

인산형 연료전지용 백금담지 카본전극에서의 백금입자가 산소환원반응에 미치는 영향

황정태 · 정종식 · 최준수* · 성준용* · 김화용** · 윤인섭**

포항공과대학 화학공학과

*(주)호남정유 기술연구소

**서울대학교 화학공학과

(1991년 5월 20일 접수, 1991년 10월 1일 채택)

Influence of Platinum Particle Size of Carbon-Supported Electrode on the Electroreduction of Oxygen in Phosphoric Acid Fuel Cell

Jung Tae Hwang, Jong Shik Chung, Jun Su Choi*, Jun Yong Sung*,

Hwayong Kim** and En Sup Yoon**

Dept. of Chemical Engineering, POSTECH

*Honam Oil Refinery Co., LTD.

**Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University

(Received 20 May 1991; accepted 1 October 1991)

요 약

합침법 및 colloidal법을 사용하여 카본 블랙 담체에 평균입자크기가 0.8에서 1.8 nm의 백금입자를 담지시켰다. 백금의 입자크기와 결정간 간격을 변화시키기 위해, 카본의 표면적을 변화시키고 제조된 백금/카본 촉매를 800°C, 헬륨분위기에서 처리하였다. 이들 촉매를 Teflon과 섞어 전극으로 만든 뒤 190°C, 100% 인산에서 산소환원반응에 대한 실험을 하였다. 촉매활성은 백금입자크기에 큰 영향을 받아서, 질량활성은 약 3 nm에서 최대를 보이고 비활성은 입자크기가 증가함에 따라 증가하였다. 결정간 간격이 활성에 미치는 효과는 주로 백금입자크기에 의한 영향이었다. 전극성능은 0.7 V/RHE에서 단위 전극면적당 약 270 mA의 산소환원전류를 얻을 수 있었다.

Abstract—Platinum particles with mean particle size from 0.8 to 1.8 nm were loaded on carbon black supports by either impregnation or colloidal method. In order to change particle size and intercrystallite distance of platinum, the surface area of carbon was varied and the prepared Pt/carbon catalysts were treated at 800°C in helium atmosphere. An half-cell test was conducted with Teflon-bonded Pt/C electrodes in order to investigate the oxygen reduction current density in 100% H₃PO₄ at 190°C. Catalytic activity was strongly dependent on the platinum particle size; the maximum in mass activity was observed at about 3 nm and the specific activity increased with increase in particle size. The effect of intercrystallite distance on the activity was mainly contributed from the effect of platinum particle size. It was possible to obtain the oxygen reduction current density of 270 mA per cm² electrode at cathode potential of 0.7 V/RHE.

1. 서 론

인산형 연료전지에서 산소환원 촉매로 사용되고 있는 백금의 이용율을 높이기 위해서는 고표면적의 카본에 백금을 작은 입자로 분산시켜야 한다. 그렇지만 백금 입자의 크기가 3 nm 이하가 되면 단위 중량당 활성(질량활성)이 증가하지 않고 오히려 감소한다고 알려져 있다 [1-3]. Kinoshita[1]는 입자크기가 약 3.5 nm에서 백금 입자의 (100)과 (111) 결정면이 최대분율을 보여 인산 및 황산 전해질에서 산소환원반응은 구조민감반응(structure-sensitive reaction; demanding reaction)이라고 하였다. 또한 Boudart[2]는 0.5 M 황산에서 산소환원 반응을 조사한 결과, 산소환원의 구조민감성에 대한 원인이 표면 산소종의 흡착제거와 관련이 있다고 하였다. 반면에 Watanabe[4]는 100% 인산 및 1.5 M 황산 전해질에서 소위 입자크기효과가 나타나는 이유를 작은 백금입자들이 너무 가까이 인접해 있어 필요한 반응물을 확보하기 위한 영역을 서로 침해하기 때문이라고 보았다. 그는 고표면적의 카본을 담체로 하여 백금입자 사이의 거리를 20 nm 이상으로 했을 때 백금입자크기가 1.3 nm에서도 질량활성은 감소하지 않고 3 nm의 것보다 약 2.5배 높은 활성을 보인다고 하였다. 한편 백금 표면적당 활성(비활성)은 Kinoshita[1](인산 및 황산), Boudart[2](0.5 M 황산), Ross[3](98% 인산)에 의하면 입자크기가 증가함에 따라 증가하고 Watanabe[4](100% 인산 및 1.5 M 황산), Bett[5](1 M 황산)는 입자크기와 무관하다고 하였다. 이와는 달리 Bregoli[6](99% 인산)와 Ricci[7](98% 인산)는 질량활성은 입자크기가 감소함에 따라 증가하며 비활성은 입자크기가 감소함에 따라 감소한다고 하였다. 이렇게 백금입자 위에서의 산소환원반응은 각각의 실험조건이 다를 뿐 아니라 여러 가지 주장이 상반되고 있다.

본 연구는 먼저 최적 PTFE함량과 최적 반응온도를 결정하고, 아직 논란의 대상이 되고 있는 산소환원에 대한 백금입자크기의 영향을 조사하였다. 카본 표면적 208-380 m²/g, 백금입자크기 0.8-4.9 nm의 촉매를 제조하여 백금입자크기와 단위 중량당 활성, 백금 표면적당 활성 그리고 백금입자 사이의 거리와의 관계를 조사하여 보았다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

먼저 최적 PTFE함량을 알아보기 위한 실험과 온도의 영향을 알아보는 실험에 사용된 촉매는 시판용 Johnson Matthey 10% Pt/C(이하 JM 촉매)였으며, 이 이후 실험

에 사용된 촉매는 다음과 같이 제조하였다.

담체로 사용된 카본은 Cabot제품 Vulcan XC-72R이었으며 처리하지 않은 것(약어로 NT), 열처리(HT), 열 및 질산처리(HN)한 것을 사용하였다. 열처리는 500°C 공기분위기에서 11시간 태워 질량감소가 70wt%되게 하였고, 이를 끓는 질산(10%)에 하루동안 담근 뒤 여과하여 증류수로 여러번 씻어 내고 오븐에서 건조시켜 열 및 질산처리된 카본을 제조하였다. 이렇게 처리된 여러 종류의 카본에 함침법(IW) 또는 colloidal법(CL) [6]으로 촉매를 담지시켰다. 함침법에 의해 제조된 촉매의 백금담지량은 3.5, 6.5, 11.3, 15.4%였으며 colloidal법에 의한 것은 8.2%였다. Colloidal법에서 사용된 환원제는 sodium dithionite(Na₂S₂O₄, Aldrich Co., 98%)였다. 함침법으로 제조된 촉매는 400°C, 수소분위기에서 2시간 동안 환원시켰다.

백금입자의 크기를 증가시키기 위해 800°C, 헬륨 분위기에서 2시간 동안 처리(S1)하거나 3시간 동안 처리(S2)하였다. 이렇게 하여 총 15종의 카본표면적 및 백금입자크기가 다른 촉매를 제조하였다.

2-2. 전극제조

백금이 담지된 카본 촉매를 isopropyl alcohol 수용액에 분산시킨 뒤 PTFE emulsion(Teflon 30J, Mitsui Fluorochemical Co.)를 40wt%(dry basis) 넣어 고형화시킨 후 롤링하여 약 0.1 mm 두께의 촉매층을 제조하였다. PTFE로 미리 발수처리된 carbon paper(Kureha Co., 0.4 mm 두께)에 촉매층을 pressing하여 340°C, 헬륨 분위기에서 30분간 소성시켜 전극을 완성하였다.

2-3. 전해액 처리

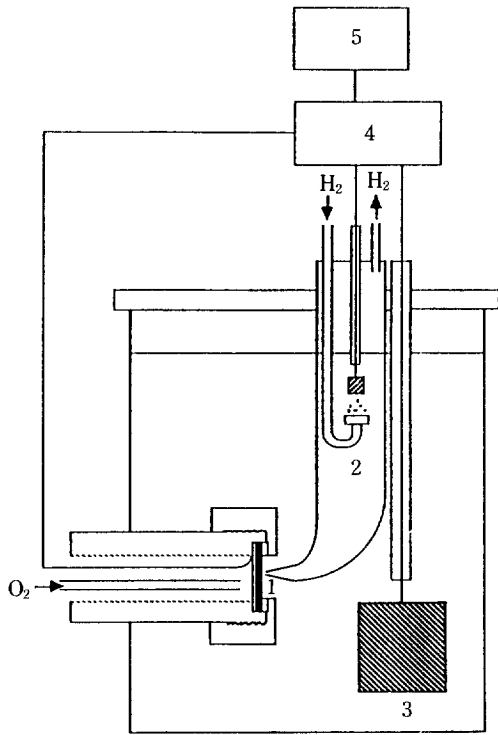
85% H₃PO₄(Junsei Co.)에 30% H₂O₂(Junsei Co.)를 부피비로 8:2로 섞은 뒤 8시간 이상 170°C로 가열하여 100% H₃PO₄를 제조하였다. 밀도를 측정하여 100% H₃PO₄임을 확인하였다.

2-4. 실험장치 및 방법

전극 성능을 측정하기 위한 실험장치는 Fig. 1과 같으며 기준전극은 100% 인산용액에서 가역수소전극(reversible hydrogen electrode; RHE)을 사용했다. 상대전극은 백금망(#100, Aldrich Co.)을 사용했으며 작동전극으로 들어오는 산소의 유량은 300 cc/min이었으며 각 전압에 대한 전류값을 potentiostat(Taccussel PJT 24-1)로 측정했다.

2-5. 분석

카본에 담지된 백금입자의 크기를 측정하기 위하여



1. Working electrode, 2. Reference electrode(RHE),
3. Counter electrode(Pt mesh), 4. Potentionstat/
Galvanostat, 5. X-Y recorder

Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical half cell.

Transmission Electron Microscopy(JEOL, JEM 200CX)를 이용하여 백금입자의 크기를 알아내었다. 카본표면적은 Micromeritics사의 Accusorb 2100E를 이용하여 액체 질소온도에서 질소의 흡착등온선을 얻고 BET식에 적용하여 계산하였다. 백금의 담지량 및 전극에 포함된 백금의 정확한 함량을 조사하기 위해 원소분석(Atomic Absorption Spectroscopy)을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 제조된 촉매의 백금입자크기

카본을 공기중에서 태우면 카본의 기공부피와 표면적이 증가한다고 알려져 있다[9]. Table 1에서 보는 바와 같이 70 wt% 질량감소가 생긴 카본의 표면적은 미처리 카본보다 약 50%의 표면적 증가를 보이고 있다. 그러나 열처리된 카본을 다시 질산처리하게 되면 표면적이 감소하게 되는데 이는 열처리시 생긴 기공이 산에 의한 산화 등으로 파괴되었기 때문으로 보인다.

Table 1에 의하면 11.3 HT-IW계의 촉매가 3.8, 6.5

Table 1. Pt particle size and carbon surface area of the prepared catalysts

Catalysts	Carbon treatments	Carbon surface areas (m ² /g CB)	Pt particle sizes (nm)
3.8NT-IW	not treated	250	0.8
3.8NT-IW-S1			3.4
3.8NT-IW-S2			4.7
6.5NT-IW	not treated	250	1.0
6.5NT-IW-S1			2.9
6.5NT-IW-S2			4.3
8.2HT-CL	500°C, air	380	1.8
8.2HT-CL-S1	(70% loss)		3.5
8.2HT-CL-S2			4.5
11.3HT-IW	500°C, air	380	1.2
11.3HT-IW-S1	(70% loss)		3.1
11.3HT-IW-S2			3.7
15.4HN-IW	500°C, air	208	1.4
15.4HN-IW-S1	(70% loss) &		3.9
15.4HN-IW-S2	boiled HNO ₃		4.9

NT-IW계에 비해 높은 담지량에도 불구하고 소결후에도 입자크기가 상대적으로 크게 증가하지 않음을 알 수 있다. 이것은 백금의 분산도는 카본을 태운 정도에 비례하여 증가한다는 사실과 일치하며[9, 10] 이에 대한 원인은 첫째, 카본 표면의 heterogeneity가 증가하여 백금의 이동을 막는 에너지 장벽이 증가하기 때문이거나 [9] 둘째, 카본의 표면적이 증가하여 담체의 단위 면적당 표면 백금원자수가 카본이 탄 정도에 관계없이 일정하기 때문인 것으로 알려져 있다[10]. 또한 Burguete 등[11]은 분산도와 소결저항은 담체의 표면산소기의 개수와 비례한다고 하였다. 그러나 colloidal법에 의해 제조된 8.2 HT-CL계 촉매의 경우, 같은 담체로 제조된 11.3 HT-IW계 촉매에 비해 백금입자크기가 더 크고 소결에 대한 저항도 약하게 나타났다.

담지량의 차이나 제조방법에 크게 관계없이 제조된 백금/카본 촉매들의 초기 입자크기는 모두 2 nm 이하였다. 입자크기를 증가시키기 위한 방법은 Ross[3]처럼 고온의 기상에서 열처리하거나 Bushanan[12]처럼 180 °C, 100% 인산에서 소결시키는 방법이 사용되고 있다. 본 실험에서는 고온의 기상에서 열처리하는 방법을 사용했는데 800°C에서 소결시간을 달리하여 입자가 큰 촉매를 제조하였다. 이 때 백금의 입자크기는 2.9-4.9 nm였다.

백금/카본 촉매를 800°C, 헬륨 분위기에서 소성시켰을 때 카본 표면적의 변화 유무를 알아보기 위해 촉매가 담지되지 않은 카본을 같은 조건에서 처리하여 표면적을

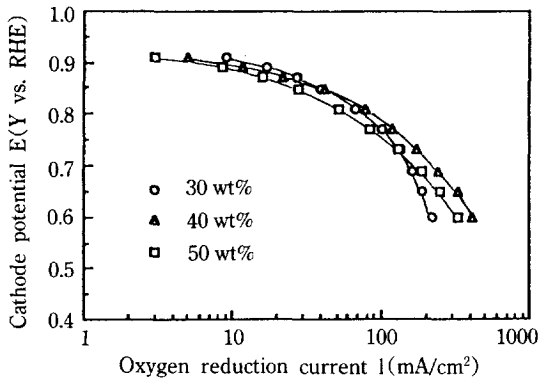


Fig. 2. Cathode performance curves with PTFE content of electrode from prepared JM catalyst in 190°C, 100% H_3PO_4 .

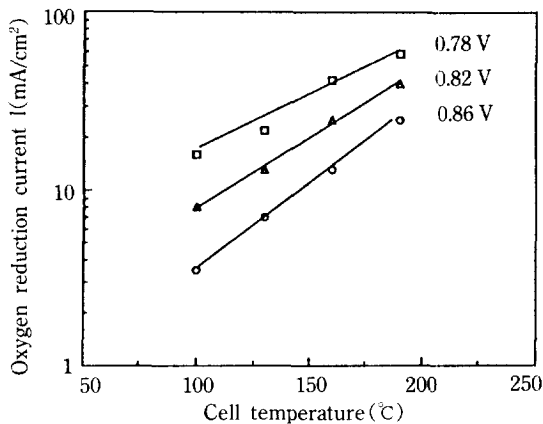


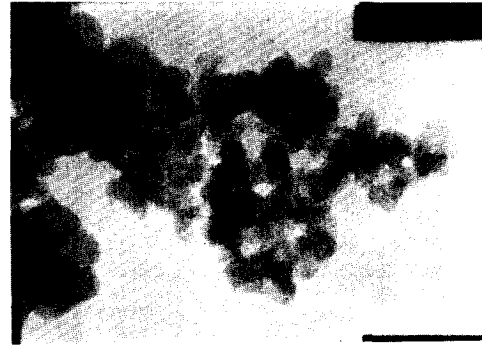
Fig. 3. Temperature dependence of cathode performance for JM catalyst containing 40% PTFE in 100% H_3PO_4 .

측정하여 보았다. 이 때 표면적이 $240 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 미처리 카본과 거의 유사하여 800°C , 헬륨 분위기에서 촉매를 열처리했을 때 표면적의 변화가 없음을 알 수 있었다.

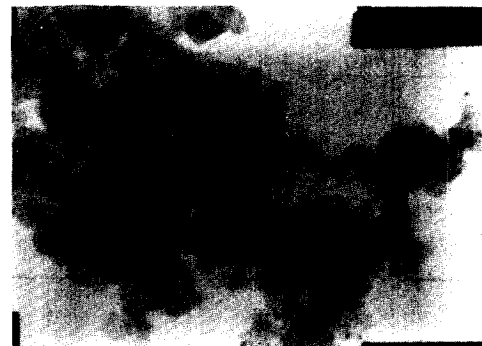
또한 수소흡착실험으로 수소흡착량에 의한 표면적을 계산한 결과, 열처리하지 않은 11.3 HT-IW나 800°C 에서 열처리된 11.3 HT-IW-S2촉매 둘다 TEM에 의해 계산된 표면적보다 절반 가량 작았다. 이로부터 카본담체 위의 백금입자는 반구형으로 추측되며 800°C 에서 열처리로 인한 촉매오염은 거의 없다고 생각되었다.

3-2. PTFE 함량에 따른 전극성능 변화

산소환원반응에 대한 백금입자크기의 영향을 알아보기 전에 전극제조 최적조건을 알아보기 위해 JM촉매 (입자크기 2.2 nm)를 사용하여 전극성능에 큰 영향을



(a) 3.8NT-IW



(b) 3.8NT-IW-S1



(3) 3.8NT-IW-S2

Fig. 4. TEM photographs of 3.8NT-IW series catalysts($\times 200,000$).

미치는 인자중의 하나인 촉매층에서의 PTFE 함량과 실험온도에 대한 실험을 하였다.

PTFE 함량이 너무 적으면 전극이 flooding되기 때문에 산소가 용해되어 촉매까지 도달하는데 확산저항이 크게 걸린다. 반면 함량이 너무 많으면 산이 흡수되지 않아 전극반응이 일어나지 않는다. Fig. 2는 190°C , 100% 인산을 전해액으로 사용했을 때 촉매층에서의 PTFE

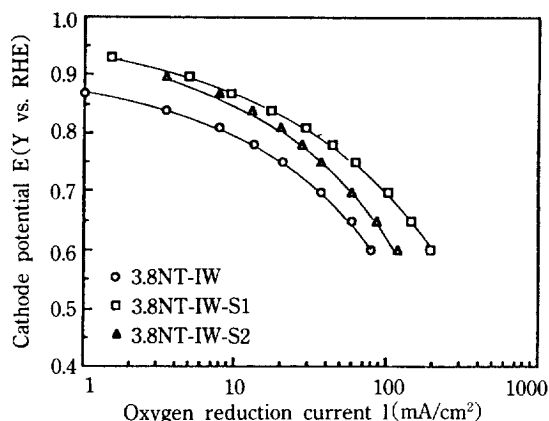


Fig. 5. Sintering effect for the performance of the electrode prepared from 3.8NT-IW series catalysts.

함량에 따른 성능곡선을 나타낸 것이다. 고전위 활성은 30 w/o PTFE일 때 최대치를 보이지만 0.7 V이하의 저전위에서 IR loss가 많이 생김을 알 수 있다. 또한 장시간 전극성능시험후 30 w/o PTFE전극은 flooding되었기 때문에 이후 전극을 제조함에 있어 모두 40 w/o의 PTFE를 사용하였다.

3-3. 온도변화에 따른 성능 변화

JM 촉매와 40 w/o PTFE를 포함하는 전극의 성능에 대한 온도의 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 인산의 비전도도는 온도에 따라 크게 변하여 100%농도일 때, 25°C 비전도도의 증가로 인해 저항이 적게 걸리고 반응활성이 좋아져서 Fig. 3에서 보듯 190°C까지는 온도가 올라갈수록 전극성능이 증가하게 된다. 인산의 온도가 190°C 이상 되면 산의 증발이 생겨 이는 적합한 반응조건이 아니었다. Fig. 3의 관계를 다시 Arrhenius plot하여 계산된 산소환원반응에 대한 겉보기 활성화 에너지는 평형전위 근처에서 약 62 KJ/mol이었다[14].

3-4. 산소환원반응에 대한 입자크기의 영향

Fig. 4는 미처리 카본에 백금의 담지량을 3.8%로 했을 때, 이들 촉매의 TEM 사진이다. 사진에서 (a) 촉매의 경우는 400°C에서 환원만 시킨 것인데 평균입자크기가 약 0.8 nm였고 800°C에서 두 시간 동안 소결시킨 (b) 촉매의 경우 약 3.4 nm였으며 세 시간 짜리 (c) 촉매는 약 4.7 nm였다. 이들 촉매를 전극으로 제조한 후 성능 테스트한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 입자크기가 약 3.4 nm의 촉매, 즉 3.8 NT-IW-S1 경우의 성능이 가장 좋았다. 하지만 약 0.7 V 이하의 저전압부터는 전극 제조 방법에 따라 성능의 변화가 매우 심해 고전위 활성이

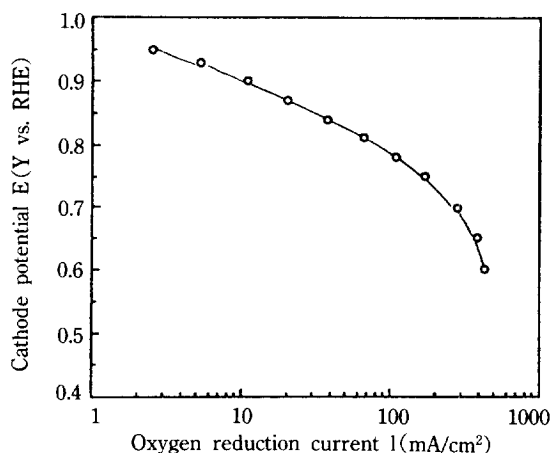


Fig. 6. Cathode performance curve of the electrode prepared from 11.3HT-IW-S1 catalyst(0.66 mg Pt/cm²).

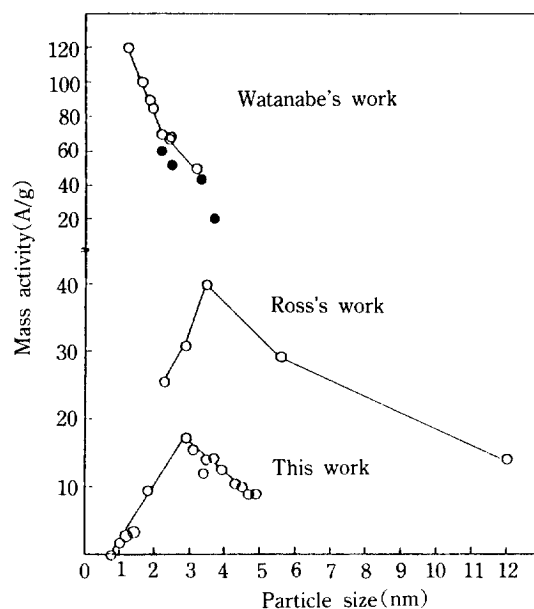


Fig. 7. Variation of the mass activity of platinum for oxygen reduction with particle size of the platinum.

높다고 해서 반드시 저전위 활성이 높지는 않았다. Fig. 6은 11.3 HT-IW-S2 촉매로부터 제조된 전극의 성능 곡선인데 단위 면적당 백금 함량은 0.66 mg이었다. 이 때, Tafel slope는 약 120 mV/decade였고 0.7 V(vs. RHE)에서 전류 밀도는 270 mA/cm²이었다.

백금입자크기가 산소환원활성에 미치는 영향을 구체적으로 알아보기 위해서는 전극의 구조가 활성에 큰 영향을 미치지 않는 구간, 즉 0.9 V(vs. RHE)에서의

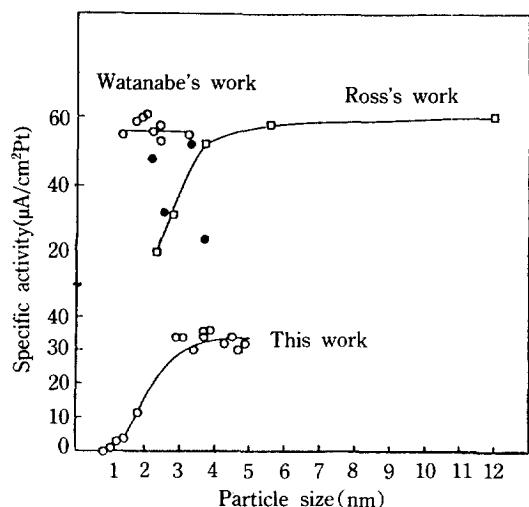


Fig. 8. Specific activity of dispersed platinum crystallites for oxygen reduction as a function of particle size of platinum.

결과를 이용해야 한다. 이 때 질량활성(mass activity)의 정의는 다음과 같다.

$$\text{mass activity (A/gPt)} = \frac{\text{current density (mA/cm}^2 \text{ electrode) at 0.9 V}}{\text{Pt amount (mg/cm}^2 \text{ electrode)}} \quad (1)$$

질량활성과 백금입자크기와의 관계는 Fig. 7과 같았다. Ross[3], Watanabe[4]의 논문에서 나타난 데이터를 재정리하여 본 실험결과와 함께 나타내었다. Watanabe의 결과는 입자크기가 3 nm 이하에서도 질량활성이 감소하지 않고 급격히 증가했으며 그림에서 색칠된 촉매의 경우 다른 것보다 활성이 낮게 나타났는데, 이는 소위 결정간 간격이 20 nm보다 작기 때문이라 하였다. 본 실험결과는 Ross의 것과 유사하게 약 3 nm에서 최대 활성을 보였다. Ross는 백금입자크기와 질량활성과의 plot을 외삽하여 약 1 nm 근처에서 활성은 0으로 된다고 하였다. 즉, 원자만큼이나 잘게 분산된 백금은 활성이 거의 0에 가깝다고 하였다. 본 실험에서도 입자크기가 1 nm 이하인 3.8 NT-IW 촉매의 경우 활성이 0으로 나타났다.

백금입자를 구형으로 가정했을 때 백금입자크기와 표면적과의 관계는 다음과 같다.

$$S_M = \frac{6 \times 10^3}{2d\sigma} \quad (\text{m}^2/\text{gPt}) \quad (2)$$

여기서 σ 는 백금의 밀도로 21.45(g/cm³), d 는 백금 입자의 크기(nm)이며 S_M 은 백금의 표면적(m²/g Pt)

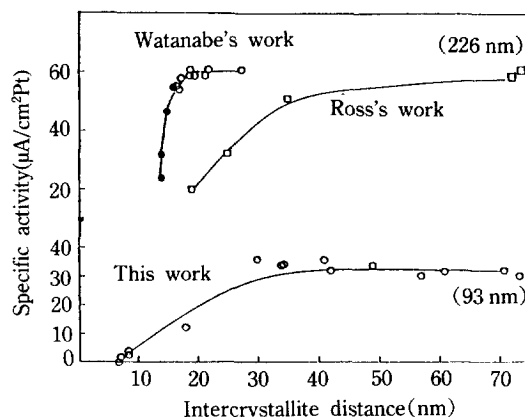


Fig. 9. Specific activity as a function of intercrystallite distance.

이다. 또한 비활성은 다음식으로 계산된다.

$$\text{specific activity } (\mu\text{A/cm}^2\text{Pt}) = \frac{\text{mass activity (A/g Pt)} \times 100}{\text{surface area of Pt (m}^2/\text{g Pt)}} \quad (3)$$

TEM에 의한 백금입자크기를 식 (2)에 대입하여 S_M 을 구한 뒤 질량활성을 백금표면적 S_M 으로 나누면 비활성이 된다. Fig. 8에 비활성과 백금입자크기와의 관계를 나타내었다. 앞의 것과 마찬가지로 타실험과의 관계도 나타내었다. Watanabe 결과는 입자크기와 비활성이 무관하게 나타났고, Ross의 경우 입자크기가 약 4 nm까지는 비활성이 급격히 증가하다가 이후 완만해짐을 알 수 있었다. 본 실험결과 또한 Ross의 것과 일치했다.

Watanabe가 주장하는 소위 결정간 거리 효과를 알아보기 위해 그가 유도한 아래식으로 결정간 거리 X 를 계산하였다.

$$X = \sqrt{\pi \sigma d^3 S_M (100 - y) / 3\sqrt{3} y} \quad (\text{nm}) \quad (4)$$

여기서 S_M 는 카본의 표면적(nm²/g)이며 y 는 카본에 담지된 백금의 담지량(wt%)이다. Fig. 9는 결정간 간격과 비활성과의 관계를 나타낸 것으로 본 실험결과나 Ross 결과 모두 결정간 간격이 20 nm 이하에서 비활성이 급격히 떨어지는 모습을 보이지 않는다. 식 (4)에서 보듯 결정간 간격은 입자크기에 따라 가장 크게 변하여 백금입자크기가 1 nm 전후가 되면(담지량이 10%일 때) 표면적이 4000 m²/g 이상되는 담체를 사용해야만 결정간 간격이 20 nm가 넘게 된다. 이렇게 입자가 작은 경우는 결정간 간격효과와 입자크기 효과가 구별되지 않는다. Fig. 8과 9에서 1 nm 근처에서의 비활성이 매우 낮은 이유가 입자크기 효과때문인지 결정간 간격 효과

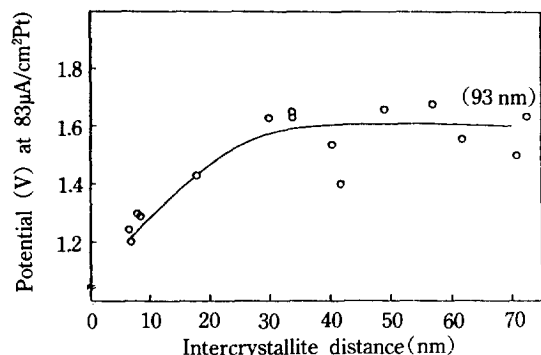


Fig. 10. The relation between potential at $83 \mu\text{A}/\text{cm}^2\text{Pt}$ and intercrystallite distance.

때문인지는 분명하지 않다.

백금입자들사이의 간격이 20 nm이하가 되면 반응물(산소)을 확보하기 위해 입자들의 영역을 침해하여 결정간 간격효과가 생기게 되는데 산소의 소모량이 적을 때보다 많을 때 즉, 전류밀도가 높을 때 그 효과가 더 커져야 한다. Fig. 10에 전류밀도가 비교적 높은 $83 \mu\text{A}/\text{cm}^2\text{Pt}$ 에서의 상대전압세기를 결정간 간격과 상관하여 도시하였다. Fig. 10의 결과가 Fig. 9의 결과와 같이 30 nm에서 완만하게 감소하는 것으로 보아 전류밀도의 고저에 따른 결정간 간격의 변화효과가 나타나지 않았다. 따라서 산소환원반응 활성은 결정간 간격효과보다 입자크기에 의한 영향이 지배적인 것으로 보여진다.

4. 결 론

인산형 연료 전지 전극 개발에 관한 연구중 인산에서 산소환원반응에 대한 백금입자크기의 영향에 관한 실험으로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 카본 담체에 백금을 3.8에서 15.4 wt%까지 초기 함침법으로 담지시켰을 때 백금입자의 크기는 0.8에서 1.4 nm로 매우 잘 분산되었다.

(2) 이들 촉매를 800°C 고온에서 열처리했을 때 그 입자의 크기는 2.9-4.9 nm로 증가하였다.

(3) 산소환원에 대한 질량활성은 백금입자크기가 약 3 nm에서 최대를 보였으며 비활성은 입자크기 3 nm까지는 입자크기가 증가함에 따라 증가하였다.

(4) 소위 결정간 간격효과는 나타나지 않았으며 이것은 입자크기의 영향에서 오는 것으로 여겨졌다.

(5) 백금의 담지량을 11.3%로 하고 단위 면적당 백금의 함량을 0.66 mg으로 했을 때 0.7 V에서 산소환원

반응 전류는 $270 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 이었다.

감 사

본 연구는 동력자원부의 연구비 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

- d : particle size of platinum [nm]
- S_c : specific surface area of carbon black [nm^2/g]
- S_M : specific surface area of platinum [m^2/g]
- y : platinum loading on the carbon black [wt%]
- σ : density of platinum particles [g/cm^3]

REFERENCES

1. Kinoshita, K.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**(3), 845(1990).
2. Peuckert, M., Yoneda, T., Dalla Betta, R. A. and Boudart, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(5), 944(1986).
3. Sattler, M. L. and Ross, P. N.: *Ultramicroscopy*, **20**, 21(1986).
4. Watanabe, M., Sei, H. and Stonehart, P.: *J. Electroanal. Chem.*, **261**, 375(1989).
5. Bett, J., Lundquist, J., Washington, E. and Stonehart, P.: *Electrochim. Acta*, **18**, 343(1973).
6. Bregoli, L. J.: *Electrochim. Acta*, **23**, 489(1978).
7. Passalacqua, E., Pino, L., Vivaldi, M., Giordano, N., Scagliotti, M. and Ricci, N.: 1990 Fuel Cell Seminar, Program and Abstracts, Arizona, November, 1990.
8. Jalan, V. M. and Bushnell, C. L.: U. S. Patent, 4,136, 059(1979).
9. Ehrburger, P. and Walker, Jr., P. L.: *J. Cat.*, **55**, 63 (1975).
10. Solano, L. A., Reinooso, R. F., Martinez, S. C., Mahajan, O. P. and Walker, P. L., Jr.: *Carbon*, **20**, 177 (1982).
11. Burguete, P. F., Solano, L. C., Reinooso, R. F. and Martinez, S. C.: *J. Cat.*, **115**, 98(1989).
12. Buchanan, J. S., Keck, L. and Lee, J.: Proceeding of the 1st international Fuel Cell Workshop, Tokyo, Japan, September, 1989.
13. Chin, D-T. and Chang, H. H.: *J. App. Electrochem.*, **19**, 95(1989).
14. Maoka, T.: *Electrochim. Acta*, **33**(3), 371(1988).