

고분자 전해질형 연료전지에서 Nafion 함침량의 영향

이승재 · 최경환 · 이태희[†] · 조원일* · 노용우* · 고영태*

연세대학교 화학공학과

*한국가스공사 연구개발원

(1995년 5월 16일 접수, 1995년 10월 26일 채택)

Effect of Nafion Impregnation for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Seung Jae Lee, Kyoung Hwan Choi, Tae Hee Lee[†], Won Il Cho*, Yong Woo Rho* and Young Tai Kho*

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

*R & D Center, Korea Gas Corporation

(Received 16 May 1995; accepted 26 October 1995)

요 약

고분자 전해질형 연료전지 전극에 Nafion 용액을 함침시켜 고분자막/전극 어셈블리를 만들고 그 성능을 단위전지에서 측정하였다. 또 단위전지의 교류 임피던스를 측정하여 고분자막/전극의 계면저항 및 촉매의 유효비표면적을 계산하고 이를 전지성능 실험결과와 비교하였다. 실험결과 1.9 mg/cm²의 Nafion 함침 전극이 가장 높은 단위전지의 성능, 가장 넓은 촉매 유효비표면적 및 가장 작은 고분자막/전극의 계면저항을 보였다. 또한 운전 온도 및 압력 증가는 반응기체의 활성화 및 농도의 증가로 인하여 단위전지 성능을 향상시켰다.

Abstract—Membrane/electrode assemblies of proton exchange membrane fuel cell were prepared by impregnating Nafion solution in the electrodes and their performances were investigated in a single cell. The interfacial resistance of membrane/electrodes and the effective specific surface area of catalyst in the single cell were calculated from the AC impedance data and compared with the cell performance results. Experimental results showed that the electrode of 1.9 mg/cm² Nafion loading gave the highest single cell performance, the largest effective specific surface area of catalyst and the lowest interfacial resistance of membrane/electrode. The increase of operating temperature and pressure also improved the single cell performance due to the increment of activity and concentration of reaction gases.

Key words: PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell), Nafion Impregnation, AC Impedance, Single Cell

1. 서 론

연료전지는 다양한 연료의 사용이 가능하다는 이유로 미래의 에너지 발전방식으로 제시되고 있는 새로운 발전기관이다. 특히 최근에는 지구환경에 대한 전세계적인 관심이 고조됨에 따라 저공해 전원 개발의 필요성이 대두되었고 이로써 연료전지의 실용화가 앞당겨질 것으로 예상된다. 고분자 전해질형 연료전지는 보통 액상의 전해질이 사용되는 다른 연료전지와 구별되어 전해질로서 고체인 고분자막을 사용하므로 부식문제를 해결함과 동시에 에너지 변환효율이 우수하고 저온에서도 높은 전류밀도를 얻을 수 있는 장점을 갖고 있다. 초기의 고분자 전해질형 연료전지 연구는 주로 우주용, 해저개발용 및 지상운송용으로 진행되어 왔으나, 환경문제와 두 차례의 에너지 파동으로 최근에는 배터리와 함께 전기자동차의 전력 공급용으로 초점이 맞추어졌다[1-5].

1980년대 중반까지 대부분의 고분자 전해질형 연료전지에서는

고 백금함량(4 mg/cm²)의 전극을 사용하였으나 현재에는 백금함량을 0.4 mg/cm²로 낮추어 전극을 개발하고 있다. Wilson과 Gottesfeld[6]는 막표면에 백금을 직접 입혀서 백금량을 0.1 mg/cm²으로 낮추면서 백금 활용률을 증대시키고 동시에 물질전달과 저항과전압을 최소화하였다고 보고하였다. 이러한 저 백금담지 전극을 사용하여 높은 성능을 실현하는 방법 중 전기화학적 3차원의 활성 표면적을 확장하기 위하여 다공성 기체확산 전극에 이온 전도체인 Nafion 용액을 함침시키는 방법이 Ballard Power System Inc.에 의하여 최초로 시도되었다[7, 8]. 이는 전극과 전해질 내부로 전도성 물질인 Nafion이 침투하여 3차원적 반응영역을 확장하므로써 촉매 이용률이 증가된다고 믿었기 때문이다. Ticianelli 등[10]은 Nafion 함침량이 활성화 과전압 및 저항 과전압에 의한 손실을 최소화할 수 있다고 주장하였으며, Poltarzewski 등[11, 12]은 FEP로 발수 처리한 확산층 위에 중첩되게 촉매층을 형성한 이중층 전극에서 최적 Nafion 함침량을 보고하였다.

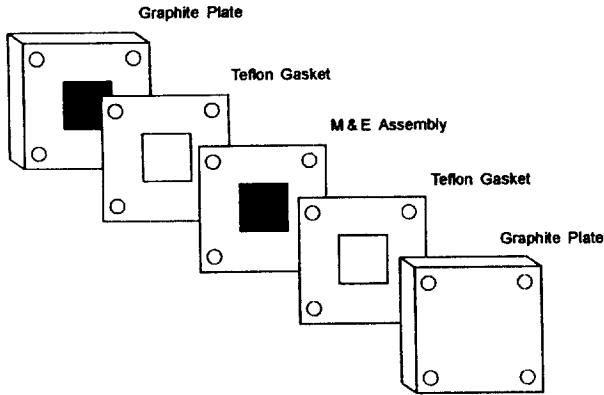


Fig. 1. Exploded view of the proton exchange membrane fuel cell assembly.

본 연구에서는 Globe Tech 전극에 Nafion 용액을 함침시킨 다음 고분자막/전극 어셈블리를 만들어 이의 성능 향상을 단위전지에서 실험하고 측정한 교류 임피던스로부터 전극 촉매의 유효비표면적을 계산하여 이와 비교하였다. 또한 여러 가지 운전 조건에서 단위전지의 성능을 측정하여 비교하였다.

2. 실험

2-1. 고분자막/전극 어셈블리 제조

이 연구에서는 당량무게가 1100이고 두께가 127 μm 인 Du Pont사의 Nafion-115 고분자막을 사용하였다. 전극으로는 테프론으로 발수 처리된 카본직물(carbon cloth) 위에 담체인 Vulcan XC-72 카본블랙에 백금을 0.4 mg/cm^2 함침시킨 Globe Tech 전극을 사용하였다.

고분자막/전극 어셈블리는 제조하기 전에 다음과 같은 전처리 과정을 거쳤다. 고분자막에서 유기불순물과 금속불순물을 제거하기 위하여 과산화수소수와 황산으로 처리한 뒤 초순수 용액으로 최종 잔류 불순물을 제거하였다. 또 전극의 반응 표면적을 확장시키기 위하여 5 wt% Nafion 용액(Aldrich Chemical Co.)을 0.6 mg/cm^2 만큼씩 전극 위에 균일하게 칠하고, 잔존 용매인 aliphatic alcohol과 물을 80°C에서 2시간 동안 건조하여 제거하였다. 여기서 한 차례의 함침으로 가능한 최대 Nafion 함침량은 1.9 mg/cm^2 이었지만 Nafion 함침액을 0 mg/cm^2 에서부터 2.7 mg/cm^2 까지 변화시켰다. 이렇게 처리한 고분자막과 전극을 각각 100-145°C, 1000 kg/cm^2 에서 hot pressing하여 고분자막/전극 어셈블리를 제조하였다.

2-2. 단위전지 구성 및 성능 측정

Fig. 1은 고분자막/전극 어셈블리를 포함한 단위전지의 구성도이다. 고분자막/전극 어셈블리 양쪽에 각각 개스켓과 흑연 블록을 놓고 볼트와 너트로 고정시켜 단위전지를 구성하였다. 개스켓으로는 열적으로 안정한 테프론을 사용함으로써 반응 기체의 유출 및 고분자막의 탈수를 방지하였다. 흑연 블록은 반응면적이 5 cm^2 가 되도록 하고 또 반응기체와 전극간의 접촉을 극대화하기 위하여 series-parallel 형으로 기체흐름 통로를 가공하였다. 흑연 블록의 뒤쪽에는 기체의 입출구를 설치하여 기체가 뒤로부터 주입되어 기체흐름 통로를 거쳐 전극으로 전달되도록 하였으며 흑연 블록 자체가 전류 집전체의 역할도 병행할 수 있도록 하였다.

Fig. 2는 단위전지의 성능측정 장치를 나타낸다. 수소와 산소는

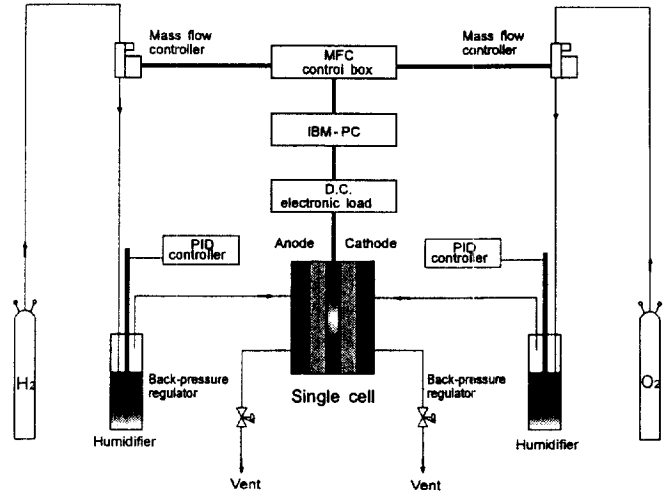


Fig. 2. Schematic diagram of the fuel cell test station.

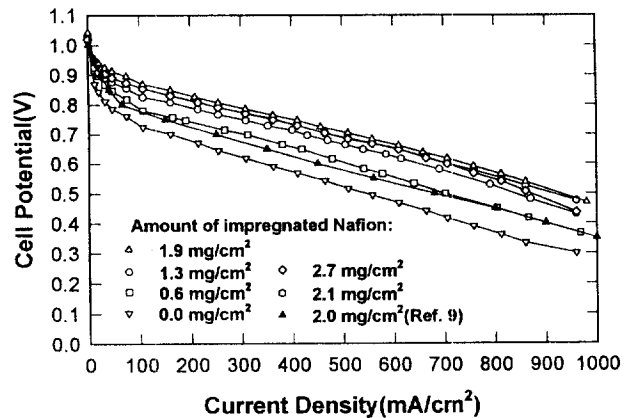


Fig. 3. Effect of the amount of impregnated Nafion on cell potential vs. current density plot in a PEMFC with Globe Tech electrode and Nafion 115 membrane at 2 atm, 70°C and a 1.5 times stoichiometric flow rate.

각각 저장탱크로부터 유량 조절기(Model 8274, Matheson Co.) 및 가습기를 거쳐 단위전지로 도입되도록 하였다. 단위전지와 가습기의 온도는 온도 조절기로 조절하였다. 이 때 고분자막의 탈수를 막기 위하여 수소 및 산소 가습기의 온도는 단위전지의 온도보다 각각 10°C 및 5°C 높게 유지하였다. 단위전지 내의 압력은 반응기체의 배출부에 연결된 back-pressure regulator(44-2300 series, Tescom Co.)로 조절하였다. 전압 변화에 따른 전류밀도의 측정은 dc electronic load(HP-6050A, Hewlett Packard Co.)를 사용하였으며 이를 IBM-PC에 연결하여 출력하였다. 실험은 반응기체의 유량을 각각 1.5 양론비로 고정시키고 온도 50-90°C, 압력 1-5 atm 범위에서 실시하였다.

2-3. 교류 임피던스 측정

AC Impedance Analyzer(IM5d, Zahner Elektrik GmbH Co.)를 사용하여 연료전지의 각종 저항을 70°C, 2 atm의 단위전지 운전 중에 0.9 V의 정전위에서 측정하였다. 대전극과 기준전극은 수소전극에, 작동전극은 산소전극에 각각 연결하여 산소전극에 대한 저항을 측정하였다. 이 때 10 mV의 진폭을 가진 교류전압을 작동전극과 기

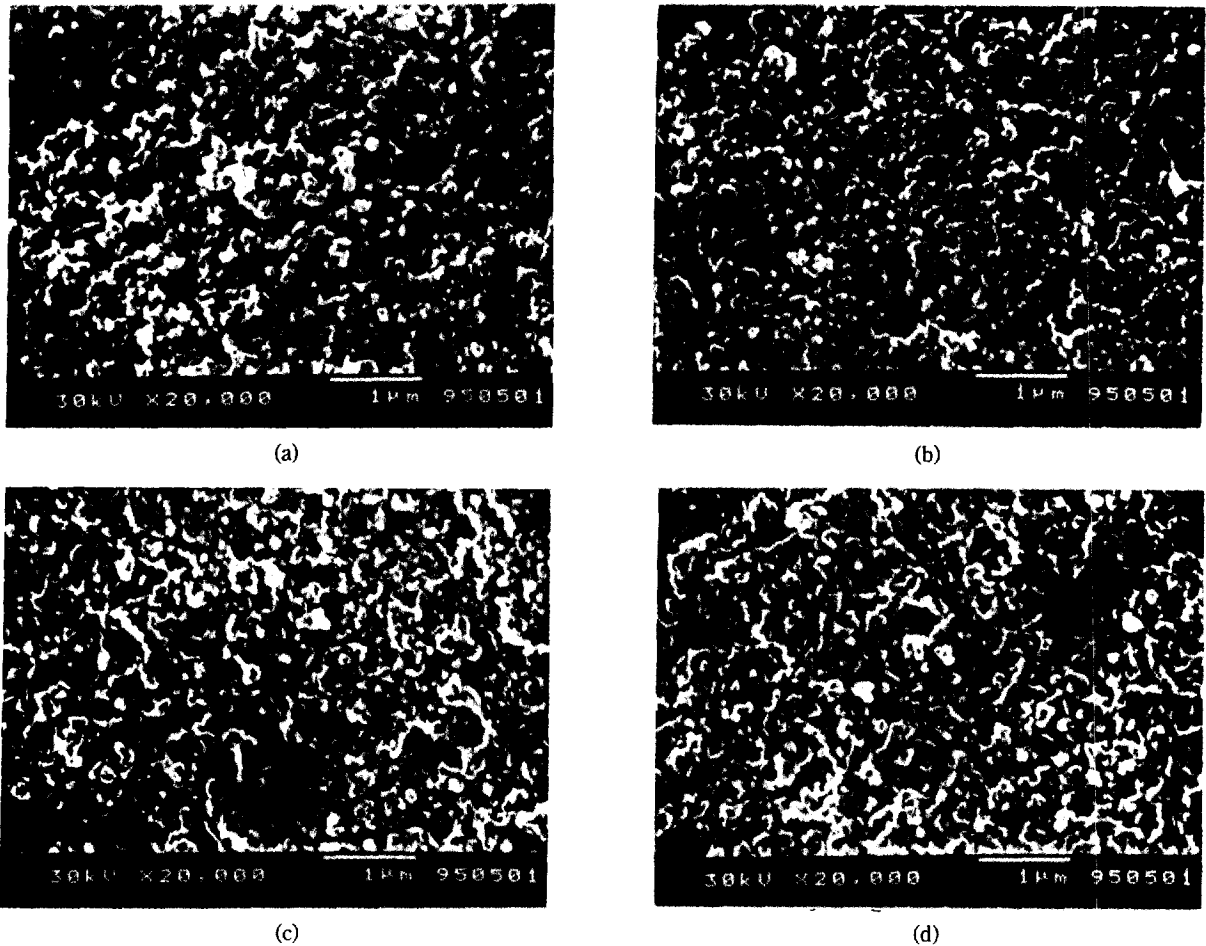


Fig. 4. SEM photograph of electrodes with the different amount of impregnated Nafion (a) 0.0 mg/cm² (b) 0.6 mg/cm² (c) 1.3 mg/cm² (d) 1.9 mg/cm².

준전극에 적용하고 주파수를 50 mHz-5 kHz 범위에서 변화시키며 저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Nafion 함량의 영향

Fig. 3은 Nafion 함침량 변화에 따른 단위전지의 성능을 나타낸다. 한 차례의 함침으로 얻을 수 있는 최대량인 1.9 mg/cm²의 Nafion 함침 전극이 가장 높은 단위전지의 성능을 보였으며, 수차례의 함침-건조과정으로 제조된 1.9 mg/cm² 이상의 Nafion 함침 전극, 특히 2.7 mg/cm²의 Nafion 함침 전극은 오히려 전지성능의 감소를 보이고 있다. Nafion 함침에 의한 전지의 성능 향상은 Nafion이 다공성 전극 표면 및 내부로 침투하여 3차원적 반응면적이 확장되었기 때문이라고 설명할 수 있다. 즉, Nafion에 의한 반응영역의 확대는 촉매의 유효 표면적 증가 및 이온 전도성의 향상으로 단위전지의 성능 향상에 기여하였다고 할 수 있다. 이러한 현상은 저항 과전압 영역에서 Nafion 함침량에 관계없이 거의 일정한 기울기를 보이는 반면, 활성화 과전압 영역에서는 Nafion 함침량이 증가함에 따라 활성화 과전압이 급격히 감소하는 것으로도 알 수 있다. 한편 높은 전류밀도 영역에서 2.1 mg/cm² 이상의 Nafion 함침량을 갖는 전극의 성능저하는 Nafion이 전극의 기체통로를 막아서 반응기체의 확산을 방해하기 때문이라고 생각된다. 이러한 결과는 Paganin 등

[9]에 의하여 발표된 결과와도 같은 경향을 보이며, 여기에 도시한 문헌치는 백금당지량이 10 wt%인 전극과 Nafion-117막을 사용하여 실험한 것이다.

Fig. 4는 Nafion 함침량을 달리하여 제조한 전극 표면의 SEM 사진이다. 여기서 동일한 양의 백금을 가진 전극에서 Nafion 함침량이 0에서 0.6, 1.3 및 1.9 mg/cm²으로 증가함에 따라 기공이 줄어든 것을 볼 수 있다. 이는 기체 확산을 느리게 하지만 동시에 수소 이온의 이동을 돕는 결과를 초래할 것으로 사료된다. Ticianelli 등 [10]은 Prototech 전극으로 Nafion 함침량에 대한 전지 성능을 관찰하여, 함침된 Nafion이 촉매의 활성 표면적을 증가시키고 동시에 촉매 기공 내에서 기체확산을 방해한다는 결과를 발표하였는데, 후자는 기체확산층을 발수제로 처리하여 해결할 수 있다고 주장하였다. 본 실험에서는 약 30%의 테프론으로 발수 처리된 Globe Tech 전극을 사용하였으므로 적은 Nafion 함침량의 전극에서 기체확산 방해문제는 크게 고려하지 않았다. 또 Poltarzewski 등 [11, 12]은 0.9 mg/cm²의 최적 Nafion 함침량을 보고하였는데, 이는 Nafion 함침 후 용매 제거 조건 및 고분자막/전극 어셈블리 제조 조건이 본 실험과 다르기 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

Fig. 5는 Nafion 함침량 변화에 따른 전류밀도와 전압 관계를 반로그 좌표로 나타낸다. Nafion 함침량이 증가함에 따라 Tafel 기울기가 감소하였는데, 이는 촉매의 활성 표면적이 증가하였기 때문이라고 볼 수 있다. Table 1에 Nafion 함침량에 대한 단위전지

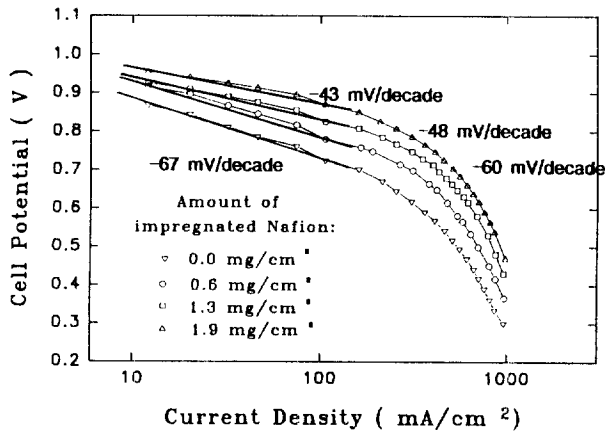


Fig. 5. Effect of the amount of impregnated Nafion on Tafel behavior of a PEMFC with Globe Tech electrode and Nafion 115 membrane. Experimental conditions are identified with those of Fig. 3.

Table 1. Performance data of single cell with electrodes of different Nafion loading

Amount of Nafion impregnated (mg/cm ²)	Current density at 0.7 V (mA/cm ²)	Tafel slope (mV/decade)
0.0	160	-67
0.6	312	-60
1.3	423	-48
1.9	520	-43
2.1	476	
2.7	474	

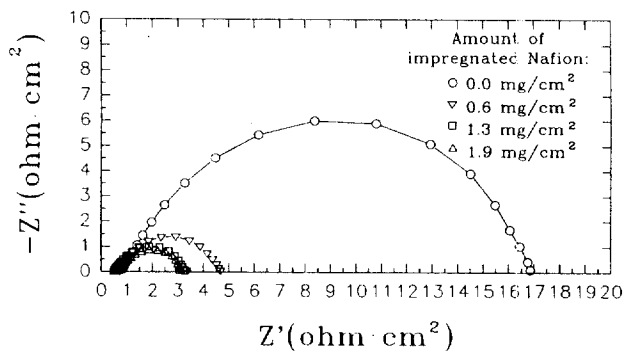


Fig. 6. Effect of the amount of impregnated Nafion on the complex impedance behavior of a PEMFC with Globe Tech electrode and Nafion 115 membrane at 0.9 V. Experimental conditions are identified with those of Fig. 3.

성능 결과와 Tafel 기울기를 비교하였다. 전류밀도를 0.7 V의 일정한 전위에서 비교한 결과 Nafion을 1.9 mg/cm² 함침시킨 전극이 함침시키지 않은 전극에 비하여 325%의 성능 향상을 보였다. 이로써 전극 성능을 향상시키기 위한 방법으로 Nafion 용액의 함침은 전극의 유효 반응면적을 확장시켜 백금촉매의 이용률을 증가시킬 수 있다.

3-2. 교류 임피던스에 의한 고찰

Table 2. Impedance results of single cell with electrodes of different Nafion loading

Amount of Nafion impregnated (mg/cm ²)	Internal resistance R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Interfacial resistance of oxygen electrode R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0.0	0.810	16.040
0.6	0.715	3.960
1.3	0.465	2.825
1.9	0.665	2.410

Table 3. Surface area calculation of electrodes having different Nafion loading

Amount of Nafion impregnated (mg/cm ²)	f_{max} (Hz)	C_{dl} (mF)	Effective specific* surface area of platinum (m ² /g)
0.0	15.850	0.626	5.22
0.6	6.998	5.748	47.86
1.3	5.000	11.268	93.90
1.9	4.460	14.807	123.39

*Calculated from C_{dl} assuming specific double layer capacitance of 30 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$

Fig. 6은 활성화 과전압 영역인 0.9 V의 정전위에서 임피던스값을 실수부 및 허수부로 나타낸 Nyquist plot이다. 이로부터 고분자 전해질형 연료전지에서의 전지반응은 확산이나 다른 영향을 무시하고 전해질에 의한 내부저항과 산소반응에 의한 전해질-전극 계면에서의 저항으로 단순하게 표현할 수 있음을 알 수 있다. 즉, Nafion 함침량의 증가에 따라 동일한 고분자막을 사용한 전해질의 내부저항 변화는 거의 없으나 산소전극 반응에 의한 전해질과 전극 사이의 계면저항은 감소함을 보이고 있다. 이는 앞에서 기술한 바와 같이 수소 이온이 산소전극의 촉매 활성점으로 이동하는데 필요한 통로를 Nafion이 확장시켜서 수소이온의 전도를 향상시키기 때문이라고 생각된다.

Table 2는 전극에 함침된 Nafion 양의 변화에 따른 고분자 전해질의 내부저항과 산소전극-전해질 계면저항을 70°C, 2 atm의 단위전지 운전 중 0.9 V의 정전위에서 측정된 결과이다. 계면저항값은 Nafion을 함침시키지 않은 전극에 비하여 0.6, 1.3 및 1.9 mg/cm²으로 Nafion 함침량을 증가시키면 따라 각각 24.69, 17.69 및 15.03%로 급격한 감소를 나타내었는데, 이는 산소환원반응이 보다 원활하게 진행되면서 나타난 결과라고 할 수 있다.

한편, Fig. 6의 곡선이 횡축에 중심을 둔 반원이라고 보면, 반원의 정점에서 $2\pi f_{\text{peak}} R_p C_{dl} = 1$ 이 성립한다[13, 14]. 따라서 이중층용량, C_{dl} 는 임피던스 측정 자료로부터 계면저항, R_p 와 정점에서의 주파수, f_{peak} 를 구하여 계산할 수 있다. 또 이 값들을 알려진 이중층용량값 10-40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 와 비교하면[15, 16] 본 실험에서 사용한 연료전지에서 실제로 전기화학반응에 참여한 촉매의 유효표면적을 알 수 있다.

Table 3에 Nafion 함침량을 달리한 전극에 대하여 각각 위와 같이 계산한 이중층용량값을 나타내었다. 또 이중층용량을 30 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 으로 가정하여 계산한 촉매의 유효비표면적도 함께 나타내었는데, 여기서 0.6, 1.3 및 1.9 mg/cm²으로 Nafion을 함침한 전극의 촉매 유효비표면적은 Nafion을 함침시키지 않은 전극에 비하여 각각 9.17, 18.00 및 23.64배의 증가를 보임을 알 수 있다. 이것은 앞에서 설명한 성능 향상의 결과를 다시 확인하여 주는 것으로서 고분자 전해질형 연료전지에서 Nafion의 함침이 촉매의 유효비표면적을 증가시켜

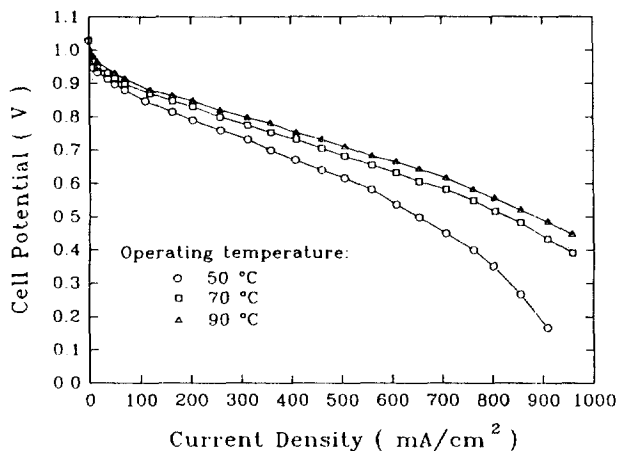


Fig. 7. Effect of the operating temperature on cell potential vs. current density plot in a PEMFC with Globe Tech electrode(0.6 mg Nafion solution/cm²) and Nafion 115 membrane at 3 atm and a 1.5 times stoichiometric flow rate. M & E assembly is fabricated by hot pressing at 145°C, 1000 kg/cm² for 3 minutes.

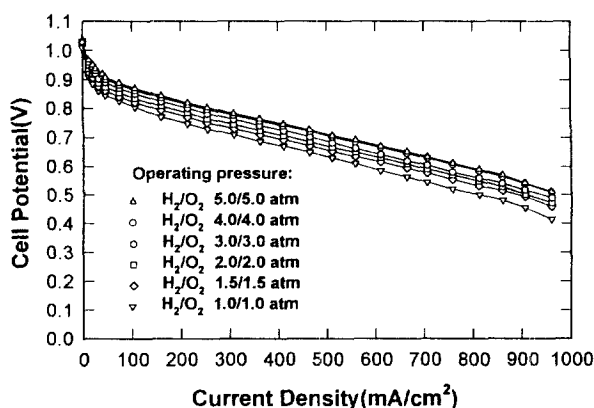


Fig. 8. Effect of the operating pressure on cell potential vs. current density plot in a PEMFC with Globe Tech electrode(0.6 mg Nafion solution/cm²) and Nafion 115 membrane at 70°C and a 1.5 times stoichiometric flow rate. M & E assembly is fabricated by hot pressing at 100°C, 1000 kg/cm² for 3 minutes.

전지의 성능을 향상시킨다고 결론지을 수 있다. 또 동일한 백금당 지량의 전극에서 백금 활성 표면적이 150 m²/g이라고 보고한 연구자들[17, 18]의 실험결과와 비교할 때 이 실험에서 사용한 Nafion 합침전극은 촉매의 이용률이 매우 우수하였음을 알 수 있다.

3-3. 단위전지의 운전조건

온도에 따른 단위전지의 성능을 Fig. 7에 나타내었다. 단위전지에서 압력을 3 atm으로 고정하였을 때 반응 온도의 상승에 따라 단위전지의 성능도 증가하였는데 이는 온도가 높을수록 촉매 활성이 증가하기 때문이다. 특히, 50°C부터 70°C사이의 성능 향상폭이 70°C에서 90°C사이의 성능 향상폭보다 컸는데, 이는 온도 상승에 따라 물의 포화 증기압이 증가하고 이에 따라 반응 기체의 농도가 감소하므로써 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. 즉, 압력이 3 atm일 경우 50, 70 및 90°C에서 반응 기체의 물분율은 각각 0.959, 0.894

Table 4. Comparison of current density with operating conditions

Hot pressing condition (°C/kg/cm ²)	Operating condition (°C/atm)	Current density at 0.7 V (mA/cm ²)
145/1000	50/3	359
145/1000	70/3	470
145/1000	90/3	523
100/1000	70/1	332
100/1000	70/1.5	389
100/1000	70/2	428
100/1000	70/3	471
100/1000	70/4	516
100/1000	70/5	531

및 0.766으로서, 온도 상승에 따른 반응 활성은 증가하나 반응 기체의 물분율은 상대적으로 고온에서 큰 폭으로 감소하는 경향을 보이므로, 고온에서는 전지의 성능 향상이 둔화된다고 사료된다.

Fig. 8은 압력 변화에 따른 단위전지의 성능 변화를 나타낸 그림이다. 전지의 온도를 70°C로 고정하였을 때 반응 압력의 상승에 따라 전지 성능도 증가하였는데 이는 압력 증가에 따른 반응 기체의 농도 상승으로 설명할 수 있다. 즉, 반응 온도를 70°C로 고정하였을 경우 1, 1.5, 2, 3, 4 및 5 atm의 반응 압력에서 반응 기체의 물분율은 각각 0.688, 0.792, 0.844, 0.894, 0.922 및 0.938로 증가하여, 압력 상승에 따른 성능도 증가폭이 점차 감소하며 증가함을 알 수 있다.

Table 4는 단위전지의 운전조건 변화에 따라 측정된 성능을 비교한 것이다. 전지성능은 일정한 반응온도에서 반응압력이 증가함에 따라 증가폭이 감소하며 향상됨을 보인다. 그러므로 고분자 전해질형 연료전지에서 운전 중 반응 온도, 반응 압력 및 포화 증기압에 의한 반응 기체의 물분율은 전지 성능 향상에 매우 중요한 인자임을 알 수 있다.

4. 결 론

고분자 전해질형 연료전지의 전극에 합침시킨 Nafion 양 및 운전조건에 따른 단위전지의 성능을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Nafion 합침량이 1.9 mg/cm²인 전극이 가장 높은 단위전지의 성능, 가장 넓은 촉매의 유효비표면적 및 가장 작은 고분자막/전극의 계면저항을 갖는다. 그러나 합침-건조의 과정을 수차례 거쳐 1.9 mg/cm² 이상의 Nafion을 합침시키면 오히려 기체확산의 방해로 인하여 단위전지의 성능은 감소한다.

(2) Nafion 합침량에 따른 전극의 성능 평가는 교류 임피던스 법으로 측정한 이중층용량으로부터 촉매의 유효비표면적을 계산함으로써 가능하다.

(3) 단위전지의 성능은 운전온도(50-90°C) 및 운전압력(1-5 atm)이 높아짐에 따라 반응기체의 활성 및 농도의 증가로 인하여 향상된다.

감 사

본 연구의 일부는 한국과학재단의 특정기초 연구과제(과제번호: 93-0600-01-01-3)의 연구비에 의하여 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 고영태, 이진홍 : 공업화학회지, **3**, 574(1992).
2. 고영태, 노용우 : 화학공업과 기술, **12**, 4(1994).
3. Parthasarathy, A., Srinivasan, S. and Appleby, A. J.: *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 101(1992).
4. Srinivasan, S., Enayetullah, M. A., Somasundaram, S., Swan, D. H., Manko, D., Koch, H. and Appleby, A. J.: *Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, **3**, 1623(1989).
5. Patil, P. G.: 1992 Fuel Cell Seminar, Tucson, Arizona, 8(1992).
6. Wilson, M. S. and Gottesfeld, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, L28 (1992).
7. Raistrick, I. D.: US Patent 4,876,115(1990).
8. Dhar, H. P.: *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 32(1993).
9. Paganin, V. A., Caires, M. L., Ticianelli, E. A. and Gonzaliz, E. R.: 1944 Fuel Cell Seminar, San Diego, California, 93(1994).
10. Ticianelli, E. A., Derouin, C. R., Renondo, A. and Srinivasan, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2209(1988).
11. Staiti, P., Poltarzewski, Z., Alderucci, V., Maggio, G. and Giordano, N.: *International Association for Hydrogen Energy*, **19**, 523(1994).
12. Poltarzewski, Z., Staiti, P., Alderucci, V., Wieczorek, W. and Giordano, N.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 761(1992).
13. Gileadi, E.: "Electrode Kinetics", VCH Publishers Inc., N. Y. (1993).
14. White, R. E., Bockris, J. O'M. Conway, B. E. and Yeager, E.: "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 3, Plenum Press, N. Y.(1981).
15. Bard, A. J. and Faulkner, L. R.: "Electrochemical Methods", John Wiley and Sons, N. Y.(1980).
16. Parthasarathy, A., Dave, B., Srinivasan, S., Appleby, A. J. and Martin, C. R.: *J. of Electrochem. Soc.*, **139**, 1634(1992).
17. Dhar, H. P., Kush, A. K., Patel, D. N. and Christner, S. G.: *Proc. Electrochem. Soc.*, 86-12, 284(1986).
18. Dhar, H. P., Christner, S. G., Kush, A. K. and Maru, H. C.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1574(1986).