

DC 마그네트론 스퍼터링으로 Pd 박막 입힌 Nafion 막의 특성

황기호[†] · 조원일* · 조병원* · 윤성렬** · 하홍용** · 오인환** · 김광범

연세대학교 금속공학과, *한국과학기술연구원 나노환경연구센터,
**한국과학기술연구원 연료전지연구센터

(2002년 2월 4일 접수 : 2002년 3월 15일 채택)

Characteristics of Nafion Membranes with Pd Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering Technique

Gi Ho Hwang, Won Il Cho*, Byung Won Cho*, Sungryul Yoon**,
Heung Yong Ha**, In-Hwan Oh** and Kwang-Bum Kim

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749 Korea

*Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

**Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

(Received February 4, 2002 : Accepted March 15, 2002)

초 록

상용 고분자 전해질인 Nafion 115 및 Nafion 117막 위에 dc magnetron sputtering 방법으로 Pd 박막을 다양한 두께로 증착한 다음, 개질된 고분자 전해질 막의 morphology, proton 전도도(conductivity), 메탄올 투과도(permeability)를 측정하였으며, membrane and electrode assemblies(MEA)를 구성하여 DMFC 단위전지 성능을 측정하였다. Pd 박막은 Nafion 막이 지니고 있는 단점인 메탄올 crossover에 대한 barrier로서 작용하였지만, 동시에 Nafion 막의 고유 특성인 proton 전도도의 감소를 가져왔다. Pd 박막에 의하여 개질된 Nafion 막의 메탄올에 대한 투과도와 proton 전도도는 Nafion 막 상에 증착된 Pd 박막의 두께가 증가할수록 직선적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 개질된 Nafion 막을 사용하여 제작한 direct methanol fuel cell(DMFC) 단위전지의 성능은 전체적으로 약간 저하되었다.

Abstract : Modified polymer electrolyte membranes were fabricated by the applying dc magnetron sputter-deposited Pd thin layers on the surface of the NafionTM membranes in argon atmosphere. The Pd thin films were characterized by investigating its morphology, methanol permeability, and protonic conductivity. The performance of a direct methanol fuel cell(DMFC) with the modified polymer electrolyte membrane was also tested by the measurement of its currents and voltages under flowing methanol. The Pd thin film could be a barrier layer to methanol crossover, but the protonic conductivity of the modified polymer membrane was reduced. By using the modified polymer electrolyte membranes, both the methanol permeability and the protonic conductivity were decreased with increasing the thickness of Pd thin film. However, the performances of DMFC were almost independent on the thickness of Pd thin films. The effects of methanol concentration in a feeding fuels on the protonic conductivity and the cell performance were also investigated.

Key word : DMFC, Sputtering, Nafion, Pd thin film, Methanol crossover

1. 서 론

최근 전자산업의 급속한 발달로 휴대폰, 노트북, PDA 등과 같은 휴대용 이동 전자제품들이 대중화되어 가고 있다. 하지만, 이러한 제품들의 전원으로 사용되는 배터리는 아직까지 제품의 고성능화를 추구하는데 있어서 만족할 만한 충분한 성능을 제공하지 못하고 있을 뿐 아니라, 가격이 비싸고 무거운 단점을

가지고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위하여, 최근 소형의 메탄올을 연료로 한 직접메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)의 개발연구가 활발히 이루어지고 있다.

메탄올을 연료로 하는 DMFC는 고분자막을 전해질로 사용하기 때문에 상온 상압에서 작동이 가능하며, 또한 메탄올을 액상으로 직접 사용하므로 연료로부터 수소를 개질하는 개질장치가 필요 없게 되어 전체 시스템이 간단하며, 연료의 취급이 용이하여 전지로서의 특성이 높고, 환경오염에도 영향을 미치지 않으므로 미래의 초소형 이동용 전원으로 가장 적합하다고 여겨

[†]E-mail: kiho0411@yonsei.ac.kr

지고 있다^{1,2)}.

현재 높은 촉매 활성도, 전극, 고체전해질, membrane & electrode assemblies(MEA), 그리고 단위전지의 적층 등 많은 분야에 걸친 개발이 활발히 진행되어지고 있으나, 동력원으로서 DMFC를 상용화하지는 못하고 있는 실정이다.

DMFC가 소형의 이동용 전원으로서 상용화되기 위해 해결해야 할 문제 중 하나는 연료극쪽의 메탄올이 고분자전해질 막을 투과하여 공기극 쪽으로 넘어가는 메탄올 crossover이다. 메탄올을 crossover는 공기극 쪽의 전위를 감소시키고 산소의 환원반응을 저해함으로써 결과적으로 DMFC의 성능을 저해시키는 주원인이 되고 있다³⁾. Kuver 등은 DMFC의 양극에서 포텐셜 감소의 원인이 메탄올 crossover에서 기인된다고 보고하였고⁴⁾, Verbrugge는 메탄올이 Nafion막을 쉽게 투과하기 때문에 Nafion을 대체할 수 있는 새로운 막이 필요하다고 보고하였으며⁵⁾, A. Heinzel 등은 메탄올 crossover에 미치는 온도, O₂/air 압력, 메탄올 농도 등의 영향을 보고하였다⁶⁾. 특히, 고분자 고체전해질을 통한 메탄올의 투과를 막거나 감소시키기 위해 여러 방법들이 시도되고 있는데, 첫 번째 방법은 메탄올의 투과를 감소시킬 수 있는 새로운 고분자전해질을 개발하는 것이다. Wainright 등은 phosphoric acid, sulfuric acid 등에 amphoteric acid를 혼합하여 고체전해질인 polybenzimidazole(PBI)를 제조하였으며, PBI 전해질 막은 산화력이 뛰어나며, 열적 안정성과 고온(200°C)에서 우수한 기계적 강도를 가지며 또한, 고온에서 이온 전도도가 뛰어나고, 낮은 메탄올 투과성을 갖는다고 보고하였다⁷⁾. 두 번째 방법은 상용의 고체전해질을 filler 등을 이용하여 개질하는 방법인데, Jia 등은 in-situ polymerization에 의해 poly(1-methylpyrrole)를 Nafion 막에 스며들게 하여 Nafion 막의 메탄올 투과도를 90% 이상 감소시켰으나, proton 이동에 대한 저항이 매우 커 전체적인 전지의 성능은 감소한다고 보고하였다⁸⁾. 또 다른 방법은 proton에 대해 투과성을 갖는 palladium 금속을 이용하여 메탄올의 투과를 막는 것이다. Pu 등은 palladium foil(25 μ m 두께)를 상용 고체전해질 Nafion 115 막 사이에 삽입한 형태의 복합전해질 막을 연구한 결과 proton 전도도가 뛰어나고, 메탄올 crossover 또한 감소하였으나 이 복합 전해질 막을 갖는 polymer electrolyte membrane fuel cell(PEMFC)의 전지 성능이 떨어지는 것으로 나타났다⁹⁾.

또, 최근에 Choi 등은 sputtering 방법으로 palladium 박막 입힌 Nafion 막을 형성하여 개질 전보다 좀 더 향상된 전지 성능을 얻었다고 보고하였다¹⁰⁾. 플라즈마 에칭 방법 및 Pd 박막을 물리적으로 증착하는 방법으로 Nafion 막을 개질하여 메탄올 투과도를 측정하고 전지 성능에 미치는 영향에 대해 실험하여, Pd 박막 개질된 Nafion에서 더 향상된 단위전지 성능을 얻었다고 하였으나, 실험조건이 많이 제한된 것이고, 많은 정보를 포함하진 못하였다.

본 연구에서는 DMFC에 사용되는 고분자 전해질의 메탄올 crossover의 억제에 위하여 Pd 금속 박막을 Nafion 115 및 Nafion 117 막 위에 DC sputtering 방법으로 증착한 다음 그 효과를 알아보았다. 다양한 조건으로 Pd 박막을 증착하였으며, 메탄올 crossover 방지 효과를 알아보기 위해 Impedance Spectroscopy를 이용하여 proton 전도도(conductivity)를 측정하였고, 자체 제작된 투과도 측정 장치를 이용하여 메탄올 투과도(permeability)를 측정하였으며, MEA를 구성하여 각각의 단위전지 성능을 측정하였다. 또한 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM)을 이용하여 증착된 Pd 박막의 단면 및 표면을 관찰하였다.

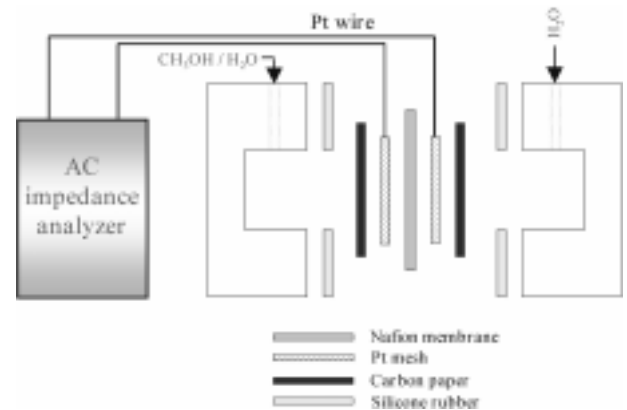


Fig. 1. Schematic diagram of a test cell for protonic conductivity.

2. 실험

2.1. 개질 고분자 전해질 막의 제조

초순수(Resistivity = 18.3 M Ω ·cm)에 보관된 상용 Nafion 115 및 117 막을 거름종이를 이용하여 72시간 동안 건조시킨 후, 막의 한 쪽면 위에 Pd 박막을 DC 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 상온에서 증착하였다. 증착에는 순도 99.9%와 4인치의 크기를 갖는 Pd target을 사용하여, rotary pump와 turbo-molecular pump를 가동시켜 초기 진공도가 6.0 \times 10⁻⁶ torr 이하로 유지되도록 하였다. 증착 전 target 표면의 산화층 형성에 의한 재현성 저하를 막기 위하여 99.999%의 Ar 가스를 주입하여 8.0 \times 10⁻³ torr의 진공도 하에서 DC power 60 W로 10분 동안 target 표면을 pre-sputtering 한 후 Pd 박막을 증착하였으며, 이때 Pd 박막의 두께는 10, 30, 100 nm로 하였다. 각각의 물성 측정에 앞서 Pd 박막이 증착된 Nafion 고분자 전해질 막을 초순수에 보관하였다.

2.2. Proton 전도도 및 메탄올 투과도 측정

Proton 전도도를 측정하기 위한 셀을 자체적으로 제작하였으며, 제작된 셀의 개략적인 그림은 Fig. 1과 같다. Nafion 막을 중심으로 양쪽에 전극으로 Pt mesh를 사용하였고, 확산층으로 탄소종이를 사용하였으며, 용액이 새지 않도록 실리콘 rubber를 이용하여 밀폐시켰다. 이들을 잡아주는 역할을 하면서 연료 및 물이 들어갈 양쪽의 블럭은 이크릴을 이용하여 제작하였는데, 이크릴 블럭 위쪽에는 연료를 주입할 수 있는 주입구를 설계하였으며, 반응 전극의 면적은 1 cm²로 하였다. Impedance analyzer(Zhaner, IM6)를 이용하여 위에서 제작된 셀에서 측정 주파수 범위 10 Hz에서 3 MHz로 하고, 전압진폭은 10 mV로 하여 2전극 system으로 proton 전도도를 측정하였다. proton 전도도는 Impedance analyzer를 이용하여 복합전해질 막의 저항값을 측정하고, $k = d/(R \cdot r \cdot A)$ 식을 이용하여 결정하였다(k : proton 전도도, d : 복합 전해질막 두께, R : 저항, r : 표면형상계수, A : 전극 면적). Nafion 및 Pd 박막이 코팅된 복합전해질 막은 모두 표면이 큰 요철 없이 균일하다고 판단하여 표면형상계수(r)은 1로 하였다.

메탄올 투과도는 자체 제작된 투과도 측정 장치를 이용하여 25°C에서 측정 하였으며, 그 개략도는 Fig. 2와 같다. 전체적인 외형은 이크릴을 이용하여 내부가 보일 수 있도록 하였으며, A와 B 부분 사이에 Nafion을 고정할 수 있게 하였고, A, B 각각에는 stirrer bar를 장착하여 셀 외부에서 회전하는 자석과의

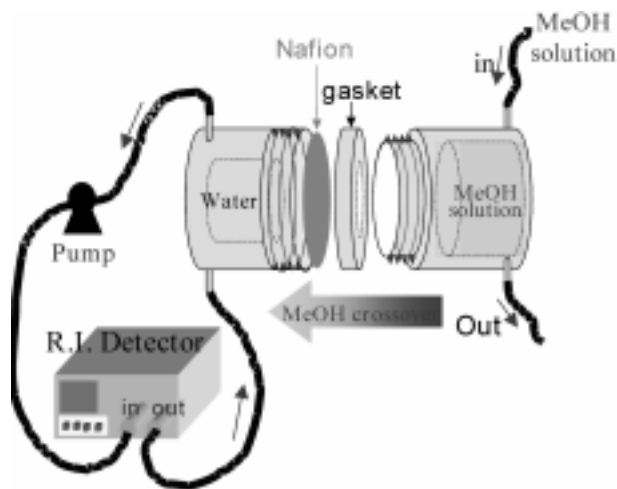


Fig. 2. Schematic diagram of an in-house permeation cell.

인력에 의해 회전하여, 두 compartment 내의 용액이 균일하게 잘 혼합될 수 있도록 하였다. A부분에는 일정한 메탄올 농도를 갖도록 초순수와 혼합된 2 M 혹은 임의의 농도를 갖는 메탄올 용액이 중력에 의해 공급되며 계속해서 빠져나가도록 하였다. B부분에는 초기에 초순수를 채운 다음, refractive index(RI) detector에 연결하여 투과되어 축적된 메탄올이 느린 속도로 순환하여 그 양을 시그널을 통해 알 수 있도록 하였다. 측정된 시그널은 다음 식에 의해 메탄올 투과도로 나타나게 된다. 투과도 P 는,

$$P = \frac{dC_B}{dt} \frac{V_B}{C_A} \frac{L}{A}$$

dC_B/dt : slope of RI Calibration

C : methanol concentration

V : volume of subscript compartment

A : Nafion membrane area

L : membrane thickness in wetted state

로 나타나게 된다.

2.3. 단위전지 성능시험

단위전지의 성능은 음극촉매인 Pt black(촉매 담지량 = 3 mg/cm²), 양극촉매인 Pt-Ru black(촉매 담지량 = 3 mg/cm²)과 Nafion 막을 MEA로 구성하여 측정하였다. 음극 및 양극에 촉매로 사용된 Pt, Ru는 Johnson Matthey, Inc. 제품을 사용하였으며, Teflonized 탄소 종이(Toray)를 확산층으로 사용하였다. 모든 실험은 28 cm² 전극 면적을 갖는 소형의 DMFC를 이용하여 실시하였고, 셀은 flow channel을 갖는 정사각형의 graphite 판 사이에 MEA를 샌드위치 구조로 구성하였다.

단위전지의 성능 측정을 위해, 먼저 MEA를 구성하여 단위전지를 조립한 후, DMFC 단위전지 station에 장착하였으며, 내부 가습과 동시에 연료극 쪽에는 1 M 메탄올을 공기극 쪽에는 대기압의 산소 가스를 90°C에서 12시간 동안 주입하며 작동하여 steady-state를 유지하였다. 그런 후 electronic loader를 이용하여 전류를 단계별로 증가시키며, 2 M 메탄올 연료를 흘려주며 전류-전압 및 전력 밀도 곡선을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Pd 박막의 특성

Pd 박막을 Nafion 고분자 전해질의 표면에 여러 다른 두께로 증착하였으며, SEM을 이용하여 그들의 morphology를 관찰하였다. Fig. 3은 Pd 박막이 증착된 Nafion 표면에 대한 SEM 사진이다. Fig. 3(a)에서 Nafion 표면에 균일하게 증착된 Pd 박막을 볼 수 있으며, Nafion의 표면 형상에 따라 약간 울퉁불퉁

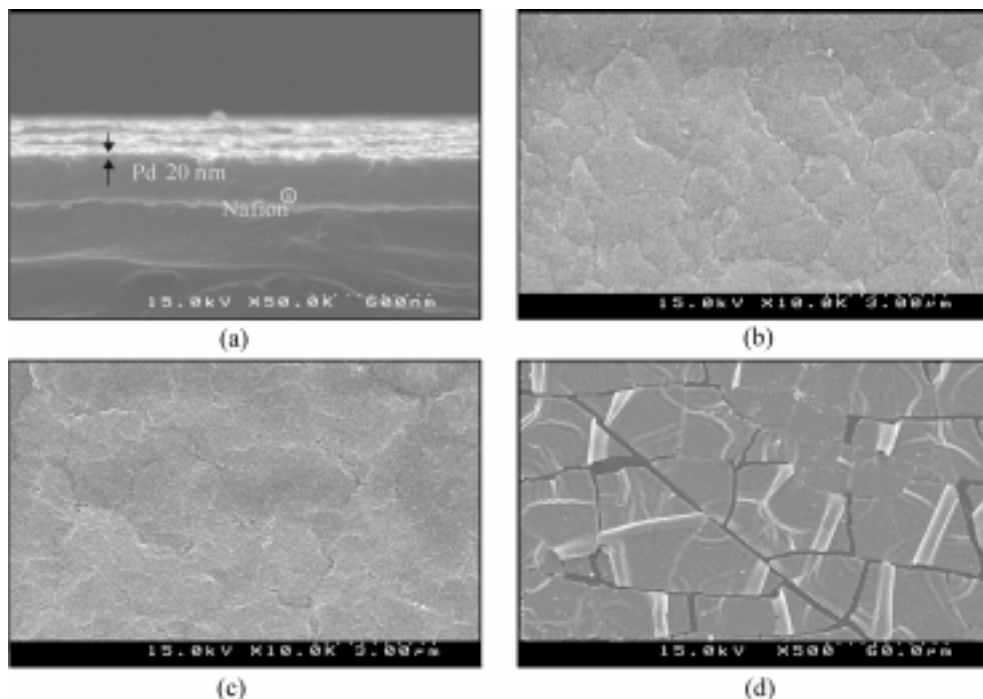


Fig. 3. SEM images of Pd thin film on Nafion. (a) cross section, (b) Pd 10 nm, (c) Pd 30 nm, (d) Pd 100 nm.

하였다. 두께가 30 nm 이하일 때(Fig. 3(b),(c))는 고르고 치밀하며, 고분자 막에 잘 접착하였고 미세한 균열을 가진 것을 볼 수 있다. 그러나, 증착된 Pd 박막의 두께가 100 nm 이상이 될 경우에는 큼직한 균열이 생겨나는 것을 볼 수 있었고, 초순수에 장기간 보관할 경우 Nafion 표면으로부터 조금 떨어져 나가는 것을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 복합전해질 막에서 Nafion 고분자 전해질과 Pd 박막의 팽창계수의 차이 때문으로 여겨진다. 증착 후 초순수에서 보관하게 되는데, 이 경우 Nafion 막은 물을 머금으며 폭 및 두께 방향으로 팽창하게 되지만, 금속인 Pd는 팽창하지 않는다. 즉 Nafion의 고유 성질인 수분에 대한 팽윤성에 기인하는 인장력 때문에, 표면에 증착된 Pd 금속 박막의 균열의 확대 혹은 분리현상이 나타나게 된다. 따라서 본 실험에서는 Pd 박막의 두께를 100 nm 이하로 하여 실험하였다.

3.2. Proton 전도도 및 메탄올 투과도

Fig. 4는 Nafion 117 막에 증착된 Pd 박막의 두께에 따른 proton 전도도의 변화를 보여준다. Pd 박막이 증착되지 않은 순수 Nafion 117의 경우, 문헌에서 보고되는 값(0.08 S/cm) 보다 많이 떨어지는 0.0206 S/cm을 나타내는데, 이러한 전도도의 차이는 실험 방법의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 문헌에서는 긴 리본타입의 전극을 Nafion 117막의 한쪽 면에 두고 일정한 거리를 유지시키고 4전극 셀을 구성하여, Nafion 표면을 통한 proton의 전도도를 측정하였으나¹¹⁾, 본 실험에서는 Nafion의 반대쪽 면에 전극을 위치시키고 2전극 셀을 구성하여 Nafion 내부를 통한 proton의 전도도를 측정하여 계산한 결과이다. 문헌에서 비록 좋은 proton 전도도를 보고하고 있지만, 실제로 proton이 이동하는 Nafion 내부의 proton 전도도가 의미가 있을 것으로 생각된다. Nafion에 증착된 Pd 박막의 두께가 두꺼워질수록 proton 전도도는 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 전체적인 proton의 이동 거리가 증가하거나 혹은 proton이 Pd 금속을 통과하게 되면 이온 성질을 잃고 수소원자 또는 수소분자를 형성하는 데 기인하는 것으로 사료된다. 따라서 Pd 금속 박막이 proton의 전도에 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 판단되었다. 여기서, Pd 박막에 생겨나 균열은 Pd 박막 두께가 얇은 경우와 두꺼운 경우 그 양상이 다르게 나타났지만, 전체적인 균열의 양은 큰 차이가 없을 것으로 생각하였다.

일반적으로 전도도 셀의 양쪽 부분에 모두 순수한 물을 채우

고 전도도를 측정하게 되는데¹¹⁾, Nafion은 순수한 물보다 메탄올 용액을 더 빨리 머금으며, 그로 인한 팽창도 더 빠르다. 따라서 전도도 셀의 한쪽 부분에 여러 다른 농도의 메탄올을 주입하여 메탄올 농도에 따른 proton 전도도를 측정한 결과, 메탄올 농도에 따라 proton의 전도도는 별 차이가 없음을 볼 수 있었다(Fig. 5). Proton 전도도는 복합전해질 막 자체의 고유한 값이므로 동일한 복합 전해질 막에서는 메탄올 농도에 따른 proton 전도도는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

Fig. 6은 두께가 다른 Nafion 115(두께 : 0.127 mm) 및 117(두께 : 0.183 mm)에 대하여 측정한 Pd 박막의 증착 두께에 따른 메탄올의 투과도를 나타낸 결과이다. Pd 박막을 증착한 복합전해질 Nafion 막의 메탄올 투과도는 Pd 박막의 증착 두께가 두꺼워 질수록 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 순수한 Nafion 115의 경우 $3.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 메탄올 투과도를 가지며, Pd 100 nm가 증착된 경우 $1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 메탄올 투과도를 가져, 약 43 %의 메탄올 투과도의 감소가 나타났으며, Nafion 117의 경우에는 100 nm가 증착된 경우 순수 Nafion 117에 비해 약 23%의 메탄올 투과도 감소를 일으켜, Nafion 117에 비해 Nafion 115에서 메탄올의 투과도 감소가 더 크게 나타난 것을 볼 수 있다. 투과도의 감소정도가 다르게 나타난 것에 대한 정확한 원

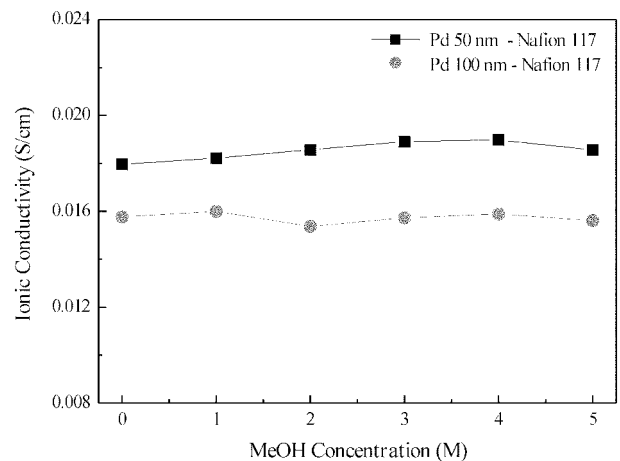


Fig. 5. Effect of methanol concentration on protonic conductivity of Pd-layered Nafion117.

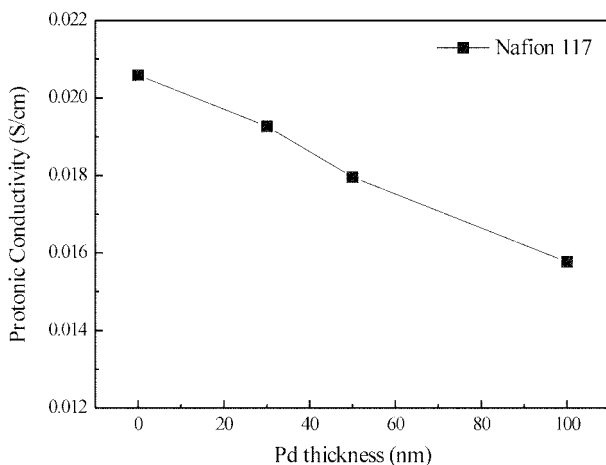


Fig. 4. Effect of Pd thickness on protonic conductivity of Pd-layered Nafion 117 membranes.

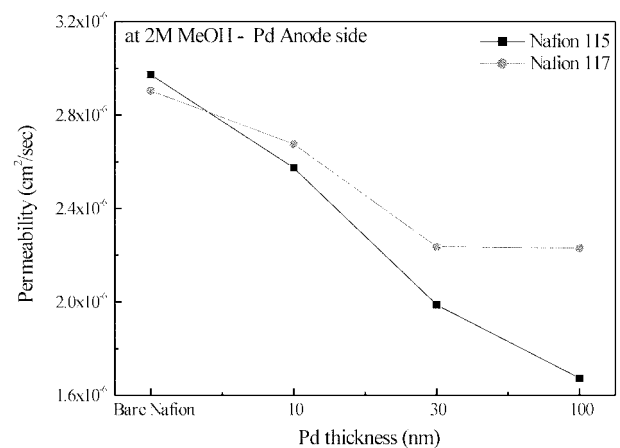


Fig. 6. Effect of Pd thickness on methanol permeability through Pd-layered Nafion membranes.

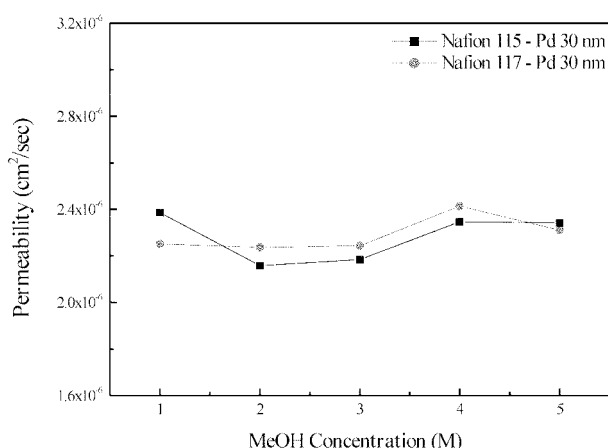


Fig. 7. Effect of MeOH concentration on methanol permeability through Pd-layered Nafion membranes.

인은 알 수 없으며, 더 얇은 Nafion 115에서 Pd 박막의 효과가 크게 나타났거나, Nafion 115 및 117 표면상의 Pd 박막의 다른 균열 모양 때문이 아닌가 생각된다. Fig. 7은 Nafion 115 및 117 막에 Pd 박막을 30 nm의 두께로 증착한 다음, 메탄올 농도에 따른 투과도를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 메탄올의 농도에 따라서 Pd 박막이 코팅되어 개질된 복합 전해질 막의 메탄올 투과도는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 메탄올 투과도 역시 proton 전도도와 마찬가지로 복합 고분자 막 자체의 특성으로, 측정시 사용한 메탄올 농도를 고려하여 계산되었으므로 농도에 따라 메탄올의 투과도가 차이가 없는 것이라 할 수 있다.

3.3. 단위전지 성능

Fig. 8과 Fig. 9는 여러 두께의 Pd 박막이 증착되어 개질된 Nafion 115, 117 복합 전해질 막의 단위전지 성능을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 전체적으로 볼 때 순수 Nafion 및 Pd 개질된 복합전해질 막에서 Nafion 115의 경우가 Nafion 117의 경우에 비해 약간 더 높은 성능을 나타내었으며, 이러한 결과는 다른 문헌에서 보고된¹²⁾ 내용과 유사하게 Nafion의 두께가 얇을수록 더 우수한 성능을 나타내었다. Pd 박막이 증착된 경우에는 순수한 Nafion에 비해 DMFC 성능이 저하되었으며, 특히 높은 전류밀도에서 100 nm의 두께로 Pd 박막이 증착된 경우 전력밀도가 크게 감소하였다. 이러한 경향은 Nafion 117에서 더 크게 나타났다. Pd 박막의 증착에 의하여 메탄올 crossover는 감소하였지만, Pd 박막에 의해 proton의 전도도가 감소하여 이를 사용한 DMFC 전지의 전력밀도가 감소하는 것으로 생각된다.

Pd 박막의 증착에 따른 DMFC 단위전지 성능 저하의 결과는 Choi 등이 보고한 문헌¹⁰⁾의 내용과는 차이가 있는 결과인데, Choi등은 sputtering 방법으로 Pd 박막을 20 nm 증착하여 단위전지 성능의 증가를 가져왔다고 하였지만, 본 실험에서는 약간의 성능 감소가 있었다. Choi 등이 보고한 논문에서는 200 mA/cm² 이하의 낮은 전류밀도에서 순수 Nafion과 Pd 박막에 의하여 개질된 Nafion의 전압-전류밀도만을 구하여 성능의 증가를 주장하였는데, 본 실험에서는 300 mA/cm² 이하의 전류 밀도에서는 순수 Nafion과 Pd 박막 개질된 Nafion의 성능은 별 차이가 없었으며, 높은 전류밀도에서 Pd 박막 개질된 Nafion의 성능이 약간 감소하였다.

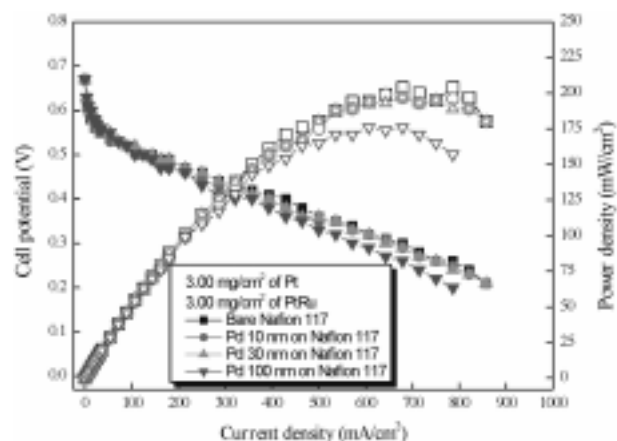


Fig. 8. Performance of Pd-layered Nafion 117 membranes.

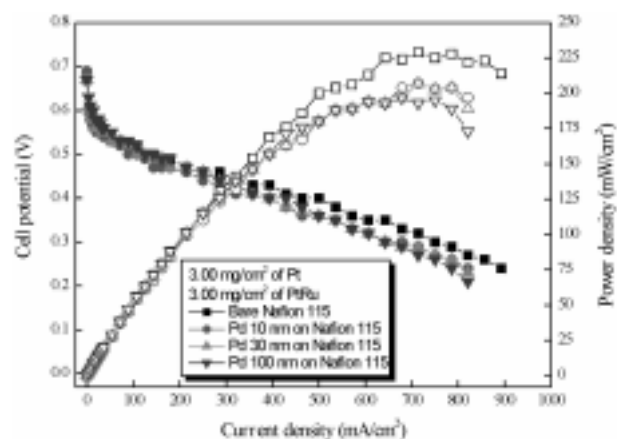


Fig. 9. Performance of Pd-layered Nafion 115 membranes.

4. 결 론

본 실험에서는 메탄올 crossover의 방지를 위하여 Pd 박막을 상용 Nafion 고분자 전해질에 sputtering 방법으로 증착하여 proton 전도도, 메탄올 투과도 및 단위전지 성능을 시험하였다. Pd 박막의 Nafion에 대한 접착성은 우수하였으나, Nafion 고분자 전해질은 물을 머금으면 팽창하는 특성을 가지므로 복합전해질 막을 물에 담글 경우, 증착된 Pd 박막에 균열이 발생하였다. Pd 박막의 증착두께가 두꺼울수록 메탄올 투과도는 감소하였으나, proton 전도도 역시 함께 감소하는 것을 볼 수 있었다. 전체적인 단위전지 성능 또한 Pd 박막의 증착에 따라 감소하는 것을 볼 수 있었는데, 이러한 결과는 proton 전도도의 감소 때문인 것으로 생각된다.

본 연구에서 목적인 Pd 박막의 증착으로 메탄올의 투과도는 감소하였으나 proton의 전도도가 감소하여 전체적인 전지 성능이 감소하였다. 이러한 문제점을 보완하기 위해, 현재 proton 전도도의 감소 없이 메탄올 투과를 최소화 할 수 있는 방법을 연구 중에 있다.

참고문헌

1. J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, R. R. Engleman, M. G. Klett,

- "Fuel Cell Handbook", 6-12, DOE/FETC-99/1076 (1998).
2. Bruce R. Rauhe, Jr., Frank R. McLarmom, and Elton J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1073(1995).
 3. M. Baldauf, W. Preidel, *J. Power Sources*, **84**, 161(1999).
 4. A. Kuver, I. Vogel, and W. Vielstich, *J. Power Sources*, **52**, 77(1994).
 5. M. Verbrugge, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 417(1989).
 6. A. Heinzel, V. M. Barragan, *J. Power Sources*, **84**, 70(1999).
 7. J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, M. Litt, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L121(1995).
 8. N. Jia, M. C. Lefebvre, J. Halfyard, Z. Qi, P. G. Pickup, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 529(2000).
 9. C. Pu, W. Huang, K. L. Ley, S. Smotkin, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L119(1995).
 10. Won Choon Choi, Fu Dam Kim, Seong Ihl Woo, *J. Power Sources*, **96**, 411(2001).
 11. Tomas A Zawodzinski, Jr., Michal Neeman, Laurel O. Sillerud, Shimshon Gottesfeld, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6040(1991).
 12. Doo Hwan Jung, Chang Hyeong Lee, Chang Soo Kim, Dong Ryul Shin, *J. Power Sources*, **71**, 169(1998).