

## In Situ NMR 진단용 원통형 직접 메탄올 연료전지

조한익 · 엄명섭 · 한기성<sup>†</sup> · 한옥희<sup>†</sup> · 하홍용 · 김수길 \*

한국과학기술연구원 연료전지연구단, <sup>†</sup>한국기초과학지원연구원 대구센터

(2009년 10월 21일 접수: 2009년 11월 23일 채택)

### Tubular Type Direct Methanol Fuel Cell for in situ NMR Diagnosis

Han-Ik Joh, Myung Sup Um, Kee Sung Han<sup>†</sup>, Oc Hee Han<sup>†</sup>, Heung Yong Ha, and Soo-Kil Kim\*

Center for Fuel Cell Research, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

<sup>†</sup>Analysis Research Division Daegu Center, Korea Basic Science Institute, Daegu 702-701, Korea

(Received October 21, 2009 : Accepted November 23, 2009)

#### 초 록

본 연구는 연료전지 운전시 전극 촉매 및 전해질막 내에서 발생하는 연료 및 산화제의 산화/환원 반응 메커니즘, 이동현상, 구성품 열화현상 등을 핵자기 공명 (NMR, Nuclear Magnetic Resonance)을 이용하여 연료전지의 분해나 시료 채취 없이 제자리 (*in situ*) 분석할 수 있는 진단장치용 연료전지 개발에 관한 것이다. NMR에 사용되는 연료전지는 특수하게 제작된 TCD (Toroid Cavity Detector) 탐침 내부에서 작동하여야 하며, TCD 탐침이 가지는 기하학적 제한 요소들로 인해 일반적인 평판형 연료전지와 달리 원통형으로 제작된다. 이로 인해 반응물의 공급이나 생성물의 제거가 어려우며 누수 현상 및 불균일한 압력 분배가 발생하여 성능이 낮다. 따라서, *in situ* NMR 분석용 연료전지가 가지는 구조상의 특징인 원통형에 적합한 유로를 설계하고 제작하여 물질 전달 특성을 개선해야 할 필요성이 있다. 본 연구에서는 NMR 장비 내의 자기장에 영향을 미치지 않는 비자성 물질을 이용해 원통형 공기극 유로를 개발하여, 산소의 공급 및 반응물의 제거를 원활하게 하였다. 또한, 체적 압력을 막-전극 집합체에 균일하게 분배하여 누수 및 누액을 차단하였다. 이를 통해, 상온에서 약 36 mW/cm<sup>2</sup>의 우수한 성능을 나타내는 *in situ* NMR 진단용 직접 메탄올 연료전지 시스템을 개발하였다.

**Abstract :** This study is to develop a fuel cell system applicable to an *in situ* NMR (Nuclear magnetic resonance) diagnosis. The *in situ* NMR can be used in real time monitoring of various reactions occurring in the fuel cell, such as oxidation of fuel, reduction of oxygen, transport phenomena, and component degradation. The fuel cell for this purpose is, however, to be operated in a specifically designed tubular shape toroid cavity detector (TCD), which constrains the fuel cell to have a tubular shape. This may cause difficulties in effective mass transport of reactants/products and uniform distribution of assembly pressure. Therefore, a new flow field designed in a particular way is necessary to enhance the mass transport in the tubular fuel cell. In this study, a tubular-shaped close-type flow field made of non-magnetic material is developed. With this flow field, oxygen is effectively delivered to the cathode surface and the produced water is readily removed from the membrane-electrode assembly to prevent flooding. The resulting DMFC (direct methanol fuel cell) outperforms the open-type flow field and exhibits 36 mW/cm<sup>2</sup> even at room temperature.

**Keywords :** DMFC, NMR, Flow field, *In Situ* analysis, Mass transport

\*E-mail: sookilkim@kist.re.kr

## 1. 서 론

연료전지는 수소나 메탄올 등의 연료와, 공기 또는 산소가 반응하여 전기를 생산하는 발전장치로, 효율이 높고 적용대상에 따라 목표전력의 변화가 쉬운 장점이 있다.<sup>1,2)</sup> 하지만, 낮은 성능, 높은 가격 및 짧은 수명으로 인해 상용화가 늦춰지고 있다. 이를 해결하기 위해 연료전지 각 전극에서의 반응 메커니즘에 대한 이해 및 구성품의 열화현상<sup>3,4)</sup>에 대한 명확한 이해가 필요하다. 일반적으로 이러한 메커니즘 및 열화 현상은 연료전지를 구동한 후 *ex situ*로 분석하였으나, 이러한 *ex situ* 방법은 열화 메커니즘을 규명하기에는 한계가 있다. 따라서 *in situ* 상태에서 연료전지의 촉매성능, 반응기작, 물 분포 등을 측정할 수 있는 다양한 분석기술들이 개발되어 왔다. 직접 메탄올 연료전지 (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell)의 배출 기체를 mass spectroscopy로 *in situ* 분석을 하기도 하고,<sup>5)</sup> *in situ* FTIR 분석,<sup>5,7)</sup> 고체 NMR을 사용한 *in situ*<sup>8)</sup> 및 *ex situ*<sup>9)</sup> 분석도 보고되어 있다. 또한 *in situ* 상태에서의 전지 반응 메커니즘과 이온 분포 등을 동시에 측정할 수 있는 TCD (Toroid Cavity Detector)를 사용하여 리튬배터리의 *in situ* NMR (Nuclear Magnetic Resonance) 분석에 응용된 바 있으나<sup>10,11)</sup> 아직까지 연료전지에 적용되지 않았다. 현재까지의 연구는 반쪽전지 실험 또는 단위전지의 생성물 분석을 위주로 진행되었지만, 좀 더 정확한 반응 및 열화 메커니즘을 이해하기 위해서는 단위전지 내부를 연료전지 구성품의 분해 없이 분석할 수 있어야 한다. 하지만, 연료전지는 전기를 생산하는 동안 반응물의 공급과 생성물의 제거가 지속적으로 이루어져야 하기 때문에 *in situ* 분석 장치 제작 및 운영에 어려움이 있다. 또한 분석장비와 연료전지를 기능적으로 연결할 수 있는 고난도의 기술이 필요하며, 특히 조립된 상태의 연료전지를 분석장비의 특성을 최대한 활용하여 분석하는 데에는 어려움이 있다.

이를 해결하고자, 한국기초과학지원연구원에서는 TCD를 이용하여 직접메탄올 연료전지의 *in situ* NMR 분석에 적용할 수 있는 핵자기공명용 탐침을 세계 최초로 개발하였다.<sup>12)</sup> 이는 연료전지 구성 물질의 전도성에 의한 라디오 파 (RF, radio frequency)의 차폐,<sup>13)</sup> 물질의 종류에 따른 자기 감수율 (magnetic susceptibility)의 차이에서 오는 외부 자기장 ( $B_0$ ) 및 센싱 자기장 ( $B_1$ )의 왜곡,<sup>14,15)</sup> 전지에 흐르는 전류에 의한 전자기 유도 현상에 의해 발생하는 자기장<sup>13)</sup>에 따른 센싱 자기장의 교란과 같은 기존의 NMR 탐침을 이용한 연료전지 *in situ* NMR 분석의 어려움을 제거한 것이다. TCD는 그 중심에 전도체 (central conductor)를 가진 원통형의 외부 전도체 (outer conductor)로 구성되어 있고, 일반적인 NMR 측정에서 얻을 수 있는 화합물의 종류에 대한 정보에 더해, 반경

위치에 따라 스펙트럼을 구할 수 있는 장점이 있어 연료극, 공기극 그리고 전해질 막에 존재하는 각 화합물의 공간적 분포도를 구할 수 있다.

하지만, TCD를 이용한 연료전지의 *in situ* NMR 연구를 위해서, 연료전지는 중심 전도체의 원통형 표면에 맞게 구성되어야 한다. 이러한 원통형 연료전지의 단점은 기하학적 구조상 막-전극 접합체 (MEA, membrane electrode assembly)를 포함한 연료전지의 조립이 어렵다는 점이다. 또한 체결부의 제한으로 인해 불균일한 압력분배를 야기하여, 누수 현상이 일어나기 쉽고, 반응물의 공급과 생성물의 제거가 어려워 일반적인 연료전지보다 성능이 다소 떨어지는 문제가 있다. 따라서 TCD 내에서 작동하는 원통형 연료전지의 성능을 향상시키기 위해, 일반적인 평판형 연료전지와는 다른 원통형 연료전지에 적합한 형태 및 재료의 유로의 개발이 필요하다.

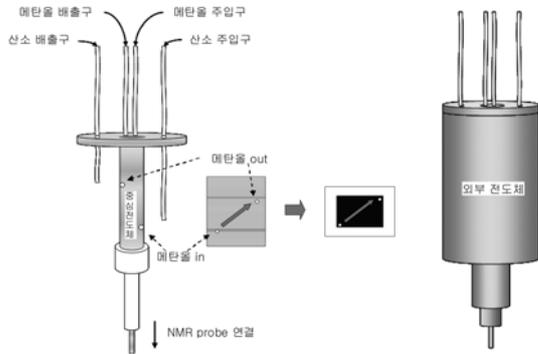
본 연구에서는 이러한 원통형 연료전지에 적합한 유로 구조를 개발하여, 균일한 압력 분배 및 원활한 물질 전달을 유도하고, 이를 통해 *in situ* NMR 분석용 TCD 탐침 내에서도 높은 성능을 구현하는 연료전지를 제작하였다.

## 2. 실 험

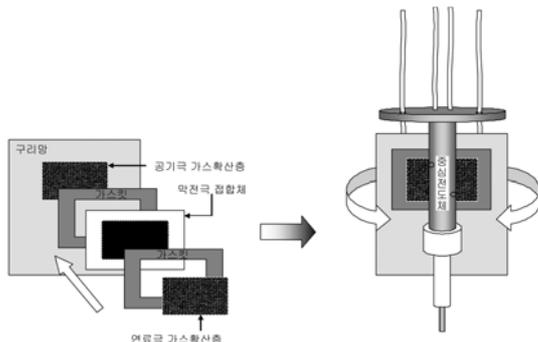
TCD에 장착되는 *in situ* NMR 분석용 연료전지는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 중심 전도체와 외부 전도체로 구성되어 있다. MEA, 가스킷 (gasket), 기체확산층 (GDL, gas diffusion layer), 구리망 (copper mesh), 유로 (분리판) 등은 중심 전도체의 외부표면에 Fig. 2에 나타난 바와 같이 연료극용 기체확산층/가스킷, MEA, 가스킷/공기극용 기체확산층, 구리망 (copper mesh), 마지막으로 유로가 결합되어 외부 전도체 내부에 위치하게 된다. 단위전지에 사용된 MEA는 Nafion 115 전해질막에 PtRu black 촉매 (연료극) 및 Pt black 촉매 (공기극)를 각각 6 mg/cm<sup>2</sup>의 양으로 코팅하여 제조하였다.

유로는 원통형 구조에서의 체결을 용이하게 하고, NMR 장비 내부에서의 신호 간섭을 최소화 하기 위하여 비금속 재질 (여기서는 테프론)을 사용하였다. 전자 집전에 필요한 전도성은 유로 대신 구리망이 제공하였다. 테프론 유로에 대한 대조군으로 구리를 이용한 유로를 사용하여 비교 분석하였다.

메탄올은 Fig. 1에 도시한 바와 같이 중심 전도체 내부에 연결된 라인을 통해 공급되었으며, 공기는 외부전도체 내부로 공급되어 공기극으로 확산되었다. 전지는 중심 전도체를 통해 외부도선으로 흐르고, 다시 공기극 기체 확산층과 접촉된 구리망을 통해 공기극에 전달되었다. 공기극 유로의 디자인은 크게 개방형 및 이중 구조 폐쇄형의 두 가지로 구분하여 제작하였다. 개방형 유로는 테프론 재질로 원통형으로 제작하였으며, 펼쳤을 경우 전체



**Fig. 1.** Schematic diagrams of the central conductor and outer conductor of a TCD with 4 tubing for inlets and outlets of methanol solution and oxygen. An MEA should be placed on the surface of the central conductor. Methanol comes in through the bottom hole connected to the inlet tubing and flows upward and goes out through the upper hole as denoted by the arrows.



**Fig. 2.** The components of tubular type DMFC for a TCD.

면적은 체결변을 포함해서 4.7 cm × 2.5 cm이며, 가로 3.16 cm 세로 0.3 cm의 개방형 유로 3개 라인을 형성하여 실험하였다. 유로의 깊이는 0.13 cm이다. 이중 구조 폐쇄형 유로는 상기의 개방형 유로의 외부에 0.16 cm 두께의 테프론 재질의 덮개를 적용하여 유로를 밀폐시켜 제조 하였다. 외부 덮개의 표면에는 산소의 주입 및 배출을 위한 주입공을 1/32 inch의 크기로 형성하였다. 단, 이중 구조 폐쇄형 유로의 경우 내부의 개방형 유로와 유로 사이를 이격시키는 테프론 링의 안쪽면 일부를 깎아 유로 사이의 기체 통로를 확보하였다.

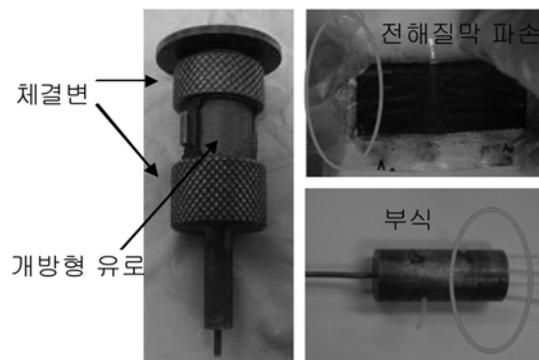
상기와 같이 제조된 NMR용 원통형 직접메탄올 연료전지의 성능을 비교 분석하였다. 단위전지 운전 조건을 같게 하여, 연료극에는 0.5M 및 1.0M 메탄올을 3 cc/min으로 공급하고, 공기극에는 가습 및 건조 산소를 200~ 500 sccm으로 공급하였다. 단위 전지의 작동온도는 상온 (25°C)이며, 전류의 변화에 따라 전압과 전력의 차이를 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

분리판 제작에 일반적으로 사용되는 그래파이트 재질의 경우 가공 특성상 원통형으로 만들고 그 내부에 유로를 제작하는 것이 어려워 배제되었다. 구리로 제작된 원통형 분리판은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 특별한 형태의 유로 구조를 도입하지 않는 개방형으로 제작되었다. 중심 전도체 상단 및 하단의 금속 지그는 셀을 조여주기 위한 나사 형태의 체결변이며, 두 체결변의 사이에 개방형 유로가 위치하고 있다. 이러한 개방형 유로를 이용한 셀 체결 및 연료전지 성능 평가 실험결과, Fig. 3과 같이 중심 전도체를 감싸고 있는 MEA의 일부가 셀 체결 시 체결변에 의해 파손되는 현상 및 유로의 부식에 의한 저항 발생 및 전압강하 (IR drop)에 의한 셀 성능 감소의 문제가 야기되었다. 따라서 구리 및 기타 금속 재질을 이용한 분리판은 원통형 연료전지에 적합하지 않은 것으로 평가되었다. 또한 구리로 제작된 중심 및 외부 전도체 역시 부식을 억제하기 위하여 전해도금법으로 구리 표면에 금(Au)을 코팅<sup>16)</sup>하여 사용하는 것이 필요하였다.

금속 재질의 부식 발생 문제를 제거하기 위해 테프론 재질의 유로를 Fig. 4에 도시한 바와 같이 원통 모양의 개방형 형태로 제조하고 연료전지에 장착하여 평가하였다. NMR 분석용 연료전지의 경우 반응 중간체 및 생성물의 농도를 높여 신호 감도를 증가시키기 위해 공기극에 공기 대신 산소를 공급하게 된다. 이 경우 개방형 유로를 사용하면 수동형의 공기호흡 (passive air-breathing) 형태로도 충분한 산소의 공급이 이루어질 수 있을 것으로 판단되어 우선 개방형 유로를 디자인하여 평가하였다.

Fig. 4의 오른쪽 그림은 개방형 유로를 포함하여 중심 전도체에 MEA를 체결한 형태를 보여준다. 앞서 기술한 바와 같이, MEA는 Fig. 2에 제시된 순서로 결합되며 중심 전도체와 테프론 유로 사이에 위치한다. MEA의 공



**Fig. 3.** Photos of a tubular type DMFC with an open flow field made of copper, damaged membrane and corroded internal conductor after DMFC test.

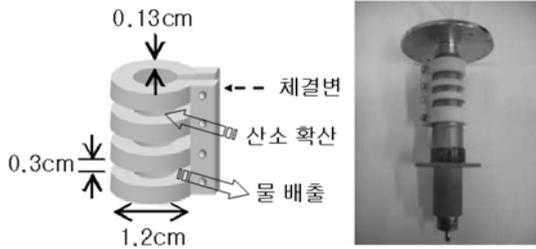


Fig. 4. Schematic diagram of an open-type flow field made of Teflon and the photo of the Au-coated central conductor wrapped with an MEA and the open-type flow field.

기극 표면은 집전을 위한 구리망으로 덮여 있다. 유로의 한쪽면에 존재하는 체결변을 나사로 조임으로써 체결압을 인가한다. 메탄올은 중심 전도체 표면에 존재하는 주입구 및 배출구를 따라 Fig. 1에 표시된 바와 같이 흐르게 된다. 즉, 메탄올은 중심 전도체 아래쪽 주입공을 통해 주입되며, 반응하고 남은 잔여 메탄올은 생성물인 이산화탄소와 함께 위쪽 배출공을 통해 배출된다. 산소는 외부 전도체 내부로 공급되어 테프론 유로의 개방된 공간을 통해 전극으로 확산된다. Fig. 5에 개방형 유로를 장착한 직접 메탄올 연료전지 성능을 도시하였다. 연료극에는 1.0 M 메탄올을 3 cc/min으로 공급하였고, 공기극에는 기습 산소를 500 cc/min으로 공급하였으며, 셀 온도는 25°C로 유지하였다. 확산만으로도 산소 공급이 원활히 이루어지는지 확인하기 위해 외부 전도체를 결합한 상태에서 공기극 출구를 밀폐하여 후단압력 (back pressure)를 인가하여 평가한 결과와 비교하였다. 후단압력을 인가했을 경우 공기극 채널 내부의 압력을 증가시키게 되고, 내부 압력이 증가하게 되면 전극에서의 산소압력을 높여 산소의 확산속도를 증가시키고, 궁극적으로 셀 성능이 높아지게 된다.<sup>17)</sup> 그러나 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 공기극 후단압력의 인가 여부에 상관없이 최고 출력으로 약 12 mW/cm<sup>2</sup>의 낮은 성능을 나타냈다. 이는 개방형 유로에서는 산소를 공급한다 하더라도 확산만으로는 전극 표면에 도달하는 산소의 농도가 높지 않음을 의미한다. 일반적으로 전극으로의 산소의 확산 속도는 산소의 농도 (즉 유로 내부에서의 공기 압력)에 의해 결정된다. 개방된 형태의 유로의 경우에는 유로를 통한 고압의 강제 공급 방식이 아니라 호흡 방식에 의해 산소가 공급된다. 이러한 호흡 방식의 경우 높은 물질 전달 저항으로 인해 반응물의 공급 및 생성물의 제거가 어려워 연료전지 성능이 낮아지게 된다.<sup>18-20)</sup> 따라서 궁극적으로 원통형태를 가진 폐쇄형 유로를 적용해야 함을 알 수 있다. 또한, 공기극에 생성되는 물은 상온에서 응축되고 (Fig. 6), 연료전지 외부 전도체 내부에 침적되어 전기적 쇼트를 일으킨다. 따라서 생성된 물의 제거가 필수적이나, 공기 호흡 방식의 경우

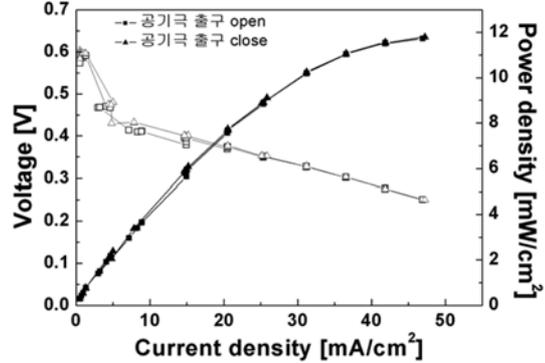


Fig. 5. Cell performances of a tubular type DMFC assembled with an open-type flow field in the absence (rectangle) and presence (triangle) of back pressure. To the anode and cathode electrodes, 1.0 M of MeOH with 3 cc/min and humidified oxygen with 500 cc/min were fed, respectively. The cell temperature was 25°C.

공기압에 의한 강제 물배출이 어려운 단점이 있다.<sup>19,20)</sup>

Fig. 4에서 사용된 개방형 유로를 내부 유로로 하고, 그 바깥쪽에 Fig. 7과 같이 외부 덮개를 덮은 형태의 폐쇄형 이중구조 유로를 만들어 단위전지 실험을 하였다. 외부 덮개에는 Fig. 7과 같이 산소 주입구 및 배출구를 형성하였으며, 그 지름은 1/32 inch 이다. 이와 같은 밀폐된 구조의 유로에서는 공기호흡 방식이 아니라 높은 압력으로 직접적으로 산소를 공급할 수 있으며, 이에 따라 물질 전달 저항을 줄일 수 있다. 또한 반응 생성물인 물의 원활한 제거를 통해 쇼트로 인한 연료전지 구성품의 열화와 부식을 방지할 수 있다.

Fig. 8에 개방형 유로 및 폐쇄형 이중 구조 유로를 각각 장착한 직접 메탄올 연료전지 성능을 비교 도시하였다. 연료극에는 0.5 M 메탄올을 3 cc/min으로 공급하였고, 공기

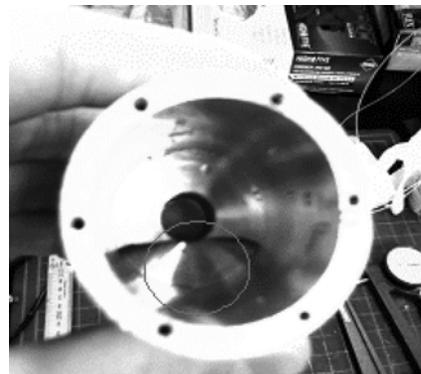


Fig. 6. Photo of condensed water in the outer conductor during the DMFC test with an open-type flow field.

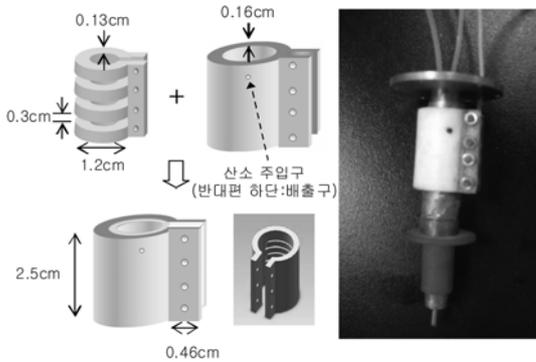


Fig. 7. Schematic diagrams of a close-type flow field made of Teflon on the left and the photo of the Au-coated central conductor wrapped with an MEA and the close-type flow field on the right. The internal piece provides the path for oxygen and generated water while the external piece covers the internal flow field, resulting in maintaining high pressure inside the flow field.

극에는 건조 산소를 200 cc/min으로 공급하였다. 셀 온도는 25°C 이다. Fig. 8에 도시된 바와 같이, 개방형 유로의 경우 Fig. 5의 평가조건보다 낮은 산소 유량으로 인해 약 10mW/cm<sup>2</sup>의 최고 출력을 보이는 반면, 폐쇄형 이중 구조 유로의 경우에는 낮은 산소 유량에도 불구하고 약 36mW/cm<sup>2</sup>의 우수한 상온 출력을 보이고 있다. 이는 폐쇄형 유로를 통해 산소의 유실 없이 산소가 직접적으로 전극에 공급되며, 생성된 물이 유로를 따라 원활히 배출됨으로써 전체적인 성능이 개선되었음을 의미한다. 따라서 TCD를 이용한 *in-situ* NMR 분석용 연료전지의 경우, 비금속 재질의 원통 형태의 폐쇄형 유로를 적용함으로써 높은 성능을 구현할 수 있었다.

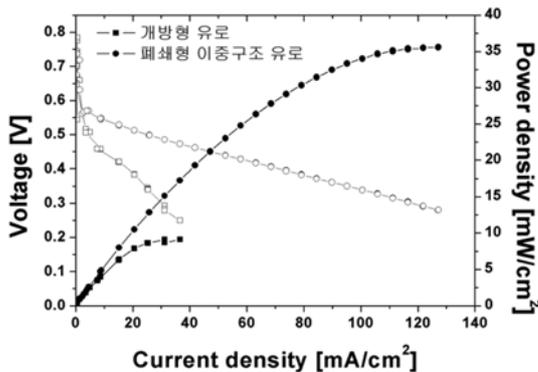


Fig. 8. Comparison of the performances of a tubular type DMFC assembled with open-type and close-type flow fields. To the anode and cathode electrodes, 0.5 M of MeOH with 3 cc/min and dry oxygen with 200 cc/min were fed, respectively. The cell temperature was 25°C.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 *in situ* NMR 분석용 연료전지를 개발하기 위해 새로운 재질 및 형태의 유로를 고안하여 반응물의 공급과 생성물의 제거를 원활하게 함으로써 높은 성능의 원통형 연료전지를 개발하였다. 구체적인 결과로, 원통형 테프론을 사용하여 내부 유로와 외부 덮개로 구성된 폐쇄형 이중구조를 가진 유로가 개발되었다. 내부 유로는 반응물 (산소)을 공급하고 생성물 (물)을 제거하며, 외부 덮개는 이러한 반응물과 생성물이 내부 유로로 이동할 수 있는 주입구와 배출구를 포함하고 있다. 이러한 원통형 유로는 산소의 직접적인 공급 및 반응 생성물의 원활한 제거를 통해 우수한 성능을 구현할 수 있었으며, 또한 균일한 체결 압력을 유지하여 누수, 누액을 차단 함으로써 *in situ* NMR 분석용 연료전지의 성능을 향상시켰다. 개발된 연료전지는 NMR 장치에 효과적으로 장착되어 연료전지 반응 메커니즘과 내부의 열화현상 규명에 기여할 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 기초기술연구회 (KRCF)의 STRM 프로그램 (과제 번호 : C-Research-07-04-KBSI) 과제의 지원을 받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### References

1. H. -I. Joh, T. J. Ha, S. Y. Hwang, J. -H Kim, S. -H. Chae, J. H. Cho, J. Prabhuram, S. -K. Kim, T. -H. Lim, B. -K. Cho, J. -H. Oh, S. H. Moon, and H. Y. Ha, 'A direct methanol fuel cell system to power a humanoid robot' J. Power Sources, **195**, 293 (2010).
2. D. Kim, J. Lee, T.-H. Lim, I.-H. Oh, and H.Y. Ha, 'Operational characteristics of a 50 W DMFC stack' J. Power Sources, **155**, 203 (2006).
3. S. -K. Kim, E. S. Lee, Y. -Y. Kim, J. M. Kim, H. -I. Joh, and H. Y. Ha, 'Position-dependent cathode degradation of large scale membrane electrode assembly for direct methanol fuel cell' J. Korean Electrochem. Soc., **12**, 148 (2009).
4. J. -Y. Park, M. Aulice Scibioh, S. -K. Kim, H. -J. Kim, I. -H. Oh, T. G. Lee, and H. Y. Ha, 'Investigations of performance degradation and mitigation strategies in direct methanol fuel cells', Int. J. Hydrogen Energy, **34**, 2043 (2009).
5. J. Munk, P. A. Christensen, A. Hamnett, and E. Skou, 'The electrochemical oxidation of methanol on platinum and platinum + ruthenium particulate electrodes studied by in-situ FTIR spectroscopy and electrochemical mass spectrometry' J. Electroanal. Chem., **401**, 215 (1996).
6. J. -T. Li, Q. -S. Chen, and S. -G. Sun, 'In situ microscope

- FTIR studies of methanol adsorption and oxidation on an individually addressable array of nanostructured Pt microelectrodes' *Electrochim. Acta*, **52**, 5725 (2007).
7. F. Liu, M. Yan, W. Zhou, and Z. Jiang, 'In situ transmission difference FTIR spectroscopic investigation on anodic oxidation of methanol in aqueous solution' *Electrochem. Comm.*, **5**, 276 (2003).
  8. P. K. Babu, Y. Y. Tong, H. S. Kim, and A. Wieckowski, 'Nanostructured electrode surfaces studied by electrochemical NMR' *J. Electroanal. Chem.*, **524**, 157 (2002).
  9. Y. Paik, S. -S. Kim, and O. H. Han, 'Methanol Behavior in Direct Methanol Fuel Cells' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 94 (2008).
  10. R. E. Gerald II, R. J. Klinger, and J. W. Rathke, 'Flat metal conductor principal detector element for NMR analysis of a sample' US patent, 6469507 B1.
  11. R. E. Gerald II, J. Sanchez, C. S. Johnson, R. J. Klinger, and J. W. Rathke, 'In situ nuclear magnetic resonance investigations of lithium ions in carbon electrode materials using a novel detector' *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 8269 (2001).
  12. O. H. Han and K. S. Han, 'Toroidal Probe Unit for Nuclear Magnetic Resonance', US patent, 7339378 B2.
  13. D. K. Cheng, "Field and Wave Electromagnetics", 2nd ed., Addison-Wesley, New York (1989).
  14. H. D. W. Hill, "Probe for High Resolution" in: *Encyclopedia of NMR*, D. M. Grant and R. K. Harris, eds., Wiley, New York (1996).
  15. F.D. Doty, "Solid State Probe Design", in: *Encyclopedia of NMR*, D. M. Grant and R. K. Harris, eds., Wiley, New York (1996).
  16. H. Tawfik, Y. Hung, and D. Mahajan, 'Metal bipolar plates for PEM fuel cell-review' *J. Power Sources*, **163**, 755 (2007).
  17. S. Y. Hwang, H. -I. Joh, M. A. Scibioh, S. -Y. Lee, S. -K. Kim, T. G. Lee, and H. Y. Ha, 'Impact of cathode channel depth on performance of direct methanol fuel cell' *J. Power Sources*, **183**, 226 (2008).
  18. B. Xiao, H. Bahrami, and A. Faghri, 'Analysis of heat and mass transport in a miniature passive and semi passive liquid feed direct methanol fuel cell (DMFC)' *J. Power Sources*, in press.
  19. K. -Y. Song, H. -K. Lee, and H. -T. Kim, 'MEA design for low water crossover in air-breathing DMFC' *Electrochim. Acta*, **53**, 637 (2007).
  20. T. S. Zhao, R. Chen, W. W. Yang, and C. Xu, 'Small direct methanol fuel cells with passive supply of reactants' *J. Power Sources*, **191**, 185 (2009).