

물의 결빙이 고분자전해질 연료전지 성능에 미치는 영향 및 그 원인에 관한 연구

고재준* · 조은애** · 하홍용** · 홍성안** · 이관영* · 임태원*** · 오인환***†

*고려대학교 화공생명공학과, 서울시 성북구 안암동 5가 1번지, 136-701

**한국과학기술연구원 연료전지연구센터, 서울시 성북구 하월곡동 39-1, 130-650

***현대자동차 연료전지개발팀, 경기도 화성시 장터동 772-1, 445-850

(2002년 10월 30일 접수 : 2002년 12월 12일 채택)

A Study on the Effect of Water Freezing on the Characteristics of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Jae-Joon Ko*, EunAe Cho**, Heung Yong Ha**, Seong-Ahn Hong**, Kwan-Young Lee*, Tae-Won Lim***, and In-Hwan Oh***†

*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 1 Anam-dong 5-ka, Seongbuk-ku, Seoul 136-701

**Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1 Hawolkok-dong, Seongbuk-ku, Seoul 130-650

***Fuel Cell Vehicle Team, Hyundai Motor Company, 772-1 Changduk-ri, Namyang-myun, Whasung-gun, Kyunggi-do 445-850

(Received October 30, 2002 : Accepted December 12, 2002)

초 록

고분자 전해질 연료전지를 자동차용 동력원으로 사용하는 경우 겨울철 운전 시 연료전지 내에 존재하는 물이 결빙하여 연료전지의 성능을 저하시킬 수 있다. 물의 결빙이 연료전지의 성능에 미치는 영향을 조사하기 위해 연료전지의 온도를 운전온도인 80°C에서 물이 결빙하기에 충분한 온도인 -10°C까지 열순환하면서 전류-전압 곡선을 측정했다. 열순환이 반복됨에 따라 물의 상변화와 이에 따른 부피변화로 인해 연료전지의 성능이 감소했다. 물의 결빙이 연료전지의 성능을 저하시키는 원인을 규명하기 위해 BET 분석과 순환전류전압법, 임퍼더스 분석을 이용해 열순환이 전극의 구조와 분극 저항에 미치는 영향을 조사했다.

Abstract: Freezing of water in a polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) may cause severe problems in driving a fuel cell vehicle during the winter time. Characteristics of PEMFC which suffered low temperatures below zero degree was examined with the thermal cycles from 80 to -10°C. With the thermal cycles, the cell performance was degraded due to the phase transformation and volume changes of water. Effects of freezing of water in PEMFC on the electrode structure and polarization resistance were examined by BET analysis, cyclic voltammetry, and AC impedance spectroscopy.

Key words :Fuel cell, PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell), Freezing of water, Electric vehicle (EV)

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지 (polymer electrolyte fuel cell; PEMFC)는 수소이온 교환 특성을 갖는 고분자 막을 전해질로 이용하는 연료전지로, 다른 연료전지에 비해 작동 온도가 낮고 (~80°C) 전류밀도와 출력밀도가 높으며 시동시간이 짧은 동시에 부하변화에 따른 응답이 빠른 특성을 가져, 무공해 자동차의 동력원이나 현지설치형 발전, 우주선용 전원, 이동용 전원, 군사

용 전원 등 다양한 분야에 응용될 수 있다. 고분자전해질 연료전지는 막-전극 접합체 (Membrane-Electrode assembly; MEA)를 이용하여 제작하며, 연료전지의 성능은 MEA의 특성에 의해 결정된다^{1,2)}. MEA는 수소이온 전달체인 전해질 막, 연료가스의 산화반응을 위한 산화전극, 산화제의 환원반응을 위한 환원전극으로 구성된다. 특히 고분자 막의 이온 전도성은 연료전지의 성능을 결정하는 매우 중요한 요소로, 고분자 막의 이온 전도성을 향상시키기 위해서는 전해질 막이 충분한 양의 수분을 함유하고 있어야 한다. 전해질 막을 수화시키기 위해 반응가스를 가습하여 연료전지에 공급한다. 또한 연료전지를 운전하면

†E-mail: oih@kist.re.kr

환원전극에서 전기화학반응에 의해 물이 생성되어 일부는 유로를 통해 외부로 배출되고 일부는 전해질 막을 가습하는 데 사용된다. 따라서 MEA 내에는 항상 가습된 반응가스를 통해 공급된 물과 함께 전기화학반응에 의해 생성된 물이 존재한다^{3,4)}.

고분자 전해질 연료전지를 자동차용 동력원으로 사용하기 위해서는 극지방이나 겨울철에도 연료전지의 성능이 유지되어야 한다. 즉, 연료전지를 운전하는 중에는 자체 발열량에 의해 스택의 온도가 0°C 이하로 내려가지 않지만, 운전을 정지한 후 낮은 외부온도로 인해 스택의 온도가 0°C 이하로 낮아지더라도 재운전시 성능이 유지되어야 한다. 이때 문제가 되는 것이 MEA 내에 존재하는 물이 얼어 부피가 팽창하면서 MEA의 성능을 저해하는 것이다. 0°C에서의 물은 밀도가 0.9998 g/cm³이고 얼음의 밀도는 0.9168 g/cm³으로, 물이 얼음으로 변하면서 약 9%의 부피증가를 나타낸다⁵⁾. 외부 온도가 0°C 이하로 낮을 때 연료전지의 운전을 정지하면 연료전지의 온도가 강하하면서 연료전지 내부에 존재하는 물은 얼어 얼음으로 변하게 되고, 다시 연료전지를 운전하면 연료전지의 온도가 올라가면서 얼음이 녹아 물로 변하게 된다. 연료전지 내에 존재하는 물의 상변화는 연료전지 내의 유로를 순상시키고 막-전극 접합체의 구조를 변형시켜 성능을 감소시킬 것으로 예상되는데, 연료전지 자동차의 상용화를 위해서는 이 문제가 극복되어야 한다.

최근 Ballard Power System과 Los Alamos national Laboratory에서는 극한의 환경에서 외부 열원의 유무에 따라 고분자 전해질 연료전지의 운전을 시작한 후 최적 운전 온도에 도달하는 시간을 최소화 시키는 연구가 진행되고 있다^{6,7)}. 그러나 아직까지 연료전지 내부에서 생성된 얼음이 연료전지의 성능에 미치는 영향에 대한 연구는 미비한 실정이다. 본 연구에서는 주변 온도가 0°C 이하인 조건에서 고분자 전해질 연료전지를 운전한 후 정지하여 연료전지의 온도가 0°C 이하로 떨어질 때 연료전지 내부에 남아있는 물의 결빙이 연료전지의 특성에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하기 위해 연료전지 내부에 물을 함유한 채 운전온도인 80°C에서 -10°C 까지 연료전지의 온도를 반복적으로 조절하면서 성능의 변화를 측정하고 임피던스와 순환전류전압 분석 및 기공크기 분석을 통해 막-전극 접합체의 특성변화를 분석하였다.

2. 실험

촉매로는 탄소 입자 (Vulcan XC-72R)에 백금이 20% 분산된 Pt/C(E-TEK)을 사용하였고, 촉매 지지체로는 발수성을 주기 위해 PTFE를 20% 함유한 탄소 종이(TGPH-060)를 사용하였다. 전극 제조용 잉크는 Pt/C와 Nafion 용액을 IPA(isopropanol)에 분산시켜 제조하였으며 고분산을 위해 초음파 처리를 하였다. 제조한 촉매 잉크를 에어 브러쉬 건을 이용하여 탄소 종이 위에 코팅을 하였고, 그 위에 IPA로 희석시킨 이오노머를 추가로 도포하여 산화극과 환원극의 촉매층을 형성시켰다. 촉매의 Pt loading 량은 산화극과 환원극 모두 0.4 mg/cm²로 하였다. MEA는 전처리된 전해질 막을 산화극과 환원극 전극 사이에 두고 가열 압착(hot pressing)하여 제조하였다. 가열 압착시 온도는 140°C, 압력은 200 kg/cm², 접합시간은 90초로 하였다. 전극 면적은 25 cm²였다.

MEA와 테플론 개스킷을 이용하여 구성된 단위전지를 저온 유지장치 안에 설치하고 연료전지의 온도를 -10°C에서부터 80°C까지 조절하였다. 반응가스는 베블러 가습기를 통해 가습되었다. 유량은 전기화학적 양론비인 stoichiometry로 수소 1.5,

산소 3으로 하였고 상압에서 운전하였다. 연료전지의 성능을 평가하기 위해 electronic loader (Deagil electronics, EL 500P)를 이용하여 열순환을 반복하며 연료전지의 전압과 전류를 측정하였다. 연료전지의 운전 온도인 80°C에서 성능을 측정한 후 온도를 -10°C로 낮춰 1시간 동안 유지한 후 다시 온도를 80°C로 올려 측정을 반복하였다.

열순환이 전극의 구조에 미치는 영향을 조사하기 위해 -10°C에서부터 80°C까지 열순환을 반복하면서 전극의 미세기공 분포와 전기화학적 활성면적을 측정하였다. 10 nm 이하의 촉매층 미세기공 분포는 질소 흡착법 (ASAP 2010)으로 측정한 후 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 방정식을 사용하여 분석하였다. 전기화학적 활성 표면적을 측정하기 위하여 단위전지의 운전온도 및 유량은 성능측정시 조건과 동일하게 유지하면서 Potentiostat (EG&G, M273)으로 순환전류전압법을 이용, 환원극의 수소 탈착 전하를 측정하였다. 측정시 전위의 주사 속도는 50 mV/s로 하였다.

열순환에 따른 MEA의 분극저항과 전해질 막의 이온 전도도의 변화를 측정하기 위해 임피던스를 측정했다. MEA의 분극저항은 IM6(ZAHNER)를 사용하여 1 mHz부터 50 kHz의 AC 전압을 가하면서 임피던스를 측정하였다. 기준전극이자 상대전극으로 수소전극을 사용하였고, 교류전압의 진폭은 5 mV로 하였다. 전해질 막의 이온전도도 측정을 위해 셀을 제작했다. 전해질 막을 가운데 두고 양쪽에 면적 1 cm², 두께 1 mm인 백금 전극을 백금 와이어로 연결한 후, 전해질 막과 두 백금 전극을 10 mm 두께의 테플론과 PE 나사를 이용하여 일정 압력으로 체결하여 전도도 측정 셀을 제작하였다⁸⁾. IM6 (ZAHNER)로 10 Hz부터 80 MHz의 주파수 범위에서 10 mV의 교류전압 진폭을 주어 임피던스를 측정한 후 전해질의 두께와 전극의 면적을 고려하여 전해질 막의 이온 전도도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단위전지의 성능

연료전지 내에 존재하는 물의 결빙이 연료전지의 성능에 미치는 영향을 조사하기 위해 단위전지를 80°C에서 운전하여 전류-전압 특성을 측정한 후, 운전을 정지하고 연료전지 내에 물을 그대로 함유한 상태에서 연료전지의 온도를 -10°C까지 낮춰 1시간동안 유지한 후 다시 80°C로 올려 연료전지의 성능을 측정하였다.

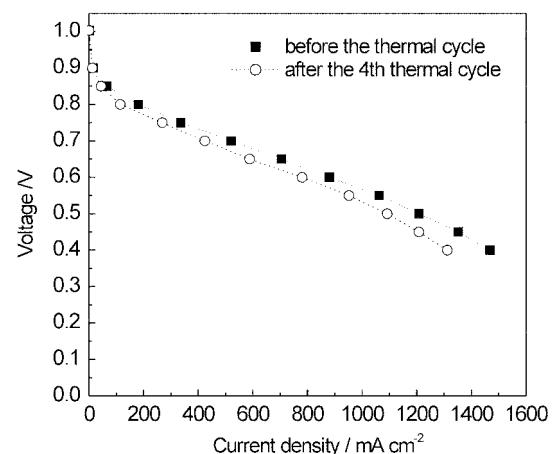


Fig. 1. Effects of thermal cycles from 80 to -10°C on current-voltage curves measured at a cell temperature of 80°C.

정하는 열순환을 4회 반복하였다. 열순환 전과 4회 반복후 측정한 전류-전압 곡선을 Fig. 1에 나타냈다. 열순환에 의해 열림회로 전위(open circuit voltage, OCV)는 거의 변화가 없지만 전류밀도는 낮아졌음을 알 수 있다. Fig. 2는 열순환을 반복함에 따라 0.6 V에서 측정한 전류밀도와 OCV의 변화를 보여준다. 열순환 전 0.6 V에서 측정한 전류밀도는 880 mA/cm^2 를 나타냈고 1회 열순환 한 후 860 mA/cm^2 로 낮아졌으며 열순환이 진행됨에 따라 선형적으로 성능이 감소하여 4회 열순환 실시 후 780 mA/cm^2 를 나타내어 초기보다 전류밀도가 11.2% 감소했다. 반면 OCV는 열순환에 관계없이 1.0 V로 거의 일정한 값을 나타냈다. 이는 물의 결빙이 내부전류에 의한 분극에는 영향을 미치지 않고 활성화 분극 또는 ohmic 분극을 증가시킴으로써 연료전지의 성능을 저하시킴을 보여준다. (실험에 적용된 운전조건에서 900 mA/cm^2 의 전류밀도에서 농도분극은 무시할 수 있다⁹⁾.)

3.2. 전극 구조

Fig. 2의 결과는 열순환을 반복함에 따라 활성화 분극 또는 ohmic 분극이 증가하여 연료전지의 성능이 저하됨을 보여주었다. 활성화 분극과 ohmic 분극은 전극의 구조에 의해 결정된다. 열순환이 전극의 구조에 미치는 영향을 조사하기 위해 기공크기분포와 전기화학적 활성면적을 측정하였다.

전극의 기공 구조의 변화를 조사하기 위해 80°C 에서 질소흡착법으로 기공크기분포를 측정한 후 80°C 에서부터 -10°C 까지 10회 열순환을 반복한 후 다시 동일한 방법으로 기공크기분포를 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 열순환에 의해 25 nm 이하의 작은 기공들의 분포가 상대적으로 감소하고 25 nm 이상의 기공들은 더 많이졌음을 알 수 있다. 전극의 평균 기공 크기는 열순환 이전이 9.51 nm , 10회 열순환 후에는 15.8 nm 로 증가했으며, 단위 무게당 평균 표면적은 $26.792 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $19.954 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 줄어들었다.

연료전지 운전시 가습을 통해 공급된 물과 전기화학적 반응으로 인해 발생된 물은 전해질 막 뿐만 아니라 촉매층 내에 존재한다. 촉매층의 기공내에 존재하는 물은 결빙할 때 부피가 팽창하고 녹을 때 다시 수축하여 열순환에 따라 9%의 부피변화가 반복되는데, 이에 따라 전극내의 기공의 크기가 증가하고 촉매-촉매-전해질 막, 나파온 이오노머-나파온 이오노머 간

의 네트워크 구조를 약화시켜 연료전지의 성능을 감소시킨 것으로 사료된다.

고분자 전해질 연료전지에 있어서 백금 촉매의 전기화학적 활성면적은 연료전지의 성능을 결정하는 중요한 요소 중 하나이다. 전기화학적 활성면적의 증가는 전극 반응을 일으킬 수 있는 반응 장소가 증가되어 연료전지의 성능을 증가시키는데, 전극의 전기화학적 활성면적은 순환전류전압법(cyclic voltammogram; CV)을 통해 얻어진 그래프의 수소산화 피크 크기를 이용하여 비교할 수 있다.

Fig. 4은 앞에서와 동일한 방법으로 열순환을 반복하면서 80°C 에서 CV를 측정한 결과이다. 열순환이 진행됨에 따라 100 mV 정도에서 관찰되는 수소산화피크의 크기가 작아짐을 보여준다. 본 실험에 사용된 20% Pt/C(E-TEK)의 Pt 입자 평균직경이 2 nm 이고, 백금의 물리적 표면적은 $140 \text{ m}^2/\text{g}$, 백금표면에서 수소원자 monolayer의 흡착/탈착 전하가 $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이므로, 이로부터 roughness factor를 계산하여 Table 1에 나타냈다. Roughness factor가 높을수록 전기화학적 활성면적이 넓고 Pt 이용율이 높다고 할 수 있다. 열순환을 4회 반복함에 따라

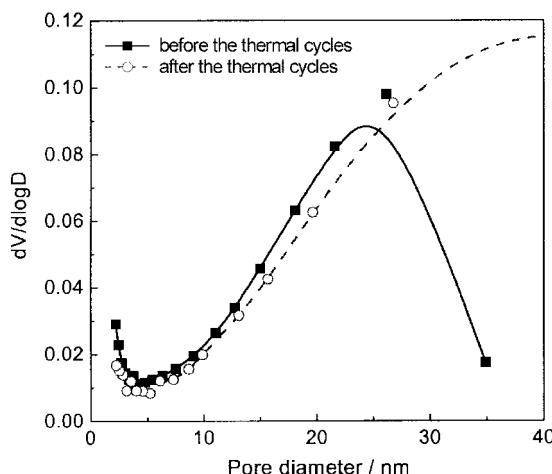


Fig. 3. Effects of thermal cycles from 80 to -10°C on the pore size distribution measured by the nitrogen adsorption and BET analysis.

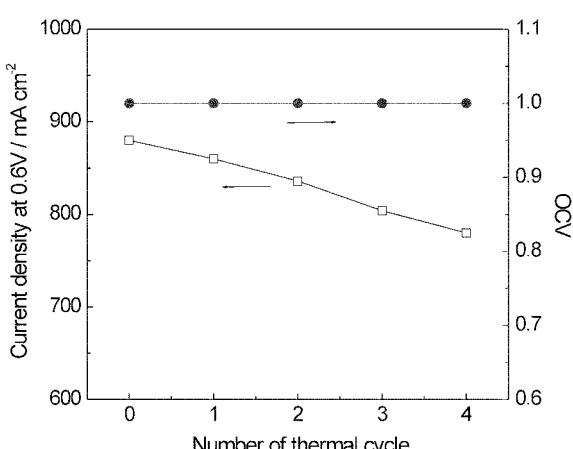


Fig. 2. Effects of thermal cycles from 80 to -10°C on the OCV and current density measured at a cell voltage of 0.6 V and at a cell temperature of 80°C .

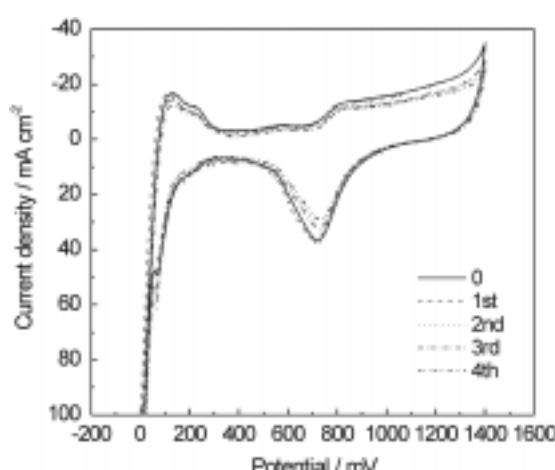


Fig. 4. Effects of thermal cycles from 80 to -10°C on cyclic voltammograms obtained at 80°C . Scan rate was 50 mV/s .

roughness factor가 36.55에서 27.62로 낮아져 Pt 이용율이 약 24.4% 감소되었다. 이러한 결과는 연료전지내의 물의 결빙이 기공의 크기를 증가시킬 뿐 아니라 전기화학적 활성면적과 Pt 이용율을 감소시켜 활성화 분극을 증가시킴으로써 연료전지의 성능을 저하시킴을 보여준다.

3.3. 분극 저항

연료전지 내의 물의 결빙으로 인한 연료전지의 성능 저하는 활성화 분극과 ohmic 분극의 증가 때문이다. 활성화 분극과 ohmic 분극을 결정하는 주요한 요소인 전하전달저항과 전해질의 이온 전도도는 AC 임피던스를 이용하여 측정할 수 있다. Fig. 5는 단위전지를 80°C에서 운전하며 임피던스를 측정한 후, 연료전지내에 물을 함유한 채 80°C에서부터 -10°C까지 열순환을 4회 반복하면서 80°C에서 임피던스를 측정하여 Nyquist plot으로 나타낸 것이다. Nyquist plot이 Fig. 5에서와 같이 반원 모양인 경우, x-축과 만나는 원쪽 교점이 ohmic 저항이고 반원의 지름이 전하전달저항이다¹⁰⁾. Fig. 5는 열순환이 진행됨에 따라 반원의 크기가 증가하면서 오른쪽으로 이동했음을 보여주는데, 이는 ohmic 저항과 전하전달저항이 증가하였음을 의미한다. Table 2는 등가회로를 이용하여 ohmic 저항과 전하전달저항을 구한 결과이다. 0.7 V에서 ohmic 저항 값은 초기 값 0.26 Ωcm²에서 4회 열순환 후 0.65 Ωcm²로 증가하였다, 0.8 V에서도 0.26 Ωcm²에서 0.90 Ωcm²로 크게 증가하였다. 전하전달저항 값은 0.7 V에서 초기에는 0.16 Ωcm²이었는데, 4회 열순환 후 0.28 Ωcm²로 증가하였다. 0.8 V에서도 초기 전하전달저항 값이 0.6 Ωcm²에서 4회 열순환 후 0.91 Ωcm²로 증가하였다. 임피던스 결과는 열순환에 의한 물의 결빙이 ohmic 저항과 전하전달저항을 증가시킴으로써 연료전지의 성능을 저하시켰음을 보여준다.

열순환에 따른 전하전달저항의 증가는 Fig. 3과 4에서 나타난 바와 같이 물의 결빙이 기공의 크기를 증가시키고 전기화학적 활성면적과 Pt 이용율을 감소시켜 활성화 분극을 증가시켰기 때문이라고 사료된다.

Ohmic 저항은 전해질 막의 이온 전달 저항, 전극과 전해질 막의 접촉 저항, 외부회로의 저항을 총괄해서 나타내는 저항 값이다. Fig. 5에서 관찰된 ohmic 저항의 증가 원인을 조사하기 위해 전해질 막을 열순환한 후 이온전도도를 측정하였다. 수화된 상태와 건조된 상태로 -10°C에 노출된 Nafion 115 막의 전도도를 측정하였다. 먼저 물에 충분히 수화된 상태로 -10°C에 노출된 전해질 막의 전도도를 측정하기 위해 전해질 막을 백금 셀에 장착한 후 30°C의 초순수 속에서 이온전도도를 측정하고 셀의 온도를 -10°C로 낮춰 1시간 동안 유지한 후, 다시 온도를 30°C로 올려 전도도를 측정하였다. 한편 건조된 상태로 -10°C에 노출된 전해질 막의 전도도를 측정하기 위해 충분히 수화된 전해질 막을 백금 셀에 장착한 후 30°C의 초순수 속에서 전도도

를 측정하고 백금 셀을 해체하여 전해질 막을 필터 페이퍼로 물의 함량이 3% 이하가 되게 건조시킨 후 온도를 -10°C로 낮춰 1시간 동안 유지하고, 다시 셀에 장착하여 30°C의 초순수 속에서 전도도를 측정하였다. Fig. 6은 열순환을 반복하면서 측정한 전해질 막의 이온전도도를 보여준다. 수화된 상태로 -10°C에

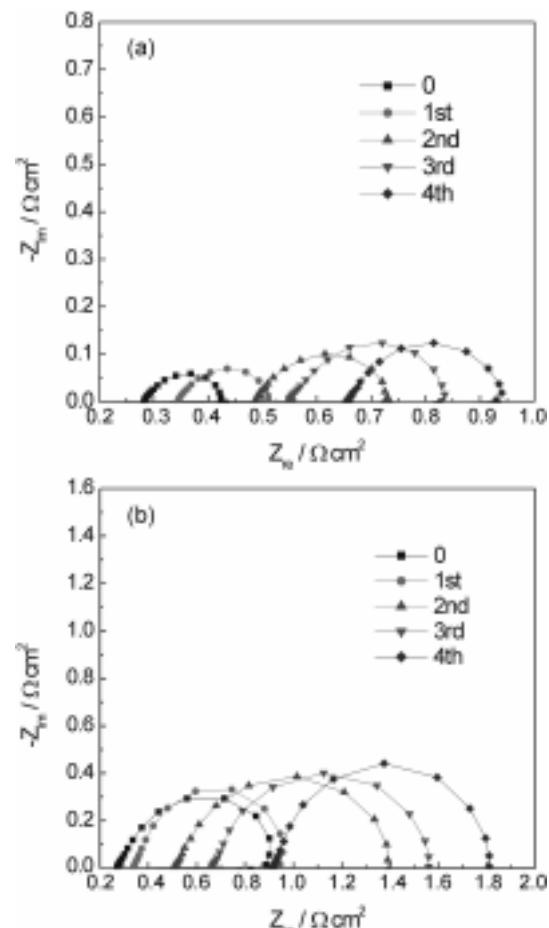


Fig. 5. Effects of the thermal cycles from 80 to -10°C on Nyquist plots measured at the applied potentials of (a) 0.7 and (b) 0.8 V at a cell temperature of 80°C. For AC impedance measurement, applied frequency was varied from 1 mHz to 50 kHz with an excitation voltage of 5 mV (peak-to-peak).

Table 2. Effects of the thermal cycles on ohmic resistance and charge transfer resistance of the single cell calculated from the data given in Figure 5.

Applied potential (V)	Number of thermal cycle	Ohmic resistance (Ωcm^2)	Charge transfer resistance (Ωcm^2)
0.7	0	0.26	0.16
	1	0.34	0.17
	2	0.48	0.24
	3	0.56	0.27
	4	0.65	0.28
0.8	0	0.26	0.60
	1	0.33	0.62
	2	0.52	0.87
	3	0.66	0.90
	4	0.90	0.91

Table 1. Effects of the thermal cycles on peak area and roughness factor for the electrodes calculated from the cyclic voltammograms given in Figure 4.

Number of thermal cycle	Peak area ($\text{mA}/\text{cm}^2 \times \text{mV}$)	Roughness factor
0	1919	36.55
1	1828	34.82
2	1664	31.70
3	1649	31.41
4	1450	27.62

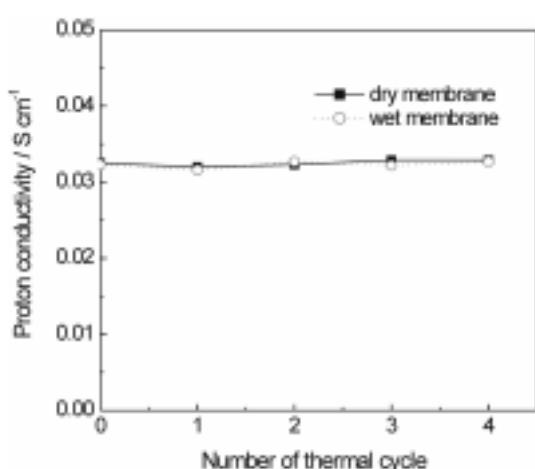


Fig. 6. Effects of thermal cycles from 30 to -10°C on proton conductivity of Nafion 115 kept at 10°C in a wet and a dry state. AC impedance was measured with the applied frequency ranging from 10 Hz to 800 MHz and an excitation voltage of 10 mV.

노출된 전해질 막의 이온전도도는 초기에 0.0325 S/cm, 4회 열순환 후 0.0329 S/cm로 거의 변화가 없었다. 건조상태에서 -10°C에 노출된 전해질 막도 초기 이온전도도 값이 0.0323 S/cm, 4회 열순환 후 0.0327 S/cm로 역시 열순환에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었다. 즉, 전해질 막의 수화여부에 상관없이 물의 결빙이 전해질 막의 이온전도도에 있어 어떠한 영향도 주지 않았다. 이는 열순환에 의한 단위전지의 ohmic 저항의 증가가 전해질 막의 이온전도도 감소에 의한 것이 아니라 전해질 막과 전극사이의 접촉 저항의 증가에 의한 것임을 의미하며, 물의 결빙이 전극의 기공 크기를 증가시켜 촉매-촉매, 촉매-전해질 막의 접촉저항을 증가시킨다는 Fig. 3에 나타낸 BET 분석 결과와도 일치한다.

4. 결 론

겨울철이나 극지방에서 고분자 전해질 연료전지를 자동차용 동력원으로 사용하는 경우 발생할 수 있는 연료전지 내의 물의 결빙이 연료전지의 특성에 미치는 영향을 조사했다. 연료전지 내에 존재하는 물이 결빙과 용해를 반복함에 따라 물의 부피 변화가 반복되고 이에 따라 활성화 분극과 ohmic 분극이 증가하여 연료전지의 성능이 감소했다. 촉매층에 존재하는 물의 부피 변화는 촉매층의 기공의 크기를 증가시키고, 이에 따라 촉매의 표면적과 활성화면적, Pt 이용율을 감소시킴으로써 활성화 분극을 증가시켰다. 전극 구조의 변형은 활성화 분극 뿐만 아니라 ohmic 분극도 증가시켰다. 임피던스 결과는 물의 결빙이 전해질 막의 이온전도도에는 영향을 미치지 않으면서 전자전달저항과 ohmic 저항을 증가시켰음을 보여주었다. 이는 ohmic 저항의 증가가 전극 구조의 변형에 의한 촉매층과 전해질 막의 접촉저항의 증가에 기인함을 의미한다.

참고문헌

1. S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 41C (1989).
2. S. J. Lee and S. Mukherjee, *Electrochim. Acta*, **43**, 3693 (1998).
3. G. Xie and T. Okada, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3057 (1995).
4. D. M. Bernardi, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3344 (1990).
5. R. H. Perry and D. Green, *Perry's Chemical Engineers Handbook*, Sixth Edition, McGraw-Hill (1960).
6. N. J. Fletcher, G. A. Boehm, and E. G. Pow, *U. S. Patents*, **5**, 798, 186 (1998).
7. K. Weisbrod and J. Hedstrom, Progress Report for Fuel Cell Power Systems, p. 85 (2000).
8. M. Cappadonna and J. W. Erning, *J. Electroanal. Chem.*, **376**, 189 (1994).
9. J. -J. Ko, MS Thesis, Korea Univ. (2001).
10. Allen J. Bard, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, p. 351 (1980).