사에 효율적으로 사용하고 있으며, 이는 패턴전사라는 목적에 적합하고 독특한 특성을 갖고 있기 때문이다. 또한, PDMS는 계면 자유 에너지가 낮기 때문에 대부분의 폴리머 분자가 표면에 달라붙거나 반응하는 것을 피할 수 있다.

전기 화학 가스 센서 분야에서의 3D 다층 Pt 전극의 다양한 응용을 기대하기 위해서는 작업 전극(working electrode)의 높은 비표면적과 우수한 촉매 효과가 요구된다. 일반적으로 Pt 계 물질은 높은 촉매 활성과 화학적 안정성으로 인해 다른 물질과의 기상 반응을 위한 효율적인 촉매 전극으로 활용되고 있다. 전기 촉매 활성은 금속과 실제 반응 영역 사이의 전기 촉매 상승 효과와 밀접한 관련이 있다[15]. 따라서 가스 흡착에 사용되는 흡착제는 같은 부피 비율에 대해 큰 비표면적을 갖고, 높은 기공율과 적절한 기공 반경을 갖는다[12]. 통상적인 물리 흡착의 경우, 기공 크기가 분자 직경보다 작을 때 다공성 구조체(porous body)의 가스 흡착 성능이 최대화 된다. 가스 흡착의 능력은 압력, 온도 및 흡착 활동에 의해 쉽게 영향을 받는다. 다공성 물질의 특성 분석을 진행할 때 기체 흡착법을 널리 사용한다. 기체 흡착법은 흡착된 기체의 양을 측정하며, 측정된 기체의 양은 총 노출 된 표면과 연관이 있다. 이를 통해 샘플의 비표면적을 측정할 수 있으며, 이는 단위 질량 당 표면적으로 정의할 수 있다.

본 연구에서 직접적인 패턴 전사 기술에 의해 제조된 3D 다층 Pt 전극의 CO가스 흡착을 조사했다.

2. 연구 방법

3D 다층 Pt 전극 제작 공정은 마스터 패턴 제작부터 시작한다. 마스터패턴은 네거티브 포토 레지스트로 Si 웨이퍼를 에칭

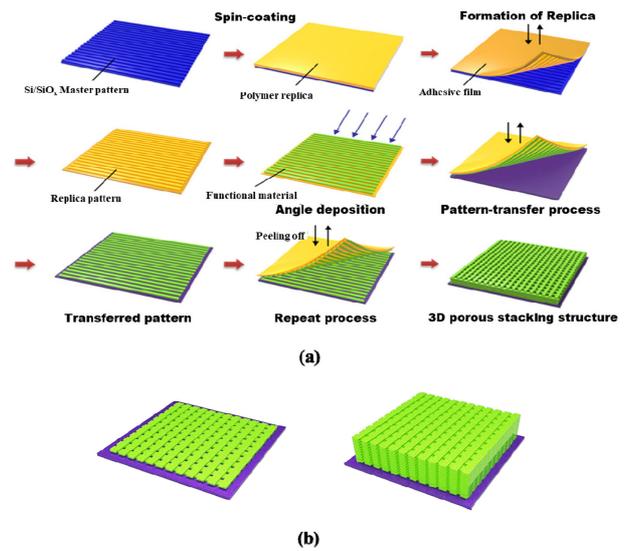


Fig. 1. Schematic illustration of (a) fabrication process flow for porous electrode using pattern transfer method and (b) structure of 3d multilayered porous electrode.

하여 만들었다. 이는 폴리머 제작시 필요한 부분에 대응하는 실리콘 웨이퍼 상에 나노미터 또는 마이크로미터 크기의 상승된 패턴을 제공한다. 250 nm(500 nm pitch) 및 250 nm 깊이의 라인 어레이를 갖는 Si마스터 패턴상의 템플릿은 PMMA(polymethylmethacrylate) 용액을 사용하여 제조했다. 용액은 톨루엔, 아세톤, 헵탄 용액을 일정 부피비로 제조한 후 PMMA를 2 wt% 만큼 개량하여 용해시켰다. 박리는 수동적인 방법을 이용하여 진행하는데, 마스터 패턴과 Kaptone 테이프를 박리했다. Pt증착을 위해 65° 경사가 있는 Zig에 전사된 Kaptone 테이프를 부착한 후 Pt 증착을 위해 스퍼터링을 진행한다.

자체 제작한 Zig에 Kaptone 테이프 부착하는 이유는 마스터 패턴 라인 어레이의 돌출된 부분에 선택적으로 Pt를 증착하기 위함이다. Pt가 증착된 Kaptone 테이프에서 증착된 Pt가 쉽게 분리될 수 있도록 표면에너지를 감소시키는 공정을 진행한다. 아세톤과 톨루엔을 1:1 비율로 섞은 혼합물을 사용하여 70°C에서 7분 동안 Pt 표면을 개질화 시켰다. 전처리 작업으로 PTFE 기판에 Ar 플라즈마 처리를 통해 PTFE 기판의 유기물을 날려주는 작업을 진행한다. 전처리를 마친 PTFE 기판에 표면이 개질화된 Pt가 증착된 Kaptone 테이프를 포개어 준 후 실온(25°C)에서 5 MPa의 압력을 가한 후 PTFE와 Kaptone 테이프를 분리한다. 전사된 필름은 톨루엔 용액으로 세척하여 PMMA 잔류물을 제거했다. FE-SEM(JSM7610F)을 통해 패턴 전사가 잘 진행되었는지 확인하였다. 3D 다층 Pt 구조물을 제조하기 위해 라인 패턴을 90°로 회전시키면서 반복적으로 전사를 진행한다. Fig. 1은 3D 다층 Pt-C 전극을 제작하는 공정도를 나타내는 사진이다.

전극의 다공성을 평가하기 위해 TPD(Temperature-Programmed Desorption) 분석을 사용하였다. CO 가스의 탈착량 및 TPD 분

석법은 Auto Chem II (Micro Meritics, USA)를 사용하여 측정하여 전극의 다공성 및 흡착량을 평하고 고순도 헬륨을 캐리어 가스로 사용하였다 감소한다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2 (a)는 65° Zig에 마스터패턴을 부착한 후 스퍼터링을 진행하여 돌출된 부분에 증착된 Pt 모습을 FE-SEM을 통해 확인한 모습이다. Fig. 2 (b)는 기관 상에 250 nm 라인 폭을 갖는 전사 패턴을 FE-SEM을 이용하여 확인한 모습이며, 균일한 선 폭을 갖는 라인은 본 실험 방법을 통해 패턴이 잘 전사 되었음을 확인할 수 있는 사진이다.

Fig. 3(a)는 3D 다층 Pt 라인의 표면 사진이며, Fig. 3(b)는 3D 다층 Pt의 측면도를 확인한 사진이다. 한 층의 두께가 20 nm로 너무 얇기 때문에 FE-SEM으로 측면의 다공도를 확인하는 것이 다소 어렵지만, 다공도는 표면 현미경 사진을 통해 명확하게 확인 가능하다.

TPD분석을 통해서 온도 변화에 따른 가스의 탈착량을 측정하였으며, 측정된 가스의 양으로부터 전극표면의 흡착이 가능한 활성 사이트(site)의 수, 종류, 강도에 대한 정보를 알 수 있었다. CO 가스는 샘플이 위치한 챔버 내에 일정하게 흐르고, 샘플 표면의 활성 사이트에 흡착되었다. 챔버 속에는 불활성 캐리어 가스인 He과 CO 가스가 일정한 유속으로 흐르지만, 일정 시간 경과 후 샘플에 CO가스가 흡착되기 시작한다. 그 후 특정온도에서 열에너지가 활성화에너지보다 커지면서 흡착제와 흡착가스

인 CO 가스 사이의 결합이 끊어지며 흡착되어있던 가스 분자가 탈착되었다. 샘플에 상이한 활성 사이트가 존재할 경우 다른 온도에서 탈착이 발생하였다. 전극 표면에 흡착되어있던 가스 분자가 탈착되었을 때 가스 비율은 실험 진행 전 주입했던 가스 비율과 차이가 있었다. 그 이유는 전극표면에 흡착되어있던 가스 분자가 탈착되면서 상대적으로 불활성 캐리어 가스 비율이 낮아지고, CO가스의 비율은 높아지기 때문이며, 이때의 가스 농도 변화를 측정하였다. 전극표면에 가스 분자가 접촉하면, 에너지를 최소화하기 위해 표면에서 결합 반응이 촉진되며 흡착이 일어난다. 이때의 결합에너지는 흡착물과 표면 상태에 따라 변한다. 표면 온도가 증가하면서 탈착이 진행되며, 흡착된 가스 분자로 에너지가 전달 되고 이 에너지에 의해 탈착이 일어나게 되고 이때의 온도를 탈착 온도라고 한다. 따라서 TPD 결과로부터 결합 에너지에 대한 정보를 얻을 수 있었다. TPD는 탈착 된 분자의 질량을 관찰하기 때문에 어떤 분자가 표면에 흡착되는지를 보여주며, TPD는 표면에서 상이한 부위를 탈착시키는 분자의 탈착 온도 사이의 차이로부터 동일한 분자의 상이한 흡착 조건을 알 수 있었다. TPD 스펙트럼의 피크 강도로부터 표면에 흡착된 분자의 양을 얻을 수 있었고, 흡착된 가스의 총량은 스펙트럼의 적분에 의해 계산하였다.

전사 인쇄에 의해 제조된 3D 다층 Pt 전극의 TPD 분석 결과를 일반적으로 다공성 전극으로서 사용되는 Pt-C 페이스트를 사용하여 스크린 인쇄에 의해 제조되는 전극의 결과와 비교하였다. Fig. 4 (a) 는 상용Pt-C의 표면을 FE-SEM으로 측정된 것인데, 표면에 불균일한 기공이 분포하는 다공성 구조로 된 전극임을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 전극의 단면을 촬영한 FE-SEM 사진으로, 두께가 45.5 um임을 확인할 수 있다.

Fig. 5 (a)와 (b)는 각각 상용 Pt-C 복합체 전극 및 3D 다층 Pt 전극으로부터 CO가스의 TPD 결과를 보여준다. 측정을 시작한 지 10초 동안은 CO가스와 샘플은 반응하지 않아 검출기의 신호가 변하지 않았다. 온도가 변함에 따라 샘플로부터 CO 가스의 탈착이 진행되어 He 과 CO 의 혼합 가스내의 CO 가스의 비율이 높아지고, 불활성 캐리어 가스 He의 비율이 낮아지며 이로 인해 혼합물의 열전도도가 변화한다. 검출기는 일정한 필라멘트 온도를 유지하기 위해 필요한 전기량의 변화를 기록하며 이 변화를 측정한다. 온도가 지속적으로 증가함에 따라 가스와

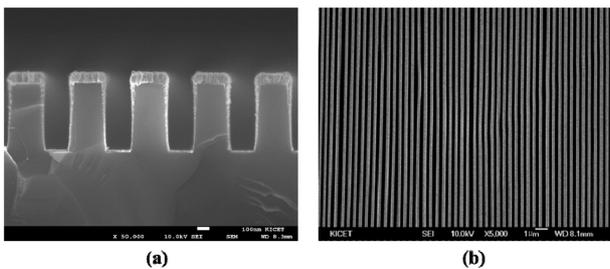


Fig. 2. Scanning electron micrographs. (a) The Pt film deposited on protruding areas of the template by sputtering. (b) The transferred pattern on the substrate.

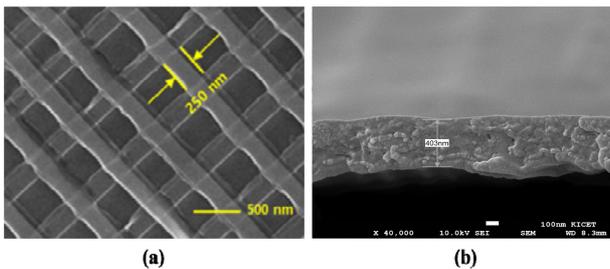


Fig. 3. Scanning electron micrographs of the 3D multilayered Pt lines: (a) surface and (b) side view.

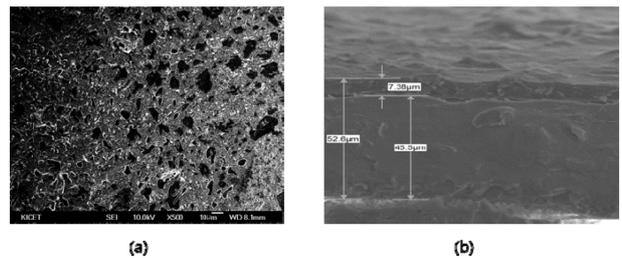


Fig. 4. Scanning electron micrographs of the Pt-C composite electrode: (a) surface and (b) side view.

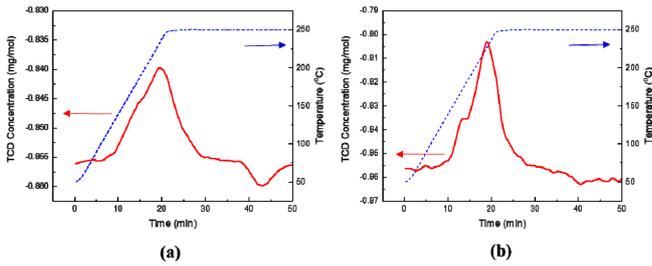


Fig. 5. Comparison of TPD profiles for Pt-C composite electrode (a) and 3D multilayered porous Pt electrode (b).

전극 표면의 상호 작용이 최대값을 기록한 뒤 감소한다. 흡착된 가스의 양에 대한 정보는 각 피크의 면적을 계산하여 얻을 수 있다.

TPD 결과에 따르면, 흡착가스의 탈착은 130°C에서 시작하여 약 250°C에서 완료된다. Fig. 5(a)는 상용 Pt-C 복합체 전극의 결과로 피크의 면적이 상대적으로 넓고 최대값을 명확하게 구별하기 힘들다는 것을 알 수 있는 반면, Fig. 5 (b)에서는 3D 다층 Pt 전극의 결과로 168°C 과 227°C에서 2개의 최대값을 명확하게 구별할 수 있다.

Pt 표면에 대한 CO 가스 탈착 연구를 통해[16-19] 탈착 피크가 하나가 아닌 여러 개의 피크가 나타나는 것을 알 수 있는데, 이 결과는 CO 결합상태가 하나 이상이 존재 할 수 있고, 결합 상태는 결정면뿐만 아니라 표면 결합이 상당히 중요하게 작용하는 것을 의미한다. 가스와 반응하는 Pt 결정면의 중요한 점은 CO 분자의 흡착 및 탈착 특성과 CO 가스의 산화를 위한 촉매 활성에 관여한다는 점이다. CO 가스의 산화의 경우 Pt (111) 면은 (110) 과 (100) 면보다 더 활성적이고, CO분자의 강한 흡착 강도는 Pt (111) 면에서 촉매 활성 개선에 유리하게 활용한다. Fig. 5(b)를 탈착 반응의 관점으로 볼때 최대 탈착 피크인 227°C 은 Pt (111) 면을 통해 설명할 수 있다. 최대 탈착 피크인 227°C 와 비교했을 때 168°C에서의 작은 피크는 CO 가스의 탈착 상태에서 차이가 있다는 것으로 추측된다. 그러나 McCabe et al.는 Pt의 CO의 흡착은 모든 특성면에서 중요한 결정학적 이방성을 나타내며, 이러한 이방성은 현재의 흡착 이나 표면 속도 반응 이론에서 예측할 수 없고, 유사한 전이 금속에서의 CO가스 흡착과의 비교에서도 결정학적 이방성에서 상관 관계를 나타내지 않는 것으로 보고하였다. 그러므로 이 연구 결과를 바탕으로 최대 탈착 피크가 정확하게 어떤 결정면에서 발생한 탈착 인지를 구별하는 것은 어렵다.

탈착 된 가스의 총량과 같은 크기에 따른 전극의 부피를 표 1에 나타내었다. 이는 상용 Pt-C 복합체 전극 과 3D 다층 Pt 전극의 최대 농도일 때의 온도와 탈착량을 비교한 것이다. 탈착 농도는 동일한 크기를 기준으로 상용 Pt-C은 2.5529×10^{-10} 의 부피를 갖지만, 3D 다층 Pt 전극은 8.06×10^{-12} 의 부피를 갖는다. 이는 3D 다층 Pt 전극이 높은 다공질로 이루어져 있음을 의미 하고, 3D 다층 Pt 전극이 상용 Pt-C 에 비해 약 100배 높은 탈착 농도를 나타냈다. 또한, Fig. 6은 적층 수의 함수로서 3D 다

Table 1. The temperature for the maximum TCD concentrations and total amount of the desorbed CO gas.

Electrode	Peak Temperature	Volume	concentration (mg/mol)
Pt-C composite	231°C	2.5529×10^{-10}	0.28282
3D Multi-layered Pt	227°C	8.06×10^{-12}	0.22132

Table 2. The concentration for the maximum TCD layers and total amount of the desorbed CO gas..

Number of layers	Desorption concentration (mg/mol)
1	0.05873
20	0.22132
30	0.51733

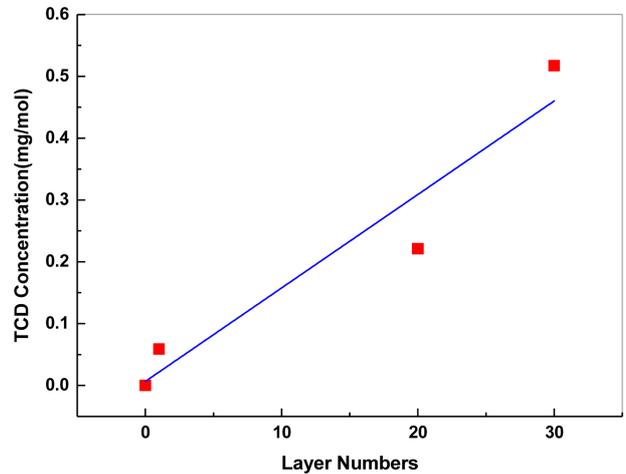


Fig. 6. The TCD concentrations of 3d multilayered Pt electrode over the number of layers.

층 Pt 전극상의 CO가스 탈착량을 나타낸다. layer의 수가 증가 할수록 흡착량은 증가하였고, 농도는 한 층이 증가할수록 0.02 mg/mol 증가하였다. 탈착 농도는 표 2에 열거하였다. 3D 다층 Pt 전극이 상용 Pt-C에 비해 높은 탈착 농도를 나타내는 이유는 3D- 다층 Pt 전극은 상용 Pt-C에 비해 많은 기공으로 이루어진 다공성 전극으로 이루어져 있기 때문이다.

이는 3D 다층 Pt 전극이 다공성 전극 및 촉매로서 매우 효과 적임을 나타낸다.

4. 결 론

패턴 전사 인쇄 공정을 사용하여 다공성 전극을 구현하기 위해 3D 다층 Pt 전극을 제조하였다.

스퍼터를 이용하여 증착한 다공성 Pt 박막을 기판에 250 nm

라인을 갖는 패턴으로 전사하였고, 본 연구를 통해 균일한 라인 패턴이 전사되었음을 확인하였다. 3D 다층 Pt 전극의 TPD 분석 결과로부터 168°C와 227°C에서 2개의 최댓값을 명확하게 확인할 수 있었다. 이는 Pt (111) 면에서의 탈착 반응의 관점에서 설명할 수 있다. TPD 분석 결과를 통해 같은 크기의 전극을 사용할 때 3D 다층 Pt 전극의 부피는 8.06×10^{-12} 이지만, 상용 Pt-C 복합체 전극의 부피는 2.5529×10^{-10} 를 계산 할 수 있었다. 이를 통해 3D 다층 Pt 전극은 많은 다공질로 구성 된 전극이며, 상용 Pt-C 복합체 전극에 비해 약 100배 높은 탈착 농도를 나타내는 것을 확인하였다. 탈착 농도는 한 layer가 증가할수록 약 0.02 mg/mol 증가하였다. 본 연구 결과를 통해 3D 다층 Pt 전극은 다공성 전극 및 촉매로서 매우 효과적임을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 산업핵심기술개발[10069076, 다공성 전극 및 고전도 전해질을 사용한 측정 전기 통신 기술]의 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] H. Wan, H. Yin, L. Lin, X. Zeng, and A.J. Mason, "Miniaturized planar room temperature ionic liquid electrochemical gas sensor for rapid multiple gas pollutants monitoring", *Sens. Actuators B*, Vol. 255, pp. 638-646, 2018
- [2] E.M. Hetrick and M.H. Schoenfish, "Analytical chemistry of nitric oxide", *Annu. Rev. Anal. Chem.* Vol. 2, pp. 4409-433, 2009.
- [3] Z. Wang, P. Lin, G.A. Baker, J. Stetter and X. Zeng, "Ionic liquids as electrolytes for the development of a robust amperometric oxygen sensor", *Anal. Chem.* pp.7066-7073, 2011.
- [4] K.I. Tsceng and M.C. Yang, "Platinum electrodes modified by tin for electrochemical CO Sensors", *J. Electrochem.* Vol 150, No. 7, pp. H156-H160, 2003.
- [5] Z. Yin, Z. Sun, J. Wu, R. Liu, S. Zhang, Y. Qian, and Y. Min, "Facile synthesis of hexagonal single-crystalline ZnCo₂O₄ nanosheet arrays assembled by mesoporous nanosheets as electrodes for high-performance electrochemical capacitors and gas sensors", *Appl. Sci. Surf.* Vol 457, pp. 1103-1109, 2018.
- [6] H.K. Maleh, A. Bananezhad, M.R. Ganjali, P. Norouzi, and A. Sadmia, "Surface amplification of pencil graphite electrode with polypyrrole and reduced graphene oxide for fabrication of a guanine/adenine DNA based electrochemical biosensors for determination of didanosine anticancer drug", *Appl. Sci. Surf.*, Vol 441, pp. 55-60, 2018.
- [7] M. Bijad, H.K. Maleh, M. Farsi, and S.A. Shahidi, "An electrochemical-amplified-platform based on the nanostructure voltammetric sensor for the determination of carmoisine in the presence of tartrazine in dried fruit and soft drink samples", *J. Food Meas. Charact.* Vol. 12, No. 41, pp. 634-640, 2018.
- [8] S. Cheraghi, M.A. Taher, and H.K. Maleh, "A sensitive amplified sensor based on improved carbon paste electrode with 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate and ZnO/CNTs nanocomposite for differential pulse voltammetric analysis of raloxifene", *Appl. Sci. Surf.*, Vol. 420, pp. 882-885, 2017.
- [9] D.J. Wales, J. Grand, V.P. Ting, R.D. Burke, K.J. Edler, C.R. Bowen, S. Mintova, and A.D. Burrows, "Gas sensing using porous materials for automotive applications", *Chem. Soc.* Vol. 44, pp. 4290-4321, 2015.
- [10] J. Lai, A. Nsabimana, R. Luque, and G. Xu, "3D porous carbonaceous electrodes for electrocatalytic applications", *Joule*, Vol. 2, No.1, pp. 76-93, 2018.
- [11] H. Fukuda, K. Kasama, and S. Nomura, "Highly sensitive MISFET sensors with porous Pt-SnO₂ gate electrode for CO gas sensing applications", *Sens. Actuators B*, Vol. 64, No.1-3, pp. 163-168, 2000.
- [12] H. Qian, W. Lu, X. Wei, W. Chen, and J. Deng, "H₂S and SO₂ adsorption on Pt-MoS₂ adsorbent for partial discharge elimination: A DFT study", *Results Phys.* Vol 12, pp. 107-112, 2019.
- [13] W. Chen, J. Luo, L. Meng, J. Li, J. Xiang, J. Li, W. Wang, D. Chen, T. Ye, and C. Zhao, "Atomic layer deposition assisted pattern transfer technology for ultra-thin block copolymer films", *Thin Solid Films* Vol. 613, No. 31, pp. 32-37, 2016.
- [14] D. Qin, Y. Xia, and G.M. Whitesides, "Soft lithography for micro- and nanoscale patterning", *Nat. Protoc.*, Vol 5, No.3, pp.491-502, 2010.
- [15] L. Zu, J. He, X. Liu, L. Zhang, and K. Zhou, "Effect of pore orientation on the catalytic performance of porous NiMo electrode for hydrogen evolution in alkaline solutions", *Int. J. Hydrogen Energy*. Vol.44, No.10, pp. 4650-4655, 2019.
- [16] K. Foger, and J. R. Anderson, "Temperature programmed desorption of carbon monoxide adsorbed on supported platinum catalysts", *Appl. Sci. Surf.*, Vol. 2, No.3, pp. 335-351, 1979.
- [17] W. L. Winterbottom, "Application of thermal desorption methods in studies of catalysis - I. Chemisorption of carbon monoxide on platinum", *Sci. Surf.*, Vol. 37, No.1, pp. 195-201, 1973.
- [18] S. Dey, and G. C. Dhal, "Property and structure of various platinum catalysts for lowtemperature carbon monoxide oxidations", *Mater. Today*, Vol. 16, pp. 100228(1)-100228(24), 2020.
- [19] McCabe, R. W., and L. D. Schmidt. "Binding states of CO on single crystal planes of Pt." *Sci. Surf.*, Vol. 66, No. 1, pp. 101-124, 1977.