

직접 개미산 연료전지용 연료극 촉매의 특성 연구

유재근 · 이효송 · 김기호 · 김영천* · 한종희* · 오인환* · 이영우†

충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
*한국과학기술원 연료전지연구센터
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1
(2006년 2월 22일 접수, 2006년 6월 7일 채택)

Characterization of Alternative Anode Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cell

Jae Keun Yu, Hyo Song Lee, Ki Ho Kim, Young Chun Kim*, Jong Hee Han*, In Hwan Oh* and Young Woo Rhee†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea
(Received 22 February 2006; accepted 7 June 2006)

요 약

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 연료로 새롭게 제안된 개미산을 이용한 직접 개미산 연료전지 시스템에서 우수한 성능을 구현하기 위해서 촉매를 개발하고, EDS와 SEM을 사용하여 촉매의 특성을 분석하였다. 또한, 단일전지 실험을 통하여 기존 상용 촉매와 성능을 비교하였다. 본 연구에서 개발된 Pt-Pd 촉매는 SEM 분석 결과 입자의 크기가 균일하고 조밀한 분포를 나타내었다. 촉매의 종류에 따른 연료전지의 성능실험에서 Pd의 함량 비율이 높을수록 전지의 성능이 우수하였으며, 특히 Pd black은 산화가스로 산소를 사용하였을 경우 상온에서 130 mW/cm^2 의 최대전력밀도를 나타냈다. 또한, Pt-Pd 촉매도 우수한 성능을 보였으며, 특히 Pt와 Pd의 비율이 1:1일 때 산화가스로 산소를 사용하였을 경우 상온에서 120 mW/cm^2 의 최대전력밀도를 나타냈다. 시스템의 운전온도를 60°C 까지 증가시켰을 때, 전지의 성능은 촉매의 반응활성 증가로 크게 증가하였으나, 막의 최고 활성 영역인 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 범위에서는 운전온도가 전지의 성능에 큰 영향을 미치지 않았다.

Abstract – Direct formic acid fuel cells (DFAFCs) are potential alternative power sources for portable devices such as cellular phone, personal digital assistants (PDA) and laptop computers. In this study, we developed the catalysts for great performance of fuel cell, and investigated their characteristics by using EDS and SEM. Pt-Pd catalysts showed uniform size and homogeneous distribution. As the content of palladium increased, the performance of DFAFC increased. Pd black showed the greatest performance among the five catalysts tested. Also, Pt-Pd (1:1) catalyst had an excellent maximum power density of 120 mW/cm^2 . As the operating temperature increased, fuel cell performance was increased due to a reaction activity increases of catalyst. But, temperature had only a slight effect on the performance of fuel cell in the best activity range of membrane.

Key words: Fuel Cell, Formic Acid (HCOOH), Anode Catalyst, DFAFC, Pt-Pd

1. 서 론

직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)는 수소를 연료로 사용하는 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)와 동일한 구조와 작동원리를 가지고 있지만, 연료로써 수소가 아닌 액상의 메탄올을 사용한다. 메탄올은 수소에 비해 에너지 밀도가 높고 운반, 저장이 간편하며, 안전한 화합물이라는 장점이 있기 때문에 연료공급체계가 단순하고 전체 장

치가 간단하여 소형화가 가능하다. 특히 연료전지의 특성상 연료가 공급되는 한 반영구적으로 사용할 수 있는 발전장치이기 때문에 점차 고용량이 요구되는 PDA, 휴대폰, 노트북 등의 휴대용 이동 통신 기기의 전원으로 기대를 모으고 있다. 하지만, 막을 통한 메탄올의 투과현상과 연료극에서 메탄올의 느린 산화반응 등 해결해야 할 문제점들이 있다. 이를 해결하기 위한 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행 중이며, 이를 해결하기 위한 또 하나의 방책으로 메탄올을 대신할 연료로 개미산이 제안되었다[1-4].

개미산은 메탄올과 마찬가지로 상온에서 액상으로 존재하고, 이론적인 기전력이 1.45 V 로써 메탄올(1.18 V), 수소(1.21 V)에 비해

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr

높으며, 환경 친화적이고 미국 식품의약청(FDA)에서 식품첨가제로 허가한 인체에 무해한 물질이다. 또한, 비교적 강한 전해질이기에 때문에 수소의 이동이 쉬울 것으로 기대되며, 이론적으로 음이온을 형성하여 해리되기 때문에 양이온으로 해리되는 메탄올의 경우와는 달리 연료가 공기극으로 직접 이동하는 crossover가 낮을 것으로 보이며, 고농도에서도 사용할 수 있을 것으로 기대된다[5-8]. Rhee 등[9]의 연구에 따르면 Nafion막을 통한 개미산의 crossover가 메탄올의 경우보다 현저히 느리다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 그동안의 연구를 통해 개미산이 연료전지의 연료로서 우수한 물질임을 알 수 있었다[10, 11].

직접 개미산 연료전지 연구는 메탄올 연료전지 시스템을 기반으로 시작하였다. 따라서 사용되는 모든 재료는 메탄올 연료전지에 최적화된 재료들이었다. 직접 개미산 연료전지에 대한 초기 연구에서 촉매는 메탄올 연료전지에서 우수한 성능을 나타내는 Pt-Ru를 바탕으로 이루어졌으나, 연구가 진행되면서 Pt-Pd가 개미산의 산화반응에 우수한 특성을 갖는다고 보고되었고, 현재는 palladium을 바탕으로 한 연구가 진행 중에 있다[7, 12, 13].

본 연구에서는 직접 개미산 연료전지에서 상용촉매의 특성에 대한 이전 연구를 바탕으로 직접 개미산 연료전지의 성능을 향상시키기 위해 Pt-Pd 촉매를 개발하여 EDS, SEM 등을 이용하여 특성을 분석하였고, 단위전지 실험을 통하여 상용촉매와 성능을 비교하였으며, 온도 및 산화가스의 변화에 따른 성능 특성을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 고분자 전해질막은 Nafion 117이다. MEA를 제작하기에 앞서 수소의 이동을 용이하게 하기 위해 다음과 같은 전처리 과정을 거쳐 사용하였다. ① 5% 과산화수용액에 넣어 80 °C에서 1시간 동안 가열, ② 증류수로 깨끗이 세척한 후 0.5 M 황산에 넣어 80 °C에서 1시간 동안 가열, ③ 다시 증류수로 깨끗이 세척한 후 3차 증류수에 넣어 80 °C에서 1시간 동안 가열, ④ 증류수로 세척, 모든 전처리 과정이 끝난 막은 증류수가 담긴 용기에 사용 전까지 밀폐하여 보관하였다[9].

공기극의 촉매는 모두 Pt black(HISPEC™ 1000, Johnson-Matthey)을 사용하였으며, Pt의 담지량이 7 mg/cm²가 되도록 제작하였다. 연료극 촉매는 Pt black과 개미산 연료전지와 유사한 메탄올 연료전지에서 우수한 성능을 나타내는 Pt-Ru black(HISPEC™ 6000, Johnson-Matthey), 개미산 연료전지에서 우수한 성능을 나타내는 것으로 보고된 Pd black, 본 연구에서 개발된 2가지 종류의 Pt-Pd 촉매이다. 연료극 촉매의 담지량은 5가지 촉매 모두 4 mgCatalyst/cm²이다.

Pt-Pd 촉매를 제조하기 위해 Pt 입자 적당량에 증류수를 혼합하여 촉매잉크를 제조한 후 palladium(II) nitrate (Pd(NO₃)₂) 용액 적당량을 혼합하여 넣어 24시간 동안 침전시킨 후 건조시켰다. 건조된 촉매는 미세크기의 입자로 성형한 후 500 °C에서 2시간 동안 소성하여 Pt와 Pd의 비율이 각각 1:1, 4:1이 되는 2가지 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 실질적인 성분 비율을 알아보기 위해 EDS (energy dispersive x-ray spectrometer, Oxford ISIS)를 통해 분석하였으며, 연료극에 사용된 모든 촉매는 입자크기 및 형태를 알아보기 위해 SEM(scanning electron micrography, JEOL JSM 6300)분석을 수행하였다.

연료극과 공기극의 촉매 잉크는 촉매 입자에 적당량의 증류수와

10 wt% Nafion 용액(EW 1100, Aldrich)을 20 wt% 비율로 혼합하였다. 이때 Pd black은 잘 분산이 되지 않아, 분산 용매로 IPA와 1-Propanol을 사용하였으며, 다른 연료극 촉매에도 이를 적용하였다. 제조된 촉매 잉크는 촉매 입자가 분산이 잘 되도록 초음파로 교반하였다. MEA는 'direct painting' 방법으로 촉매잉크를 막의 양면에 각각 칠하였다. Nafion 117 막을 고정하고 붓을 이용하여 촉매잉크를 바른 후 건조된 촉매층 위에 탄소천을 접착시켜 연료 및 가스의 확산을 좋게 하고 연료 및 가스의 누수방지를 위하여 teflon gasket으로 탄소천을 제외한 부분을 덮었다. 이때 공기극에 사용된 탄소천은 물의 관리를 위해 teflon 처리된 것을 사용하였다. 전지의 활성면적은 2.25 cm²이었다.

연료는 Aldrich, 96% A.C.S 급의 개미산을 사용하여 9 M의 농도로 희석시켜 사용하였다. 개미산의 공급속도는 1 ml/min이며, 산화가스는 200 ml/min의 유속으로 흘려주었다. 실험에 앞서 MEA의 제작과정 및 단위전지 구성과정에서 건조된 막에 충분한 수분이 공급될 수 있도록 적당한 시간 동안 70 °C의 습한 공기와 상온의 개미산을 흘려주었으며, 이때 전지의 온도는 25 °C로 유지하였다.

본 실험은 개미산을 사용할 수 있도록 제작된 연료전지 스테이션을 이용하여 수행하였다. 촉매의 종류에 따라 산화가스를 달리하여 각각 전지의 성능 변화를 관찰하였으며, Pt-Pd 촉매에 대하여 온도에 따른 성능 변화를 관찰하였다. 전지의 분극곡선은 OCP에서 시작하였으며, 전류를 높여가며 전압을 측정하여 결과들을 얻었다. 모든 실험은 재현성을 확인하기 위하여 3번 이상 반복하였으며, 평균값으로 그래프를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

제조된 촉매의 정성·정량적인 특성을 알아보기 위해 EDS와 SEM 분석을 수행하였다. Fig. 1은 Pt-Pd(1:1), Pt-Pd(4:1) 촉매에 대한 EDS 관찰결과를 보여주고 있다. Table 1에 제조된 두 가지 Pt-Pd 촉매의 Pt와 Pd의 원자 비율을 나타내었다. Fig. 1(a)는 Pt와 Pd를 원자 비율로 1:1로 혼합하여 제조한 촉매, Fig. 1(b)는 Pt와 Pd를 4:1로 혼합하여 제조한 촉매의 EDS 분석 결과이다. Fig. 1과 Table 1에서 보는 바와 같이, Pd의 함량이 많을 경우 Pd의 peak가 더 높게 나오는 것을 확인할 수 있었으며, Pt의 peak 또한 함량에 따라 다르게 나타남을 확인할 수 있었다. Pt와 Pd의 성분비율 또한 이론적인 수치와 일치하지는 않았으나, Pt와 Pd의 비율을 1:1로 제조한 촉매는 분석 결과 55:45이었으며, 4:1로 제조한 촉매의 분석결과는 82:18로써 촉매제조시의 혼합비와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

Fig. 2(a)~(e)는 10,000배의 배율로 촉매의 표면 형태를 SEM 사진으로 나타낸 것이다. 그 결과 각 촉매에 따라 표면 형태가 다르게 나타남을 확인할 수 있었으며, 특히 Pd black의 경우 미세한 기공이 많음을 확인할 수 있었다. 이러한 미세기공은 액상의 전해질, 고상의 촉매, 기상의 반응기체가 서로 접하게 되는 반응 삼상 계면대가 형성하게 되는데 이 부분의 면적이 증가할수록 삼상 계면대가 넓은 구조를 가지게 되므로, Pd black이 연료전지의 촉매로서 우수한 성능을 나타낼 것으로 기대된다[14]. Pt-Pd 촉매는 성분 비율에 따라 표면의 형태가 달랐으며, 1:1의 비율로 제조된 Pt-Pd 촉매는 입자의 형태가 고르며, 조밀하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 촉매 제조시 분산이 잘 되었기 때문으로 판단되며, 삼상 계면대가 넓은 구조를 가지게 될 것으로 기대된다.

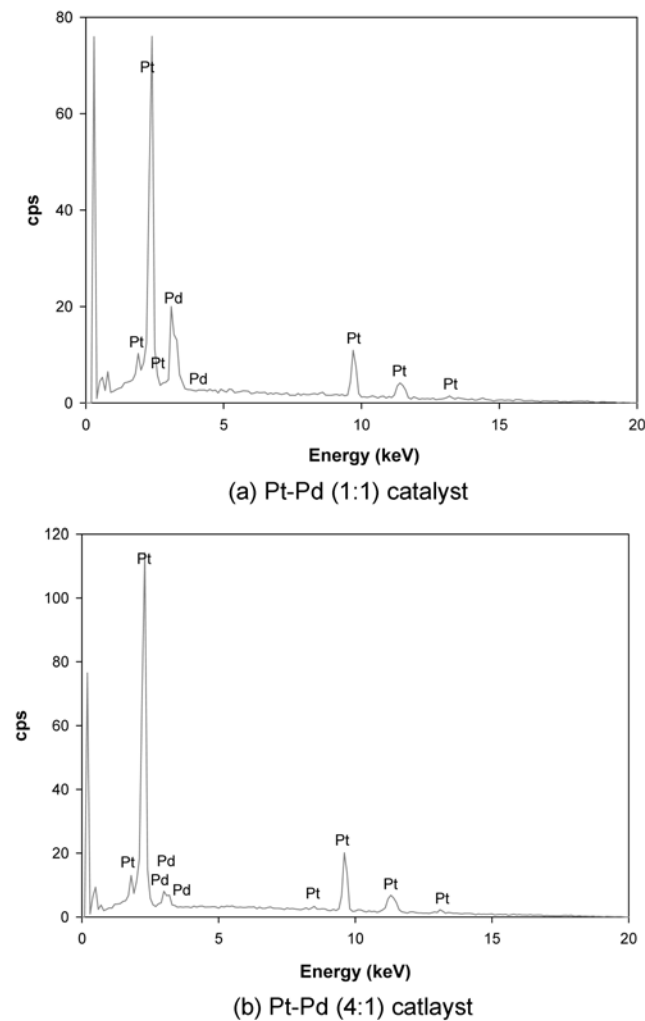


Fig. 1. EDS patterns of Pt-Pd catalysts.

Table 1. The atomic ratio of Pt-Pd catalysts measured by EDS

	Pt	Pd
Pt-Pd (1:1)	55	45
Pt-Pd (4:1)	82	18

Pt-Pd 촉매를 사용하여 단위전지 성능 실험을 하였을 경우, 다른 촉매와 달리 일정전류에서 전압이 크게 유동하는 현상이 발견되어 성능 측정을 할 수 없었다. Chen 등[15]에 의하면, 이런 전압유동은 메탄올이나 수소 등의 산화반응에서도 나타나며, 특히 Pd계 촉매에서 개미산에 대하여 나타나는 현상이라 보고하고 있으며, 이는 산화반응에 의해 생성되는 OH기나 CO가 촉매 표면에 불규칙적으로 흡·탈착을 반복하여 촉매의 활성에 영향을 미치기 때문이라고 보고하고 있다. Shell 등은 순환전류전압 실험을 통하여 낮은 농도의 개미산과 함께 낮은 농도의 HBF_4 , H_2SO_4 등의 전해질을 혼합하여 사용함으로써 전압유동의 문제를 해결하였다[16-18]. 실제 연료전지 시스템에서 이를 적용한 연구는 보고되지 않았으나, 본 연구에서는 이 문제를 해결하기 위하여 실제 개미산 연료전지 시스템에서 개미산과 전해질을 혼합하여 제조한 연료를 사용하여, 전압유동을 줄이기 위한 실험을 수행하였다. HBF_4 , H_2SO_4 는 강산이기 때문에 높은

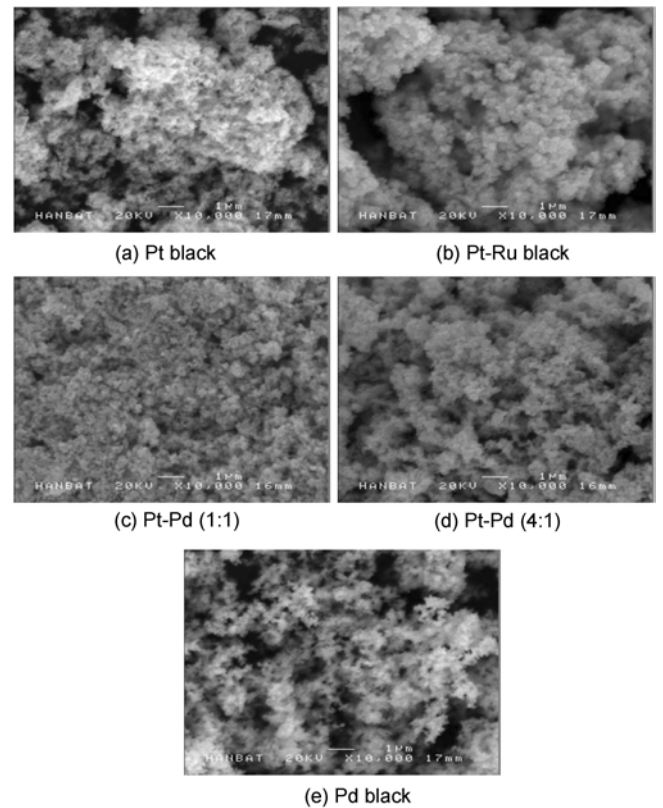


Fig. 2. SEM photography of five catalysts. (a) Pt black, (b) Pt-Ru black, (c) Pt-Pd (1:1), (d) Pt-Pd (4:1), (e) Pd black.

농도로 사용할 경우 막이나 분리판의 부식 및 성능 저하를 가져올 수 있으므로 낮은 농도로 사용하였다.

Pt-Pd 촉매에 대한 성능 실험에서 연료는 9 M의 개미산과 전해질의 농도를 각각 0.5, 1.0, 1.5 M로 하여 1:1의 부피 비율로 혼합하여 제조하였다. 9 M의 개미산과 1 M의 HBF_4 를 혼합한 연료를 사용하여 실험을 수행하였을 때, 전압유동은 나타나지 않았으며, 이는 HBF_4 가 촉매에 흡·탈착하는 OH기나 CO와 반응하여 전압유동 현상을 없애주기 때문으로 판단된다. 0.5 M의 HBF_4 를 사용하였을 경우에는 농도가 낮아 CO에 의한 피독 현상을 완전히 제거하지 못

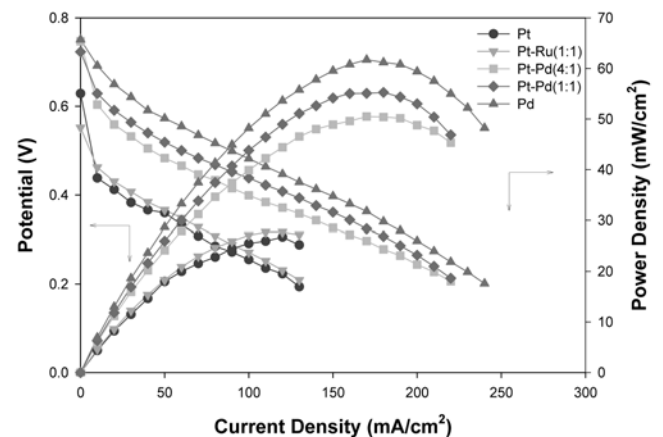


Fig. 3. Effect of catalyst types on the performance of fuel cell using air as an oxidant.

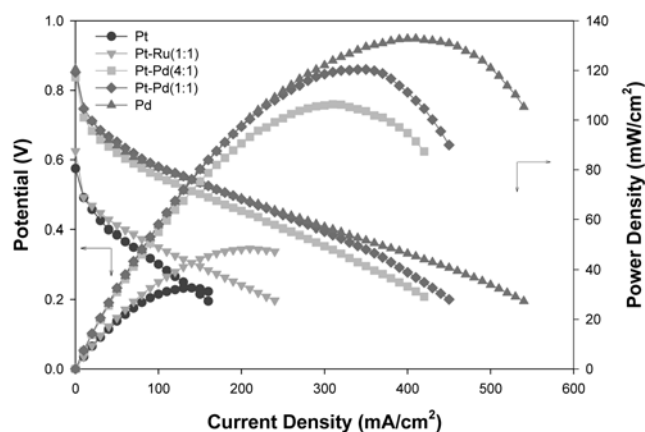


Fig. 4. Effect of catalyst types on the performance of fuel cell using oxygen as an oxidant.

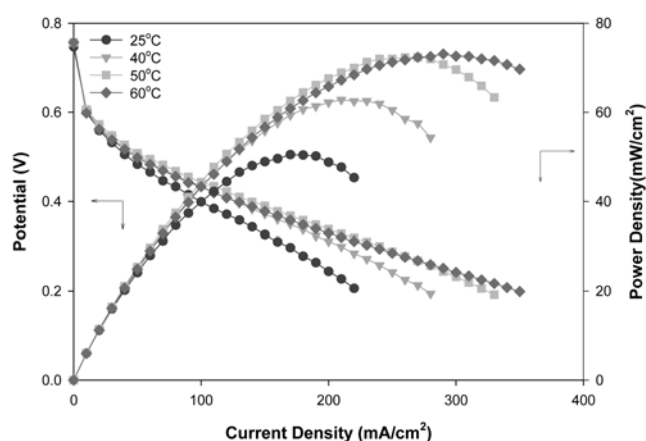


Fig. 5. Effect of operating temperature on the performance of fuel cell (catalyst : Pt-Pd (4:1), oxidant : air).

Table 2. Composition of anode catalyst types and loadings used for the experiment of Fig. 3 and 4

Catalyst type	Catalyst loading
Pt black	4 mgCatalyst/cm ²
Pt-Ru black	4 mgCatalyst/cm ²
Pt-Pd (1:1)	4 mgCatalyst/cm ²
Pt-Pd (4:1)	4 mgCatalyst/cm ²
Pd black	4 mgCatalyst/cm ²

한 것으로 판단되며, 1.5 M을 사용한 경우에는 농도가 높아 오히려 촉매나 막에 손상을 주어 성능 저하를 가져온 것으로 판단된다. 따라서 이번 실험에서 우리는 Pt-Pd 촉매에 대한 성능실험의 연료로서 9 M의 개미산과 1.0 M의 HBF₄를 혼합하여 사용하였다.

Fig. 3과 Fig. 4는 25 °C에서 산화가스로서 각각 공기와 산소를 사용하여 촉매의 종류에 따른 전지의 성능을 나타낸 것이다. 사용된 연료극 촉매의 종류와 부하량을 Table 2에 나타냈다. 5가지 촉매 중 Pd black 촉매를 사용하였을 경우 산화가스의 종류와 무관하게 가장 우수한 성능을 나타내었다. Zhu 등[12]에 의하면 palladium을 사용하여 수소, 메탄올, 개미산을 연료로 사용하여 동일한 조건에서 비교 실험을 수행한 경우 개미산의 성능이 메탄올을 사용한 경우보다 월등히 우수했으며, 수소를 사용했을 경우와 큰 차이를 보이지 않는 것으로 보고하고 있다. 따라서 Pd가 개미산의 산화반응에 우수한 물질임을 알 수 있다. Pt-Pd 촉매는 메탄올 연료전지에 적합한 것으로 알려진 Pt-Ru 촉매에 비해 2배 이상의 성능을 나타냈으며, 특히 산소를 사용하였을 경우에는 최대전력밀도가 120 mW/cm²를 넘는 우수한 성능을 나타냈다. 이는 Pd가 개미산의 산화반응에 우수한 물질이기 때문으로 판단되며, Pd의 비율이 높을수록 성능이 우수함을 확인할 수 있었다. Pt black보다 Pt-Ru, Pt-Pd 촉매의 성능이 우수한 이유는 제2의 금속을 첨가함으로써 활성표면의 흡착 특성을 향상시키고 추가의 산화반응을 유도하여 전지의 성능을 향상시키기 때문으로 판단된다.

Fig. 5는 Pt-Pd (4:1) 촉매를 사용하였을 때 온도에 따른 전지의 성능을 나타낸 것이다. 온도는 25~60 °C까지 변화시켰으며, 산화가스는 공기를 사용하였다. Pt-Pd 촉매는 단위면적당 4 mgCatalyst를 담지 시켰다. 온도가 증가함에 따라 성능은 증가하는 경향을 나타

내었으며, 특히 60 °C에서는 73 mW/cm²의 최대전력밀도를 나타냈다. 온도가 증가함에 따라 성능이 증가하는 것은 반응속도상수가 증가하기 때문으로 판단된다. 반응속도상수는 (1)식으로 나타낼 수 있다.

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

위 식에서와 같이 온도가 증가하면 반응 속도 상수 k 의 값은 커지게 된다. 결과적으로 전지의 반응 속도가 증가하게 되고, 이에 따라 연료전지의 성능 또한 증가하기 때문이다. 또한, 온도가 증가함에 따라 성능의 증가폭이 작아지는 것을 알 수 있다. 이는 이전 논문에서 보였던 Pt-Ru 촉매의 온도에 따른 성능과 같은 경향을 나타낸다[11]. 특히 50 °C와 60 °C 사이에서 성능의 차이가 거의 없는 것은 실험에 사용된 Nafion 막이 55~60 °C의 온도범위에서 가장 좋은 활성을 보이기 때문에, 온도가 증가할수록 촉매의 활성이 좋아지지만 막의 영향으로 성능의 차이가 거의 없는 것으로 판단된다. 또한, 이 온도에서는 물의 함량이 최소일 때에도 가장 높은 전도도를 갖는다. 이것은 이 범위의 온도에서 고분자 주교리의 움직임이 가장 활발하여 양성자 움직임의 속도에 큰 영향을 주기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 직접 개미산 연료전지의 성능을 향상시키기 위한 연료극 촉매를 개발하고 그 특성을 규명하고자 하였다. 2가지 성분 비율로 제조된 Pt-Pd 촉매는 입자의 크기가 고르고, 조밀한 분포를 보여 연료전지의 촉매로 사용 가능함을 알 수 있었다. 메탄올 연료전지 시스템에서 우수한 성능을 나타내는 Pt-Ru 촉매는 개미산 연료전지에서 Pd를 포함한 촉매보다 낮은 성능을 보여 개미산 연료전지에는 Pd계 촉매가 우수한 성능을 나타낼 수 있었다. Pd의 함량 비율이 높을수록 전지의 성능은 증가하였다. 연료극 촉매로 Pd black을 사용하였을 경우 130 mW/cm²의 가장 우수한 성능을 나타냈으며, 원자 비율 1:1로 제조된 Pt-Pd 촉매는 산화가스로서 산소를 사용하였을 경우 상온에서 120 mW/cm²의 최대전력밀도를 나타내어 Pd black의 성능과 유사한 값을 보였다. 온도가 증가함에 따라

Pt-Pd 촉매를 사용한 연료전지의 성능은 증가하였으나 막의 최고 활성영역에서는 큰 차이를 보이지 않았다.

감 사

본 연구는 에너지관리공단의 에너지학술진흥사업(2003-N-FC03-04-P-03-000)의 일환으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Son, J. E., "Hydrogen & Fuel Cell Technology," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(1), 1-9(2004).
2. Vielstich, W., Gasteiger, H. A. and Lamm, A., *Handbook of Fuel Cells*, **1**, John Wiley & Sons, England(2003).
3. Cropper, M. J., Geiger, S. and Jollie, D., "Fuel Cells: A Survey of Current Developments," *J. Power Sources*, **131**(1-2), 57-61 (2004).
4. Lee, H. S., Bae, B. C., Lee, J. Y., Hong, S. A. and Ha, H. Y., "Analysis of Long-term Stability of Direct Methanol fuel Cell and Investigation of the Methods to Improve its Performance," *Trans. of The Korean Hydrogen and New Energy Society*, **16**(1), 31-39(2005).
5. Rice, C., Masel, R. I., Waszczuk, P., Wieckowski, A. and Barnard, T., "Direct Formic Acid Fuel Cells," *J. Power Sources*, **111**(1), 83-89(2002).
6. Ha, S., Rice, C. A., Masel, R. I. and Wieckowski, A., "Methanol Conditioning for Improved Performance of Formic Acid Fuel Cells," *J. Power Sources*, **112**(2), 655-659(2002).
7. Rice, C. Masel, R. I. and Wieckowski, A., "Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells," *J. Power Sources*, **115**(2), 229-235(2003).
8. Zhu, Y., Ha, S. Y. and Masel, R. I., "High Power Density Direct Formic Acid Fuel Cell," *J. Power Sources*, **130**(1-2), 8-14(2004).
9. Rhee, Y. W., Ha, S. Y. and Masel, R. I., "Crossover of Formic Acid Through Nafion Membranes," *J. Power Sources*, **117**(1-2), 35-38(2003).
10. Kim, J. S., Yu, J. K., Jung, E. M., Lee, H. S., Kim, J. Y., Kim, Y. C., Han, J. H., Oh, I. H. and Rhee, Y. W., "The Performance of Direct Formic Acid Fuel Cells with Various Catalysts," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(5), 630-634(2004).
11. Kim, J. S., Yu, J. K., Lee, H. S., Kim, J. Y., Kim, Y. C., Han, J. H., Oh, I. H. and Rhee, Y. W., "Effect of Temperature, Oxidant and Catalyst Loading on the Performance of Direct Formic Acid Fuel Cell," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(5), 661-665(2005).
12. Zhu, Y., Khan, Z. and Masel, R. I., "The Behavior of Palladium Catalysts in Direct Formic Acid Fuel Cells," *J. Power Sources*, **139**(1-2), 15-20(2005).
13. Jayashree, R. S., Spendelow, J. S., Yeom, J., Rastogi, J., Shannon, M. A. and Kenis, P. J. A., "Characterization and Application of Electrodeposited Pt, Pt/Pd, and Pd Catalyst Structures for Direct Formic Acid Micro Fuel Cells," *Electrochimica Acta*, **50**(24), 4674-4682(2005).
14. Park, S. J., Jeong, H. J. and Nah, C. W., "Adsorption Properties of Fuel-Cell Electrode Produced from Activated Carbon Fibers in Three Phase Distribution," *Polymer(Korea)*, **27**(1), 46-51(2003).
15. Chen, S., Lee, D. and Schell, M., "Increases in Reaction Rates and Improvement of Current-Potential Characteristics in Electrochemical Oxidation of Formic Acid," *J. Electrochem. Commun.*, **3**(2), 81-85(2001).
16. Chen, S., Lee, D. and Schell, M., "Enhancement of the Electrochemical Oxidation of Formic Acid. Effects of Anion Adsorption and Variation of Rotation Rate," *Electrochimica Acta*, **46**(23), 3481-3492(2001).
17. Swamy, B. E. K., Vannoy, C., Maye, J. and Schell, M., "Increases in Reaction Rates Achieved by Replacing Anions in the Electrolyte with More Inhibiting Ones," *Electrochemistry Communications*, **6**(10), 1032-1036(2004).
18. Chen, S. and Schell, M., "Effects of Anion Adsorption Different from Blocking Surface Sites Deduced from Instabilities in the Oxidation of Formic Acid," *J. Electroanalytical Chemistry*, **504**(1), 78-88(2001).