

## 직접 메탄올 연료전지용 산화극 제조 변수가 성능에 미치는 영향

김준희 · 하흥용\* · 오인환\* · 홍성안\* · 이호인†

서울대학교 응용화학부

\*한국과학기술연구원 연료전지 연구센터

(2002년 10월 7일 접수 : 2003년 1월 6일 채택)

## Effects of the Variables in the Fabrication of Anode on the Performance of DMFC

Joon-Hee Kim, Heung Yong Ha\*, In-Hwan Oh\*, Seong-Ahn Hong\*, and Ho-In Lee†

School of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

\*Fuel Cell Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received October 7, 2002 : Accepted January 6, 2003)

### 초 록

직접 메탄올 연료전지(DMFC)의 산화극 제조 변수들에 따른 단위전지의 성능변화 관찰 및 특성분석을 수행하였다. 촉매층에서의 이온 전도도에 영향을 주는 이오노머의 양과, 이오노머와 촉매의 결합구조를 결정하는 촉매 슬러리의 용매를 변수로 하였다. 전체 이오노머의 비가 0.6일 때 최고 성능을 보였으며 분극 저항도 가장 작게 나타났다. 전기화학적 활성면적도 이오노머가 늘어날수록 증가하였다. 극성이 작은 용매일수록 이오노머가 잘 용해되지 않아 촉매 응집체의 크기가 커졌다. 기존의 물이나 알코올 종류의 용매들에 비해 극성이 낮은 DPK ( $\epsilon = 12.60$ )를 사용하여 제조한 전극이 가장 높은 성능을 보였으며 낮은 분극 저항값을 가졌다.

**Abstract:** Single cell performance has been investigated and characterized with variables in the fabrication of DMFC anode. The performance was checked as a function of ionomer content which affects ion conductivity in the catalyst layer, and catalyst slurry solvent which determines structure of agglomerates consisting of an ionomer and a catalyst. Anode with total ionomer to catalyst ratio of 0.6 showed the best performance and the lowest polarization resistance. Also, electrochemically effective surface area increased with ionomer content. As solubility of the ionomer decreases with decreasing solvent polarity, the size of agglomerates consisting of a catalyst and an ionomer became larger in the less polar solvent. The anode using DPK ( $\epsilon = 12.60$ ) as a solvent, which is less polar than generally-used water or alcohol species, showed the maximum performance and the lowest polarization resistance.

**Key words :** DMFC, Ionomer content, Conductivity, Solvent, Polarization resistance.

### 1. 서 론

최근 직접 메탄올 연료전지에 대한 관심의 고조와 함께, 그에 관한 여러 가지 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1-3)</sup>. 메탄올 연료전지 시스템에서는 대부분의 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)와 마찬가지로 주로 나뉘은 전해질을 사용하고 있다. 그러나 이러한 전해질 막은 액체 전해질과 달리 전극 내로 침투해 들어가지 못한다. 그러므로 활성면적은 전해질과 접한 부분으로 제한되고 결과적으로 촉매의 이용률이 감소하게 된다. 이러한 약점을 극복하기 위하여 전해질 막과 같은 물질의 이오노머 용액을 적당한 용매에 녹인 후, 촉매층 내에 함침시켜 촉매와 전해질 사이의 수소이온 전도도를 향상시킨다. 특히 촉매층 내에 들어가는 이오노머의 양과, 용매에 의해 결정되는 촉매와 이오노머가 이루게 되는 구조는 전해질막-전극 결합체(membrane-

electrode assembly, MEA)의 성능에 결정적인 영향을 주게 된다.

이미 고분자 전해질 연료전지 분야에서는 전극구조에 나뉘은 이오노머를 함침시키고 그 양을 최적화하는 연구가 많이 진행되어져 왔다<sup>4-7)</sup>. 이들에 따르면 촉매층 내의 함침된 이오노머로 인해 전하 전달 저항이 크게 감소하였고 전기화학적 활성면적이 증가하였다. 그리고 필요한 백금 촉매의 양도 많이 줄일 수 있었다. 따라서 이오노머 양의 최적화를 위해 성능 측정과 각종 전기화학적 분석이 이루어졌다<sup>6,7)</sup>. 그러나 PEMFC에서와는 달리 직접 메탄올 연료전지에서는 이오노머 양이 연료전지 성능에 미치는 영향에 대하여 직접적으로 알이본 것은 그다지 많지 않다. 예를 들면, Thomas 등<sup>3)</sup>은 상용 비담지 촉매에 대하여 이오노머 양을 조절하여 온도에 따른 단위전지의 성능(0.5 V에서의 전류밀도)을 관찰하였다. 그리고 Arico 등<sup>8)</sup>은 E-Tek사에서 제조한 담지 촉매와 비담지 촉매를 사용하여 이오노머 양의 영향을 살펴본 결과, 담지 촉매에서 더 많은 이오노머가 필요하다는 것을 밝혀냈다. 그러나 DMFC 산화극 반응물은 액체인 메

†E-mail: hilee@snu.ac.kr

탄을 용액이므로 수소를 사용하는 PEMFC와는 그 변화의 경향이 다르게 나타난다. 나피온 이오노머는 물보다 메탄올에 더 심하게 팽윤되며 약간은 용해되기도 한다. 그러므로 촉매와 이오노머로 이루어진 촉매층에서의 구조적인 변화는 가습된 수소를 사용하는 것보다 더욱 심하게 일어나게 된다.

단위전지의 성능에 영향을 줄 수 있는 또 다른 전극 제조 변수는 촉매 슬러리를 준비하는데 사용되는 용매를 들 수 있다. Uchida 등<sup>9)</sup>에 따르면, 용매 내의 이오노머의 상태는 용매의 극성에 따라 변하게 되며 그에 따라 얻어지는 촉매층의 구조 또한 바뀌게 된다. 예를 들어, 메탄올이나 이소프로필 알콜(IPA) 같이 유전상수( $\epsilon$ )가 10 이상인 극성 용매에는 이오노머가 잘 녹으나,  $3 < \epsilon < 10$ 의 용매의 경우에는 콜로이드가 형성된다. 그리고 hexan과 같은 무극성 용매( $\epsilon < 3$ )에서는 침전물을 형성하여 가라앉는다. 따라서 콜로이드 상태의 촉매 슬러리를 사용하여 전극을 제조하면 2차 기공(secondary pore)이 발달하게 되어 PEMFC의 성능이 크게 향상되는 결과를 보였다.

본 연구에서는 DMFC 산화극에 사용되는 이오노머의 양과 촉매 슬러리의 용매를 변화시켜 단위전지의 성능에 미치는 영향을 살펴보았다. 특성분석을 위하여 산화극의 임피던스 값과 순환전압전류곡선을 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. Membrane & electrode assembly (MEA)

#### 2.1.1. 전극 제조

환원극은 다음과 같이 제조하였다. 촉매로는 47 wt% Pt/C (Tanaka)를 사용하였고, 용매인 IPA와 5% Nafion® 용액을 촉매와 혼합하여 초음파 교반시켰다. 제조된 촉매 슬러리는 스프레이 건을 이용하여 테프론으로 처리된 탄소종이(Toray, TGP-H-060)에 골고루 뿌려준다. 뿌려주는 촉매량은 금속을 기준으로  $3 \text{ mg/cm}^2$ 이었다. 사용되는 총 이오노머의 양은 촉매에 대한 무게비로 0.3이었다. 산화극도 환원극과 같은 방법으로 제조되었는데, 사용된 촉매는 53 wt% PtRu/C (Tanaka)이었으며 이오노머의 양은 촉매에 대한 무게비로 0.1~0.8을 사용하였다. 산화극에는 IPA 외에도 methanol, dipropyl ketone (DPK) 등의 여러 가지 용매들도 사용하였으며 이때 이오노머의 양은 촉매에 대한 무게비로 0.6을 사용하였다.

#### 2.1.2. MEA 제조

MEA 제조를 위해 전해질 막은 Nafion® 117 (Du Pont)을 5% 과산화수소 수용액과 1 M 황산용액으로 80 °C에서 처리하여 사용하였다. 처리된 전해질 막의 양쪽에 환원극과 산화극을 놓고 140 °C, 70 기압에서 2 분 30 초간 압착시켜 MEA를 제조하였다.

### 2.2. 단위전지 구성 및 운전

단위전지는 반응물의 공급을 위해 ㄷ자형(serpentine type)의 유로가 형성된 흑연판과 알루미늄 end plates로 이루어진 전지틀에 전극면적  $25 \text{ cm}^2$ 의 MEA를 실리콘 재질의 개스킷과 함께 체결한 형태로 구성되어 있다. 전지의 성능 측정은 전기부하기(electronic loader, Daegil electronics, EL 500P)에 연결한 후 galvanostat법으로 전압과 전류를 측정하였다. 환원극에는 250 sccm의 산소를 가습기를 통과도록 한 후 공급하였다. 산화극에는 메탄올의 연속적인 순환 공급을 위해 펄스스타일 펌프를 이용하여 2 M 메탄올 수용액을 5 cc/min의 유속으로 흘려주었다. 작동 온도는 90 °C, 압력은 1 atm으로 항상 일정하였다.

### 2.3. 전기화학 측정법

#### 2.3.1. 순환전압전류법(Cyclic voltammetry, CV)

산화극 촉매층의 전기화학적 활성 표면적을 측정하기 위하여 순환전압전류법을 이용하였다. 산화극의 CV는 30 °C에서 Potentiostat/Galvanostat (EG&G)을 이용하여 측정하였다. 전극 및 MEA의 제조법은 위와 같으나 전극 면적을  $2.25 \text{ cm}^2$ 로 하였다. 작동전극인 산화극에는 가습된 질소(200 sccm)를 공급하고 기준전극이자 상대전극인 환원극에는 가습하지 않은 수소(200 sccm)를 공급하였으며, 전위(potential)는 50 mV/sec의 속도로 -400~1300 mV (vs. NHE)의 범위에서 측정하여 CV 곡선을 얻었다.

#### 2.3.2. 임피던스 분석(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)

임피던스 데이터는 모두 운전중인 단위전지에서 얻었으며 Solartron FRA 1255B와 IM6을 이용하였다. 환원극에는 위와 마찬가지로 수소(200 sccm)를 흘려주어 기준전극(normal hydrogen electrode, NHE)이자 상대전극으로 하였으며, 산화극에는 2 M 메탄올 수용액(5 cc/min)을 공급하였다. 측정 주파수 영역은 5 mHz~10 kHz (30 °C)와 50 mHz~1 kHz (90 °C)이었으며 전압 진폭은 5 mV를 넘지 않도록 교류전류 진폭을 조절하였다.

### 2.4. 촉매층 구조분석

촉매층 내부의 기공분포를 측정하기 위하여 질소 흡착에 의한 BJH법(Micromeritics ASAP 2010)과 수은침투법(Mercury porosimeter, Micromeritics 9220)을 이용하였다. 또한 촉매층 내부의 구조를 직접 살펴보기 위하여 주사전자현미경(SEM)을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 산화극 촉매층의 이오노머 양 변화

Fig. 1은 산화극(anode) 촉매층 내에서 이오노머 양의 변화에 따른 전지 성능을 분극곡선으로 나타낸 것이다. 이오노머/촉매 = 0.6일 때가 가장 높은 성능을 나타내고 있다. 이오노머는 촉

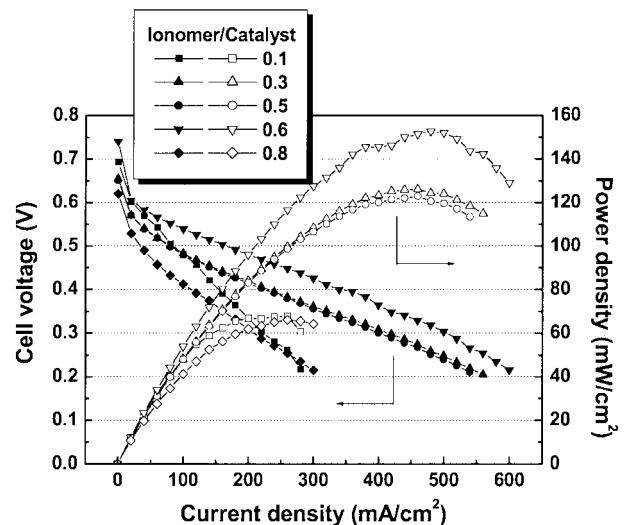


Fig. 1. Effects of the ionomer content in an anode catalyst layer on the cell performance at 90 °C with O<sub>2</sub>.

매층 내에서 수소이온의 전도도를 높여주는 역할을 해주기 때문에 충분한 양이 확보되어야 한다. 그러나 지나치게 많은 양이 존재하게 되면 오히려 성능이 떨어지게 되는데 이는 이오노머가 촉매의 활성점을 두텁게 가리게 되어 메탄올의 전달이 어렵게 되고, 또한 생성물인 이산화탄소의 배출도 어려워져서 일어나는 현상이다. 반대로 이오노머의 양이 너무 적어지게 되어도 마찬가지로 성능이 떨어지게 되는데, 이 때는 생성된 수소이온이 전해질로 전달될 수 있는 경로가 줄어들어 수소이온 전달 저항이 증가하기 때문이다. 전지의 성능을 0.3, 0.4, 0.5 V에서의 전력밀도로 따로 정리하여 Fig. 2에 나타내었다. 여기서는 0.5 V에서 0.3 V로 갈수록, 즉 높은 전류밀도 영역으로 갈수록 이오노머 양의 변화에 따른 전력밀도의 편차가 심해짐을 알 수 있다. 그리고 이오노머/촉매의 비가 0.3~0.5일 때는 대체로 비슷하고, 0.6일 때 가장 뛰어난 성능을 보이고 있다. 기존의 연구에서는 담지촉매에 대해서는 0.5 미만의 경우에 대해서만 수행하였으므로<sup>8)</sup> 이와 같이 0.6의 비에서 증가하여 가장 뛰어난 성능을 보이는 것에 대한 연구는 아직 발표된 바 없다. 이와 같이 0.6의 비에서 최고의 성능을 보이는 것은 메탄올 크로스오버와 촉매의 비표면적 등이 복합적으로 관련된 것으로 보이며 이에 대해서는 현재 연구 중에 있다.

Fig. 3에서는 이오노머 양 변화에 따른 산화극의 전기화학적

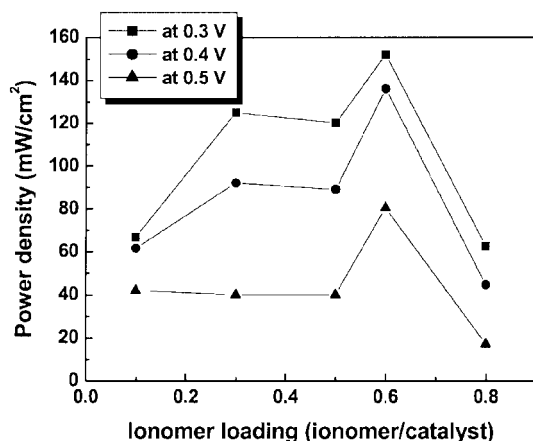


Fig. 2. Power density as a function of ionomer loading at each single cell voltage depending on ionomer contents.

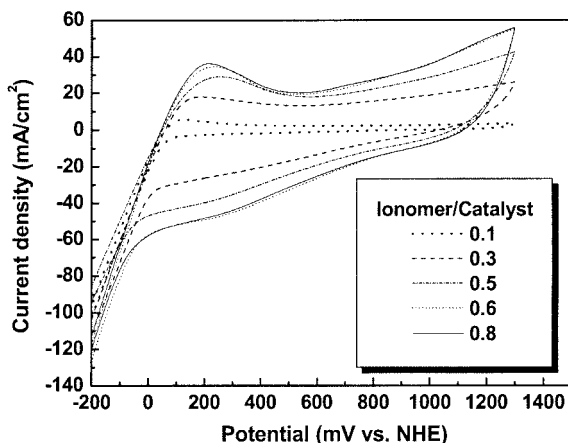


Fig. 3. Cyclic voltammograms for anodes with varying ionomer content.

활성면적을 계산하기 위한 순환전압전류곡선(CV)을 나타내었다. 전극 촉매층에서 일어나는 반응은 전기화학적 반응이므로 이 면적이 클수록 좋은 성능을 나타낸다고 할 수 있다. 이오노머의 양이 늘어남에 따라 수소 산화피크(100~300 mV vs. NHE)의 면적이 증가하였다. 0.6의 비 정도에서부터는 더 이상 면적이 늘어나지 않고 있는 것으로 보아 이 때의 이오노머 양이면 촉매를 이용하는데 충분한 것을 알 수 있다. DMFC에서는 기존의 PEMFC의 경우에서 이오노머/촉매의 비가 약 1/3일 때 최적이었다<sup>10)</sup>과는 달리 전기화학적 활성면적을 크게 하기 위해서 더 많은 이오노머가 필요한 것을 알 수 있다. 그리고 Pt/C 촉매와는 다르게 PtRu/C 촉매에서는 capacitor 역할을 하는 ruthenium oxide나 hydrous ruthenium oxide의 존재로 인하여 이중층이 훨씬 두꺼웠다<sup>11,12)</sup>. 이는 이오노머의 양이 늘어나 이온전도도가 증가할수록 함께 증가하였다.

Fig. 4에는 30 °C에서 산화극의 임피던스 값(at 0.4 V)을 나타내었다. 이크의 지름은 전극의 분극저항을 나타내며 이크 왼쪽(높은 주파수 영역)에서 횡축과 교차하는 점은 전해질 저항을 의미한다. 이오노머/촉매의 비가 0.6일 때까지는 이오노머의 양이 증가함에 따라 분극저항이 계속 감소하고 있다. 이는 수소이온 전도물질인 이오노머의 양이 충분해지면서 결과적으로 전하 전달 저항이 크게 감소하게 되었기 때문이다. 0.8일 때는 오히려 저항이 증가하였는데 이오노머는 전자를 전도시킬 수 없는 부도체이므로 이오노머의 양이 지나치게 늘어나면 전하전달 저항이 증가하게 되고 반응물 전달 경로가 막히게 되어 물질전달 저항이 증가하게 된다. 물질전달 저항의 증가여부를 확인하기 위해서는 더 높은 전위에서의 값들과 비교해 보아야 한다<sup>13)</sup>. 전해질 저항은 이오노머 비가 클수록 감소하는 경향을 보였으나 이오노머의 양이 어느 정도 이상(이오노머/촉매 = 0.5)만 되면 큰 차이가 나타나지 않았다.

산화극 촉매층의 구조를 확인하기 위하여 질소흡착법 및 주사전자현미경을 이용해 분석하였다. Fig. 5는 각 산화극의 기공 크기 분포를 질소흡착법을 이용하여 측정하여 나타낸 것이다. 예상대로 이오노머의 양이 늘어날수록 기공의 부피는 줄어들었다. 이오노머의 무게비가 0.6~0.8의 범위에서는 더 이상 변화가 없었는데 이 범위 이상의 양의 경우에는 촉매 내의 기공구조 변화보다는 촉매와 이오노머의 응집체에 의한 구조변화만이 나타나게 된다. Fig. 6은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 각 산화극의 구조를 관찰한 것이다. 무게비가 0.6, 0.8인 경우에는 입자의 크기가 다른 전극들에 비해 약 2~3배 커져 있음을 알 수 있다.

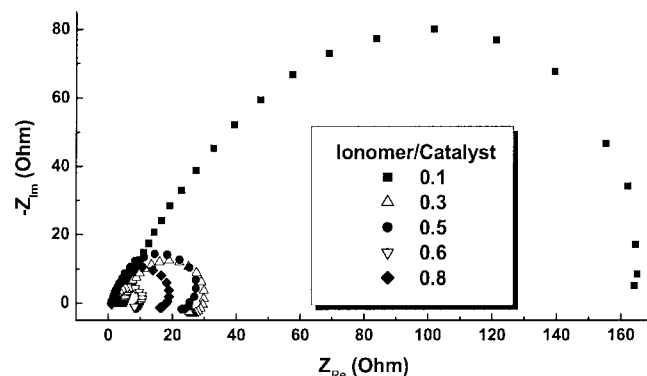


Fig. 4. Nyquist plots for anodes with varying ionomer content (at 30 °C, 0.4 V vs. NHE).

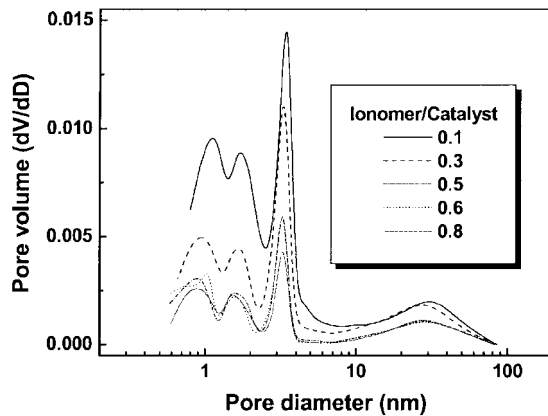


Fig. 5. Pore size distributions of anodes with varying ionomer content.

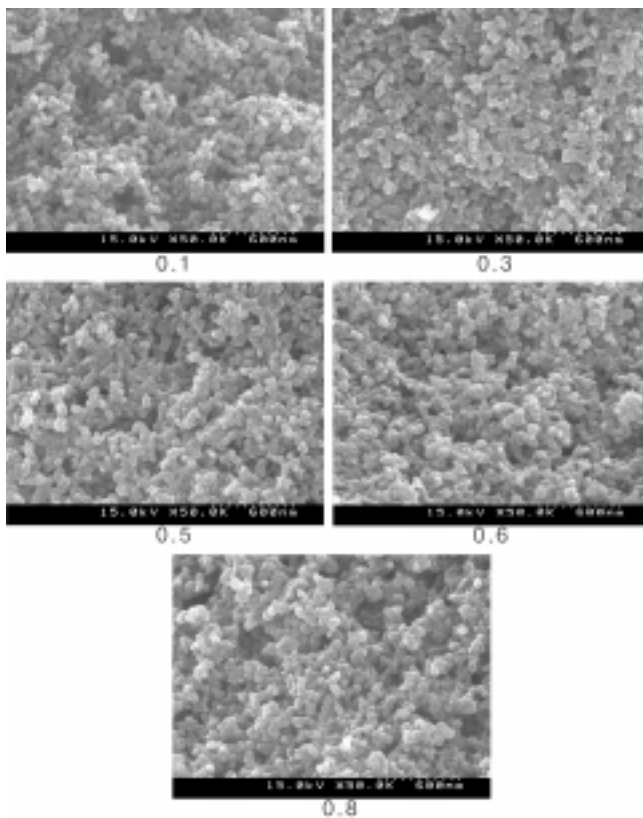


Fig. 6. SEM photographs showing cross sections of the anodes.

### 3.2. 산화극 촉매 슬러리용 용매 변화

DMFC 전극 제조 시 만들어지는 촉매슬러리에는 촉매와 Nafion® 용액을 분산시키기 위한 용매가 사용된다. 이 때 용매의 극성에 따라 Nafion® 용액이 용액, 콜로이드, 침전물과 같은 세 가지 상태 중 하나로 존재하게 된다. 이를 분류하는 기준으로 용매의 유전상수를 들 수 있다. Uchida 등<sup>9)</sup>에 따르면 용매의 유전상수가 10 이상인 경우에는 용액이 형성되고, 10~3인 경우에는 콜로이드 용액을 형성하게 되며 3 이하인 경우에는 침전물을 형성하게 된다. Nafion® 용액과 유사한 Flemion 용액(Asahi Glass, Inc.)에서도 이와 비슷한 결과가 나타난다.

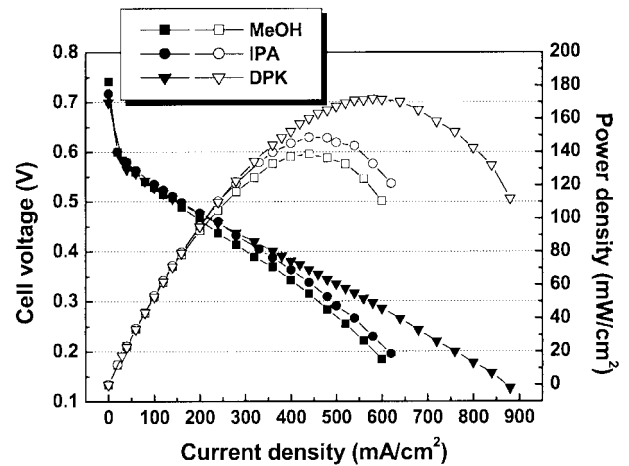


Fig. 7. Effects of the solvent of a catalyst slurry on the cell performance.

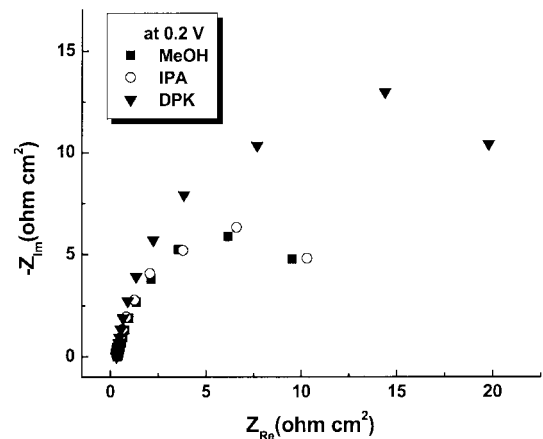


Fig. 8. Nyquist plots of single cells depending on the solvent of catalyst slurry at 0.2 V vs. NHE.

본 연구에서는 환원극(cathode)에는 IPA를 일정하게 사용하고 산화극에는 유전상수 값이 다른 MeOH (33.10), IPA (18.30), DPK (12.60) 등의 용매를 사용하여 전극을 제조하였다. Fig. 7은 각 전극들을 사용하여 제조한 단위전지의 성능을 나타낸 것이다. 각 전지에 대한 전력밀도를 비교하여 보면 용매의 유전상수가 줄어들수록 성능이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 유전상수가 작은 용매일수록 촉매 잉크내의 입자 크기가 증가하게 되어 산화극 촉매층 내에서의 물질전달이 용이하게 되기 때문이라고 생각할 수 있다. 이를 확인하기 위해 각 산화극에 대하여 SEM 사진을 찍어본 결과 유전상수가 작은 용매를 사용한 전극일수록 입자크기가 커지고 있음을 볼 수 있었다.

각 산화극에서의 분극 저항을 정확하게 비교하기 위해 전위 값을 변화시키면서 임피던스를 측정하여 보았다(Fig. 8~10). 전위가 증가할수록 메탄올 산화반응이 활발하게 일어나게 되며 낮은 전위에 비해 높은 전위에서는 물질전달 과정이 산화반응의 제한적 요소가 된다<sup>13)</sup>. Fig. 8~10에서 나타나는 아크의 지름은 산화극에서의 분극저항을 나타내는데 낮은 전위에서는 주로 전하전달 저항을, 높은 전위에서는 물질전달 저항에 해당하는 값을 나타내게 된다. DPK를 용매로 사용한 전극은 낮은 전위에

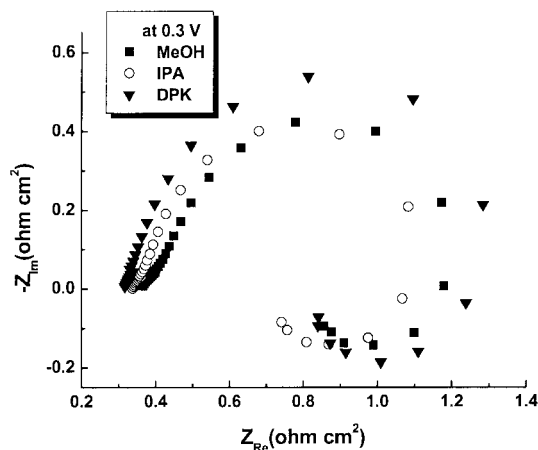


Fig. 9. Nyquist plots of single cells depending on the solvent of catalyst slurry at 0.3 V vs. NHE.

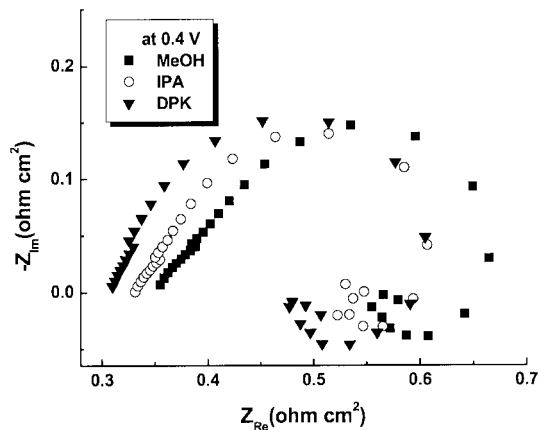


Fig. 10. Nyquist plots of single cells depending on the solvent of catalyst slurry at 0.4 V vs. NHE.

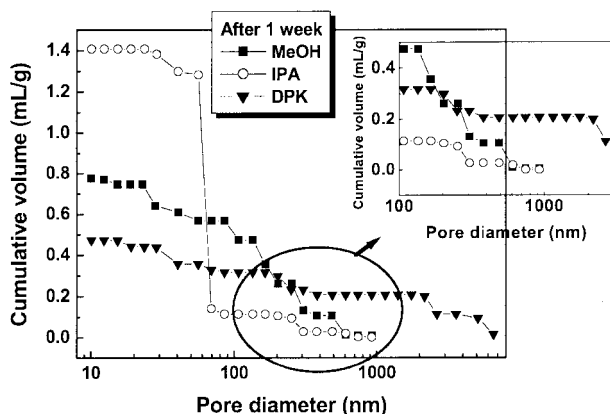


Fig. 11. Cumulative pore volume distributions of electrodes after immersing in 2M methanol solution for 1 week.

서는 다른 전극들에 비해 저항이 크다가 전위가 커질수록 그 저항값이 점점 줄어들고 있다. 물질전달 저항이 주로 나타나게 되는 높은 전위로 갈수록 DPK의 저항값이 줄어들고 있다는

것은 다른 전극들에 비하여 이 전극의 물질전달 저항이 매우 작다는 것을 의미한다. 전극의 구조는 이오노머 상태에 따라서 크게 달라질 수 있다. 반응물로 사용하는 메탄올 수용액은 장시간 전극과 접촉할 경우 전극의 구조를 변형시킬 수 있으므로 각 전극을 2 M 메탄올 수용액에 일주일 동안 담가놓은 후 수은 기공측정기로 기공분포의 변화를 측정하였다(Fig. 11). DPK로 제조한 전극이 2차 기공 영역에서 가장 넓은 기공 부피를 갖는 것으로 나타났다. 이것은 DPK로 제조한 촉매 잉크내의 입자가 메탄올이나 IPA의 경우에 비해 커서 이것이 전극 내 기공 구조에 직접적인 영향을 미쳤기 때문으로 보인다. 2차 기공구조가 발달될수록 전극내의 물질전달 저항이 감소하여 전체 전극 반응에 긍정적으로 작용하게 된다<sup>14)</sup>.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 DMFC 산화극의 제조에 사용된 용매 및 촉매 층의 이오노머 함량에 따른 영향을 살펴보았다. 산화극 내의 이오노머 양에 따라 단위전지의 성능이 변화되었고, 촉매에 대한 이오노머의 무게비가 0.6인 경우 가장 높은 단위전지 성능을 나타내었다. 산화극 촉매는 충분한 전기화학적 활성 면적을 얻기 위해서 수소를 연료로 사용하는 PEMFC의 Pt/C 촉매에 비하여 더 많은 양의 이오노머가 필요하였다. 이오노머 양이 달라짐에 따라 전자전달 저항과 물질전달 저항이 변화하였으며, 이오노머 양이 작으면 전자전달 저항이 증가하였고 양이 많으면 물질전달 저항이 상대적으로 커졌다. 산화극 촉매 슬러리 제조시 사용되는 용매의 유전상수가 작아질수록 단위전지의 성능이 향상되는 모습을 보였으며 dipropyl ketone을 사용했을 경우 가장 높은 성능을 나타내었다. 용매 변화에 따른 단위전지의 성능향상은 산화극의 물질전달저항의 감소에 원인이 있는 것으로 보인다.

#### 참고문헌

1. S. R. Yoon, G. H. Hwang, W. I. Cho, I. -H. Oh, S. -A. Hong, and H. Y. Ha, *J. Power Source*, **106**, 215 (2002).
2. H. Chang and J. Kim, *전기화학저널*, **4**, 172 (2001).
3. S. C. Thomas, X. Ren, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4354 (1999).
4. V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, and E. R. Gonzalez, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 297 (1996).
5. S. J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y. W. Rho, Y. T. Kho, and T. H. Lee, *Electrochim. Acta*, **43**, 3693 (1998).
6. E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio, and E. Passalacqua, *J. Power Sources*, **77**, 136 (1999).
7. E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and L. Giorgi, *Electrochim. Acta*, **46**, 799 (2001).
8. A. S. Arico, A. K. Shukla, K. M. El-Khatib, P. Creti, and V. Antonucci, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 671 (1999).
9. M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 463 (1995).
10. S. -J. Shin, J. -K. Lee, H. -Y. Ha, S. -A. Hong, H. -S. Chun, and I. -H. Oh, *J. Power Sources*, **106**, 146 (2002).
11. T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W. F. Lin, and W. Vielstich, *Langmuir*, **16**, 522 (2000).
12. D. R. Rolison, P. L. Hagans, K. E. Swider, and J. W. Long, *Langmuir*, **15**, 774 (1999).
13. I.-M. Hsing, X. Wang, and Y.-J. Leng, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A615 (2002).
14. M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4143 (1995).