

## 물 전기분해용 Pt-SPE 전극촉매의 제조에 관한 연구(I)

— 담지시간에 따른 영향 —

강문식\* · 김지윤 · 조영일†

연세대학교 공과대학 화학공학과, \*산업기술연구소  
(1998년 5월 4일 접수, 1998년 11월 6일 채택)

## A Study on Preparation of Pt-SPE Electrocatalyst for Water Electrolysis (I)

— The Effect of Deposition Time —

Mun-Sik Kang\*, Ji-Yun Kim and Yung-il Joe†

Dept. of Chem. Eng., \*Eng. Res. Ins., Col. of Eng., Yonsei University  
(Received 4 May 1998; accepted 6 November 1998)

### 요 약

고체 고분자 전해질(SPE)로 Nafion 117막을 사용하였으며, 전극물질로는  $H_2PtCl_6$ 를, 환원제로는  $NaBH_4$ 를 사용하여 물 전기분해에 대하여 연구하였다. 담지시간을 매개변수로 제조된 Pt-SPE 복합체의 형태학적 및 전기화학적 특성과 물 전기분해 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 물 전기분해 성능에 관한 실험결과 담지시간이 증가함에 따라 조건압은 감소하였으며 60분에서 최소를 나타내었고 그때의 조건압은 전류밀도  $1 A/cm^2$ ,  $80^\circ C$ 에서  $2.7 V$ 였다.

**Abstract**— Nafion 117 membrane was used as the solid polymer electrolyte(SPE) and,  $H_2PtCl_6$  and  $NaBH_4$  were used as the electrode material and reducing agent, respectively. The effect of the deposition time was investigated on morphological, electrochemical characteristics and water electrolysis performance of prepared Pt-SPE composite. In water electrolysis performance, the cell voltage decreased as the deposition time increased. At 60 min, the cell voltage showed a minimal value of  $2.7 V$  at a current density  $1 A/cm^2$  and  $80^\circ C$ .

Key words : Water Electrolysis, Pt-SPE Composite, Cell Voltage, Deposition Time

### 1. 서 론

SPE를 이용한 물 전기분해는 높은 전류밀도에서도 고효율로 전기 분해가 가능한 획기적인 프로세스이다. 전해질로는 perfluorosulfonic 산계 이온 교환막을 사용하고 전극은 양극(anode) 반응 및 음극(cathode) 반응에 적당한 전극촉매를 막 양면에 접합시킨다[1].

SPE 물 전기분해법의 기술적 배경은 1960년대 미국에서의 우주선 탑재용 이온교환막 연료 개발이 시초이고, 그후에 산소발생기와 산소흡수기 등의 특수용도 또는 가스 크로마토그래피용 수소발생기에 응용되었다. 최근에는 수소가 2차 청정에너지로서 알려져 물 전기분해가 과잉전력 저장시스템의 중심으로서 특히 중요한 위치를 차지할 것으로 예상되는 바 높은 에너지 효율을 갖는 SPE 물 전기분해법이 주목받는 기술로서 개발이 진행되고 있는 실정이다.

SPE를 사용하므로써 얻어지는 잇점으로는 알칼리 등의 부식성 용액이 필요없고, 물만이 유일한 순환액이기 때문에 장치재료의 선택이 용이해서 보수 유지가 쉬우며, 양쪽 극실이 비다공질막으로 떨어져 있으므로 차압에 견디고 장치의 고압화가 용이하고, 발생 기체는 전극에서 급전체적으로 빼낼 수 있기 때문에 전극간의 기체 저항이

없고 고전류밀도에 대해서도 저항손실을 적게 받는다는 것이다. 또한, 전해질의 부피 변화를 허용하거나 긴 수명을 보장하기 위해 전해질 저장조(reservoir)를 필요로 하는 matrix PAFC 구조 등과 같은 다른 어떤 전해질 형태보다도 단순하며 간단하다는 것이다[2].

SPE는 보통 양이온이나 음이온을 교환할 수 있는 작용기가 붙어 있는 고분자 구조로 이루어져 있다. 현재 SPE 물 전기분해에 많이 이용되는 막은 NAFION®(Dupont Co. Ltd.)으로 술폰기를 가진 산으로서 matrix를 구성하고 있으며 실용적으로 중요한 모든 SPE 막은 산성이며 hydronium 이온을 운반할 수 있다. 전체적으로 볼 때 SPE의 대부분은 간단히 고분자 구조에 의해 음이온(anion)을 붙잡아 두는 산성 전해질로 볼 수가 있다. 현재 많이 이용되는 Nafion은 강산성이기 때문에 막에 접합시키는 전극촉매 재료는 내산성이 요구되고, 동시에 촉매 활성이라는 면에서 백금족 금속 및 이들의 합금과 그 산화물로 한정된다[3]. 이 전극촉매를 제조하는 기술은 물 전기분해 성능을 지배하는 가장 중요한 인자의 한 가지로 접합력이 약하면 높은 전류밀도에서 전극층의 박리나 촉매입자의 탈락이 일어나기 쉽고 또한, 막-전극간의 접촉저항이 높아지게 되어 SPE 복합막을 사용함으로써 얻어지는 특징을 전혀 활용할 수 없게 된다[4].

SPE와 금속촉매를 결합시키는 방법에는 Millet, Durand[2, 4, 5] 등이 많이 사용한 양이온 금속염을 이용하는 화학적 환원법, Takenaka

†E-mail : biorxn@bubble.yonsei.ac.kr

와 Torikai가 주로 사용한 음이온 금속염에 의한 화학적 환원법[3, 6], PTFE에 촉매층을 결합시키는 방법[7-10], 전기화학적 침적법, sputtering, vapor deposition법 등이 있다[11]. 음이온 금속염을 사용하는 화학적 환원법 중 향류화산법은 전극촉매물질과 환원제를 향류시켜서 직접 막 위에 접합시키기 때문에 건조상태에서 만든 전극-SPE 복합체와는 달리 물에 접촉하여도 전극층의 박리가 일어나지 않으며, 막에서의 전극 제조 반응을 제어할 수 있다는 등의 장점이 있다.

본 실험에서는 향류화산법에 의하여 백금 음이온 시약과 환원제로써  $\text{NaBH}_4$ 를 사용하여 Pt-SPE 복합체를 제조하였고 담지 시간에 따른 morphology 특성과 전기화학적 특성 실험, 그리고 물 전기분해 성능과의 관계를 알아보았다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 실험물질

고체고분자 전해질(SPE)로는 미국 Dupont사에서 제조한 상용막인 Nafion 117(equivalent weight 1100, 두께 0.178 mm)을 사용하였다. 백금시약은 백금 음이온 화합물인  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ (Aldrich Chem. Co.)를 사용하였고 이 백금시약을 환원시킬 환원제로는  $\text{NaBH}_4$ 를 사용하였다. 실험 및 전기화학적 특성평가를 위해  $1\text{ M}\Omega\text{cm}$  이상의 비저항을 갖는 증류수를 사용하였다.

### 2-2. Pt-SPE 복합체 제조

#### 2-2-1. 막의 전처리

적당한 크기로 자른 막을  $\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{HNO}_3$ (vol% 1:1) 혼합액에 1시간 정도 끓여서 막 표면 또는 막 내부에 존재하는 불순물을 제거하였고 증류수에 1시간 끓여 남아있는 질산기와 불순물을 제거함으로써 깨끗한 막을 얻을 수 있다. Nafion 막의 함수율은 증류수에 끓여 조절하였다. 막에 담지된 백금량을 구하기 위해서 Nafion 막의 건조 질량을 측정하였다. 건조 조건은 진공건조기로  $100^\circ\text{C}$ , 1h 건조하였다[5].

#### 2-2-2. Pt-SPE 복합체 제조

전처리가 끝난 막은 함수율이 매우 낮기 때문에 다시 증류수에 끓여 막을 충분히 팽윤시킨 후 cell 사이에 막을 끼워 넣고 한 쪽에는 환원제로써  $\text{NaBH}_4$  수용액을 다른 쪽에는 염화백금산 수용액을 넣어 Pt-SPE 복합체를 제조하였다. 이때 합침시간의 영향을 알아보기 위해서 백금시약농도는 5mM, 환원제 농도는 1M로 고정하고 합침시간을 변화시켜 합침시켰다. 합침시킬 때 환원제의  $\text{Na}^+$  이온이 양이온 교환막인 Nafion 막으로 침투하여 Na형의 막으로 변하였기 때문에 합침이 끝난 막은 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액에 2시간 담가 H형의 Nafion 막으로 바뀌 주었다. 그리고 증류수에 2시간 담근 후 건조기에서  $90^\circ\text{C}$ 에서 2시간 건조한 후 질량을 측정하였다[11, 12].

### 2-3. 분석

#### 2-3-1. 표면 분석

제조한 물 전기분해용 Pt-SPE 복합체는 SEM(scanning electron microscope, JSM 5410LV)을 통해 백금입자들의 표면 분포 상태를 알아보았고 합침된 막의 단면에서의 성분의 분석과 농도 분포는 EDS(electron dispersive microanalysis spectroscopy, JSM 6400)를 통해 분석하였다.

#### 2-3-2. 전기화학적 분석

Pt-SPE 복합체의 cyclic voltammogram(CV) 측정시 양쪽 실에는 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 지지전해질로 사용하였고, 기준전극(reference electrode)으로는 포화카로멜전극(SCE, TOA electronics Ltd.)을 사용하였다. 막에 합침시킨 귀금속을 작동전극(working electrode)으로, 대전극

(counter electrode)은  $2.25\text{ cm}^2$ 의 백금판을 사용하였다. 금고리를 이용하여 작동전극에 전류를 공급하였다. 측정하기 전 아르곤 가스를 양쪽 용액에 불어넣어 용존산소를 제거하였다. 모든 측정은 Potentio-Galvano-Scan(Wenking PGS 81)을 이용하여  $25^\circ\text{C}$ 에서 실시하였고 측정결과는 X-Y recorder(Yokogawa)를 이용하여 기록하였다[13].

Pt-SPE 복합체에서 담지된 백금의 활성 비표면적 및 거칠기 인자(roughness factor)는 CVs를 통해 구했다. 수소 대 백금원자가 1:1로 결합한다는 가정에서 단위면적의 전극에서 수소의 단일층 흡착에 이용되는 전하량은  $210\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이 된다. 또한 다음 식을 통해 Roughness factor(R)를 구했다[14-16].

$$R = \frac{Q}{Q_m A} \quad (1)$$

여기서, Q : CVs를 통해 구한 전하량

$Q_m$ :  $210\mu\text{C}/\text{cm}^2$

A : 전극의 기하학적 표면적

### 2-4. SPE 물 전기분해

SPE 물 전해셀은 Pt-SPE복합체를 중심부에 면적  $5.06\text{ cm}^2$ 의 manifold path가 있는 순도 99% 이상의 Ti cell frame, Teflon gasket tape (ASF-110, Chukoh Chemical Industries, LTD.), 그리고 Ti mesh 사이에 걸어서 고정한다. Ti cell frame과 Ti mesh는 SPE 전극촉매에 전류를 고르게 공급하며 생성된 기체들을 분리하고 배출하는 급전체 역할을 한다[17]. 전원 공급장치로 Potentio-Galvanostat(Imace)을 사용하여, 정전류법으로 조건압을 측정하였다. 물은 비저항  $1\text{ M}\Omega\text{cm}$  이상의 증류수를 사용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. 담지 특성

Fig. 1은 환원제 농도 1M, 백금시약농도 5mM에서 담지시간 변화에 따른 백금의 담지량 변화를 나타내었다. 담지시간이 증가함에 따라 담지되는 백금의 양도 증가함을 볼 수 있었다. 담지시간이 10, 20분으로 짧을 경우에 담지된 백금의 양은 각각  $1.07\text{ mg}/\text{cm}^2$ ,  $1.93\text{ mg}/\text{cm}^2$ 으로 적은 양이 담지되었으나 30분부터는 담지된 백금의 양

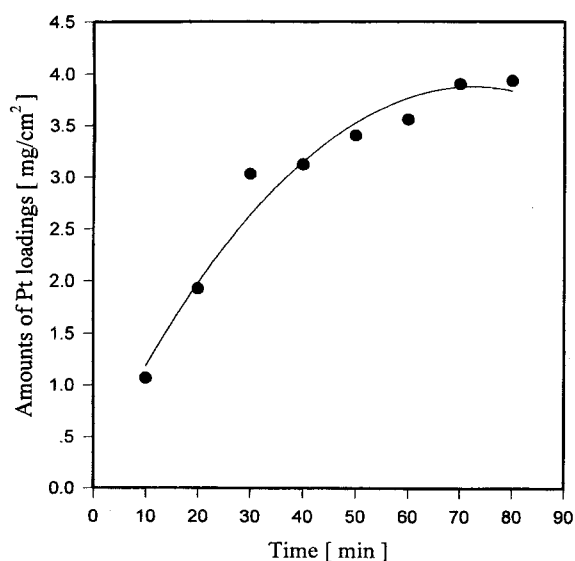
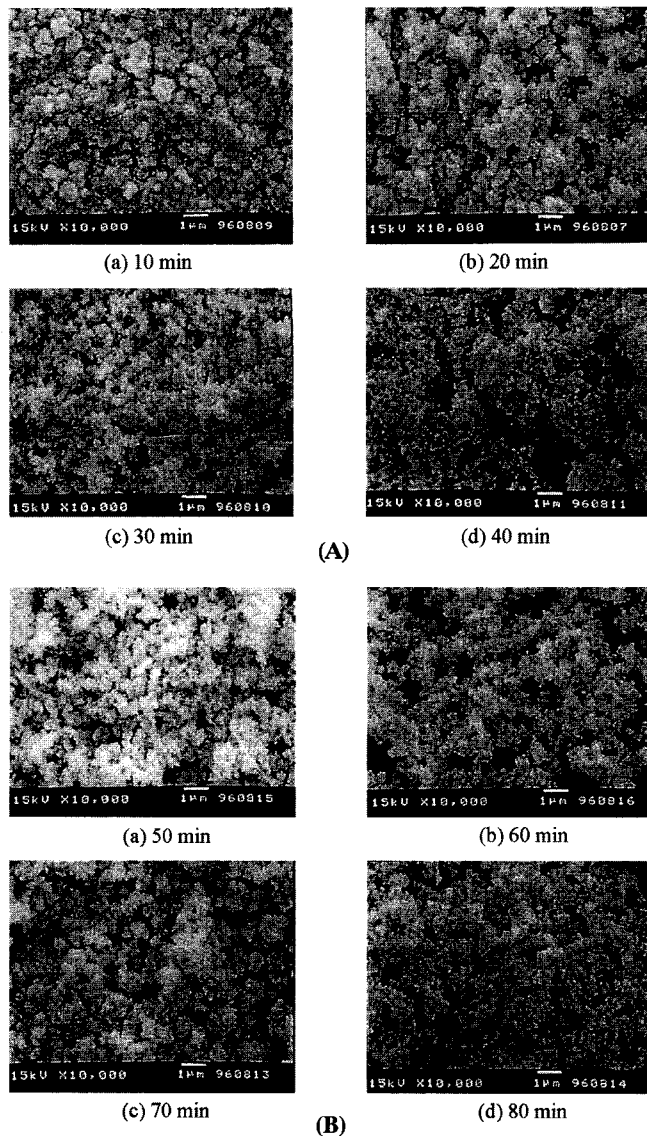


Fig. 1. The Pt loading vs. deposition time( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ; 5mM,  $\text{NaBH}_4$ ; 1M).

이 상당히 증가함을 볼 수 있으며 30분에서의 담지량은  $3.03 \text{ mg/cm}^2$ 였다. 담지시간 80분에서 최대 담지량을 보였으며 그때의 값은  $3.93 \text{ mg/cm}^2$ 이었다. 또한 담지시간(10, 20분)이 짧은 전극의 경우는 담지된 백금들이 서로 원활하게 연결되지 못하였음을 볼 수 있었다. 이로부터 Pt-SPE 복합체 제조시에 담지시간은 담지량만을 고려하면 30분 이상을 반응시켜야 할 것으로 생각된다. 그러나 담지시간이 70분 이상이 되면 담지량은 더 이상 늘어나지 않는 경향을 보였다. 또한 담지시간이 짧은 경우에는 백금시약실의 백금이 완전히 환원반응이 끝나지 않은 미반응 상태의 백금이 남아있으므로 담지시간은 50분에서 70분 사이가 적당할 것으로 생각된다.

### 3-2. 형태학적 특성

Fig. 2는 환원제 농도와 백금시약의 농도를 고정시키고 담지시간을 변화시켰을 때의 형태학적 변화를 SEM을 통하여 관찰한 것이다. 담지시간이 10분인 경우에는 백금입자들의 형성이 일어나기 시작하였지만 완전한 성장을 하지 못하여 커다란 덩어리를 이루고 있다. 그러나 담지시간 20분부터는 입자들의 성장이 완전해져 작은 입

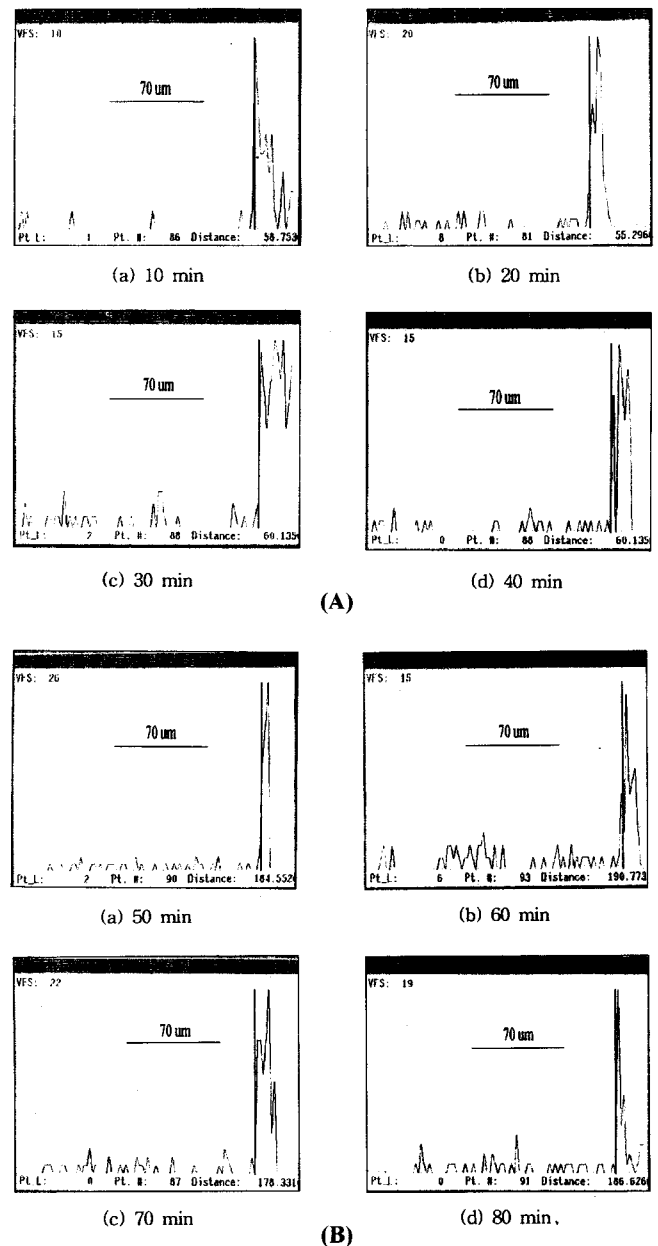


**Fig. 2. SEM of the surface of Pt-SPE composite vs. deposition time (25 °C,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ; 5 mM,  $\text{NaBH}_4$ ; 1 M).**

자들이 서로 유기적으로 결합을 이루면서 입자들이 커가고 있음을 볼 수 있었다.

입자의 크기를 보면, 처음 10분인 경우에는 반응시작 초기단계로서 입자들이 커다란 형태를 가지며 그 크기는 0.2-0.3  $\mu\text{m}$ 였다. 그러나 담지시간이 길어짐에 따라 입자의 크기는 미소하나마 줄어드는 경향을 보여주고 있음을 볼 수 있었고 그 입자들의 크기는 대략 0.1  $\mu\text{m}$  이하의 크기를 갖음을 알 수 있었다. 또한 담지시간 40분부터는 미세입자들의 형성이 본격적으로 일어나기 시작하여 80분까지 미세 입자들이 보이고 있다. 이들 결과로부터 형성된 백금입자의 크기는 담지시간이 증가함에 따라 작아짐을 볼 수 있다.

결국 반응시간이 짧은 경우에는 입자의 1차 성장만이 관찰되고 있어 어느 정도의 반응 시간을 가져야만 입자의 완전한 성장을 하는 것으로 생각되며(약 30분 이상) 완전한 성장 후에는 층의 density에 따라 전극의 성능이 변할 것이라 생각된다.



**Fig. 3. Pt concentration profile for the cross section of Pt-SPE composite vs. deposition time (25 °C,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ; 5 mM,  $\text{NaBH}_4$ ; 1 M).**

Blurton 등은 dispersion이 잘된 백금일수록 porous한 구조를 가지며 입자의 크기도 작다고 보고하였다[18]. 이로부터 백금의 담지시간이 짧을 경우에는 입자들의 dispersion이 잘 되지 않은 것으로 생각되며 이는 뒤에서의 전기화학적 성능에도 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Fig. 3은 담지시간 변화에 따른 담지된 백금의 막단면을 통한 농도 분포를 EDS로 나타낸 그림이다. 그림에서 세로로 나타난 직선은 막의 표면과 내부를 구분해 주는 선이다. 그림으로부터 백금의 담지시간 막 표면 근처에서 일어남을 확인할 수 있었다. 시간에 따른 두께는 대략 10-15  $\mu\text{m}$  영역에서 존재함을 알 수 있었다. 이는 담지된 백금

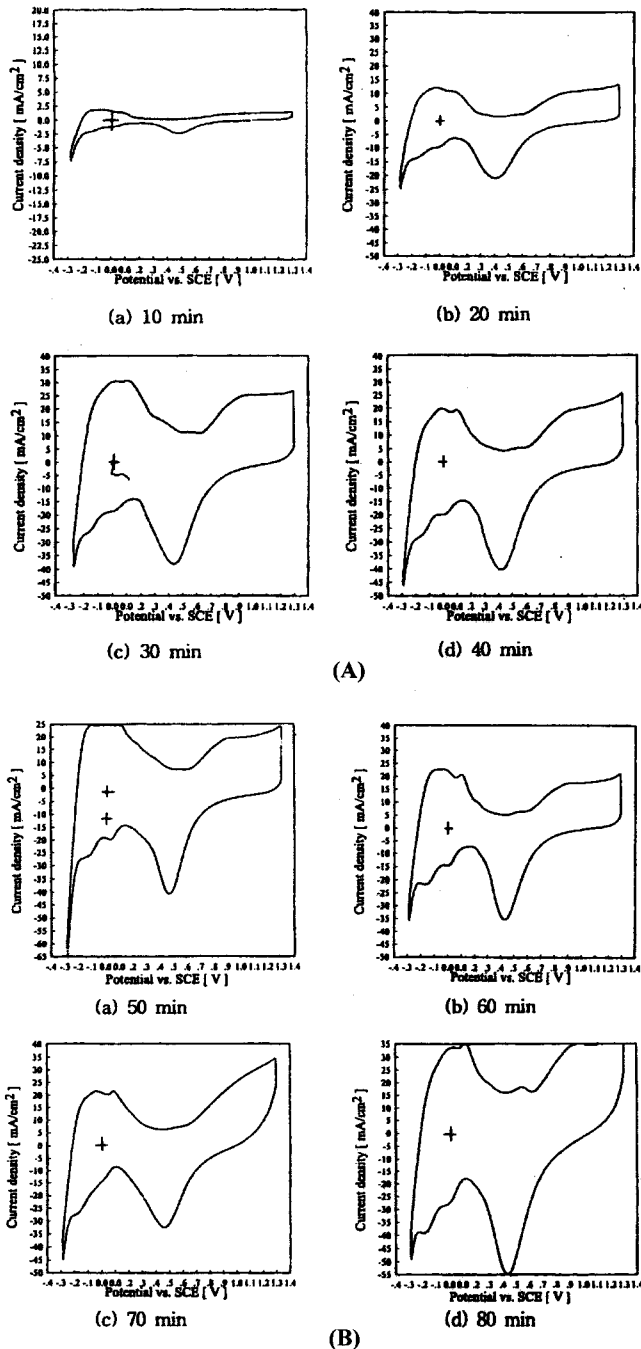


Fig. 4. Cyclic voltammogram for Pt-SPE composite vs. deposition time at 25 °C, 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (geometrical area; 1.0  $\text{cm}^2$ , scan rate; 10 mV/s).

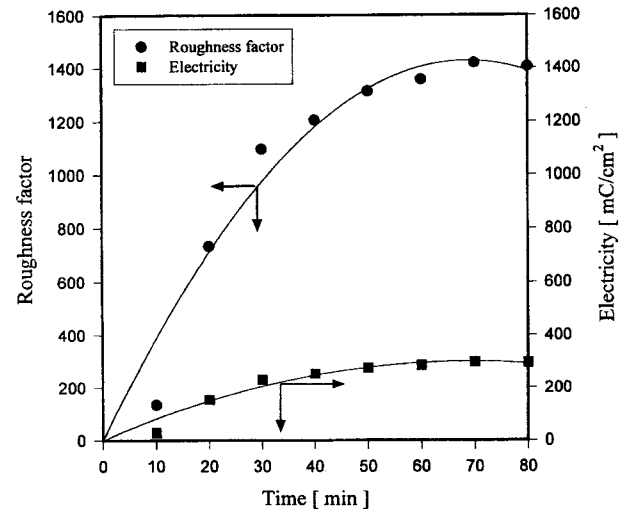


Fig. 5. Electricity and roughness factor vs. deposition time (25 °C,  $\text{H}_2$ ,  $\text{PtCl}_4$ ; 5 mM,  $\text{NaBH}_4$ ; 1 M).

입자들은 대부분 막 표면으로부터 수  $\mu\text{m}$  이내에 존재한다고 보고한 Fedkiw[19, 20]의 결과와도 상응한다.

### 3-3. 전기화학적 특성

Fig. 4는 시간 변화에 따라 제조한 Pt-SPE 복합체의 전기화학적 특성을 측정된 cyclic-voltammogram이다. 이 그림으로부터 수소의 흡착/탈착 반응은 -0.3 V ~ +0.1 V vs. SCE 사이에서 나타난다. 또한 수소의 흡착/탈착 반응은 양극피막전류보다 음극피막전류가 더 크기 때문에 완전히 비가역적이다[14]. 이 피크의 면적으로부터 단위시간당 단위 면적당 흐른 전기량과 거칠기 인자를, 그리고 앞에서 측정된 담지량으로부터 백금의 활성 비표면적을 구할 수 있다[21].

Fig. 5는 담지시간에 따른 전기량의 변화와 거칠기 인자를 나타낸 그림이다. 그림으로부터 전기량은 담지시간이 증가함에 따라 70분까지는 증가하는 경향을 보였으며 70분인 경우가 가장 큰 값을 나타냈고, 그때의 값은 298.04  $\text{mC/cm}^2$ 였다. 이 결과로부터 담지시간이 증가할수록 거칠기 인자도 증가함을 알 수 있다. 담지량의 결과에서와 마찬가지로 짧은 담지시간에서는 거칠기 인자가 상대적으로 적은 값을 나타내었다. 이것은 담지시간이 짧을 경우에는 전극의 형성이 완전하게 일어나지 못하여 Pt-SPE 복합체 제조 반응이 완결되지 못하였기 때문인 것으로 생각되며 이로부터 Pt-SPE 복합체의 제조 시간은 50 min 이상은 되어야 한다는 것을 알 수 있었다. 또한, 거칠기 인자가 적다는 것은 식 (1)로부터 제조된 Pt-SPE 복합체의 단위 면적당 흐른 전류가 적다는 것으로 이는 수소 발생 반응의 속도가 느리다는 것을 보여주는 것이다. 그러므로 거칠기 인자가 클수록 좋은 Pt-SPE 복합체라고 말할 수 있다. Sakai 등은 백금 담지량이 증가함에 따라 거칠기 인자도 증가한다고 하였다[22]. 이로부터 담지시간을 길게 하여 제조한 Pt-SPE 복합체일수록 담지량이 증가하여 거칠기 인자가 증가하므로 더 좋은 Pt-SPE 복합체라고 할 수 있다. 그러나 Fedkiw, Liu 등은 입자 크기의 증가로 인해 높은 백금 담지량에서 활성 비표면적이 감소하는 경향이 있으며 낮은 담지량에서는 전류 급전체와의 접촉이 원활하지 못하여 전기전도도가 낮아진다고 보고하였다[19, 20]. 그러므로 담지시간은 너무 길거나 짧으면 Pt-SPE 복합체의 성능이 떨어진다. 그러나 담지시간을 80분으로 하였을 경우에는 거칠기 인자가 줄어들음을 볼 수 있는데 이는 담지된 백금의 양에 비해 흐른 전류가 적은 것으로 이는 담지된 백금이 모두 전극측매로써 사용되지 못하였기 때문인 것으로 생각된다. 그러므

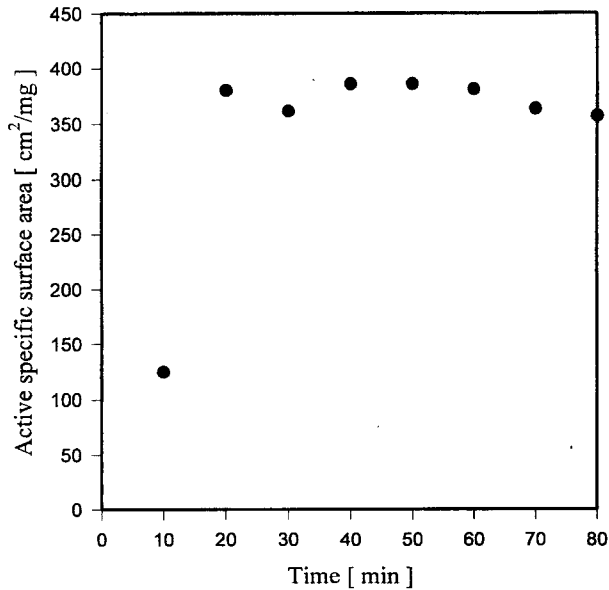


Fig. 6. Active specific surface area vs. deposition time(25 °C,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ; 5 mM,  $\text{NaBH}_4$ ; 1 M).

로 Pt-SPE 복합체의 제조시 제조시간은 80분을 넘지 않도록 하는 것이 바람직하다고 생각된다.

Fig. 6은 전기화학실험결과로서 흐른 전기량으로부터 담지된 백금의 활성 비표면적을 구한 것이다. 그림에서 반응시간 70분과 80분에서는 담지된 백금의 양이 너무 많기 때문에 거칠기인자를 담지량으로 나누어 구한 활성 비표면적은 상대적으로 많이 떨어짐을 볼 수 있다. Fig. 7은 백금의 담지량에 따른 거칠기 인자와 활성 비표면적을 나타낸 것이다. 그림으로부터 담지량이 증가함에 따라 거칠기 인자와 활성 비표면적은 증가하지만 증가폭은 감소함을 볼 수 있다. 이로부터 너무 많은 백금을 담지하는 것은 바람직하지 않은 것으로 생각된다. 담지시간이 40분에서 60분 사이에 만들어진 Pt-SPE 복합체의 촉매 이용률이 담지된 백금의 효율적인 이용이라는 면에서 바람직할 것으로 생각된다.

### 3-4. 조건압 특성

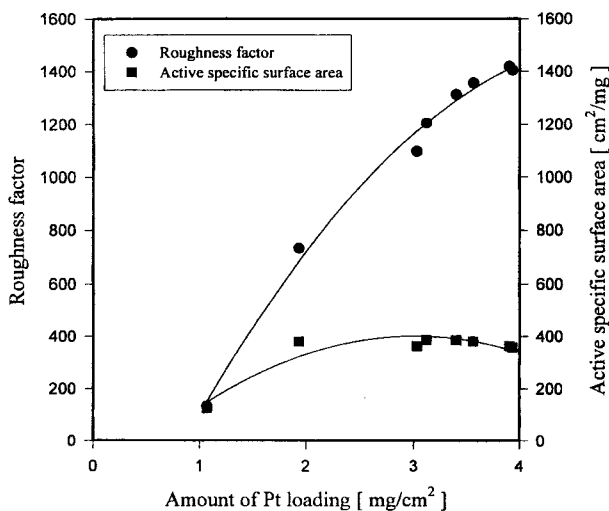


Fig. 7. Roughness factor-active specific surface area relation with Pt loading vs. deposition time.

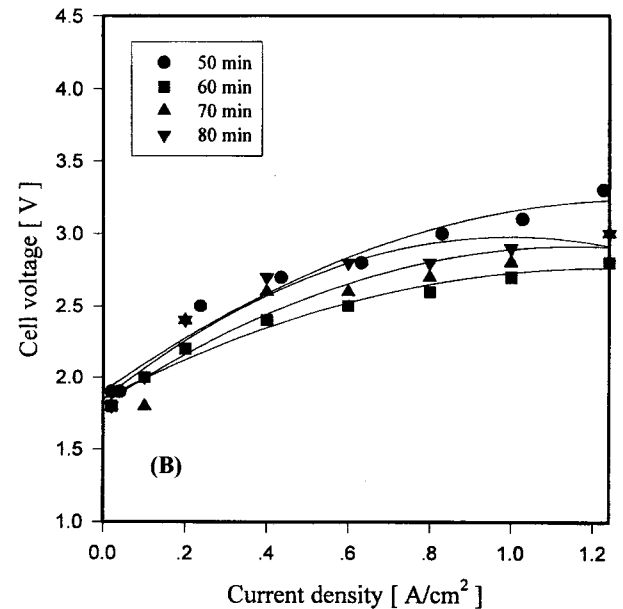
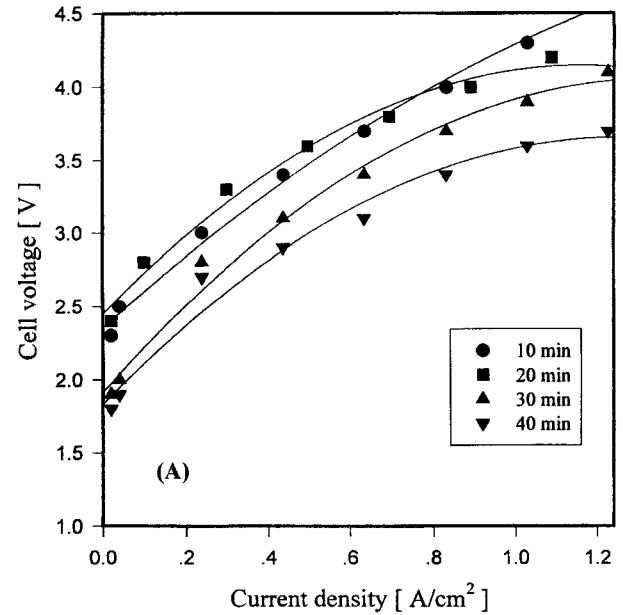


Fig. 8. Cell voltage-current density relation with deposition time(80 °C,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ; 5 mM,  $\text{NaBH}_4$ ; 1 M).

환원제 농도와 백금시약의 농도를 일정하게 유지하고 담지시간을 변화시켜 물 전기분해 실험을 실시하였다. Fig. 8은 전류밀도  $1 \text{ A/cm}^2$ , 80 °C에서 담지시간에 따른 조건압을 나타낸 것이다. 담지시간이 길어짐에 따라 조건압이 감소함을 알 수 있다. 담지시간이 10분에서 40분까지는 전극촉매의 형성이 불완전하여 조건압이 높게 나타난 것으로 생각된다. 그러나 담지시간이 길어지면 조건압은 감소하는 경향을 나타낸다. 일반적으로 낮은 전류밀도에서는 조건압의 증가폭이 컸지만 전류밀도가 증가함에 따라 조건압은 안정한 값을 가짐을 볼 수 있다. 이 결과는 전류밀도가 크면 물 전기분해 속도가 빨라져 생성되는 수소의 양이 증가하게 되므로 가능한 높은 전류밀도에서 물 전기분해반응을 하는 것이 유리하다는 것을 보여주는 것이다. 담지시간 60분에서 가장 낮은 조건압을 나타내었으며 전류밀도  $1 \text{ A/cm}^2$ , 80 °C에서 2.7 V를 보였다. 그러나 담지시간이 60분을 넘어가면 조건압이 올라가는데 그 이유는 불완전하게 담지되었던

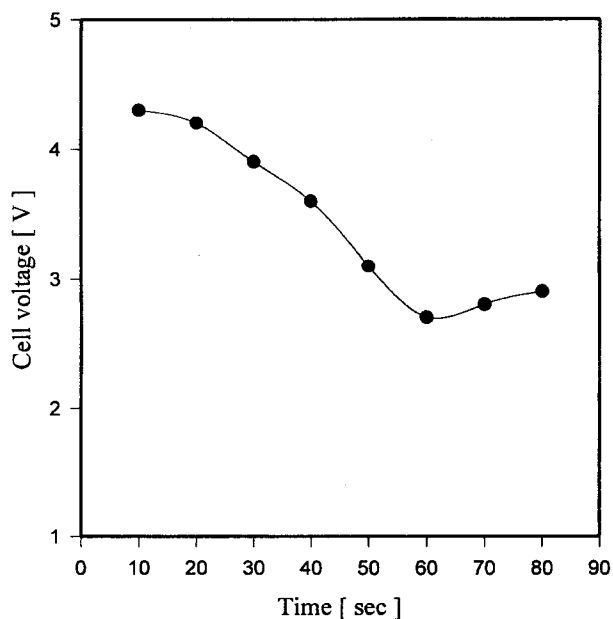


Fig. 9. The relationship with cell voltage-time at 1 A/cm<sup>2</sup> current density (80 °C, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>; 5 mM, NaBH<sub>4</sub>; 1 M).

백금이 물 전기분해가 일어나는 동안 일부가 떨어져 전류분포를 불안정하게 만들어 조전압의 상승을 일으킨 것으로 생각된다. 담지시간이 증가함에 따라 조전압은 감소하였으며 60분에서 최소를 나타내었고 그때의 조전압은 2.7 V였다. 이상의 결과로부터 담지시간은 60분이 적당한 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

담지 시간을 매개변수로 반응이 진행됨에 따른 백금 입자의 적절한 담지, 입자의 유기적 형성 및 성장, 그리고 촉매의 효율적 이용을 위해 최대 활성 비표면적을 가지도록 Pt-SPE 복합체를 제조하였다. 제조된 Pt-SPE 복합체는 전류밀도 1 A/cm<sup>2</sup>, 80 °C에서 물 전기분해 실험을 행하였다. 이 실험결과로부터 담지시간이 증가함에 따라 조전압은 감소하였으며 60분에서 최소를 나타내었고 그때의 조전압은 2.7 V였다. 이상의 결과로부터 담지시간은 60분이 적당한 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

1. Lu, P. W. T. and Srinivasan, S.: *J. Applied Electrochem.*, **9**, 269 (1979).
2. Millet, P., Durand, R. and Pineri, M.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**, 245(1990).
3. Takenaka, H., Torikai, E., Kawami, Y. and Wakabayashi, N.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **7**, 397(1982).
4. Millet, P. and Pineri, M.: *J. Applied Electrochem.*, **19**, 162(1989).
5. Millet, P., Alleau, T. and Durand, R.: *J. Applied Electrochem.*, **23**, 322(1993).
6. Takenaka, H. and Torikai, E.: Japan Pat., shou 53-110267(1980).
7. Kim, J., Lee, S. and Srinivasan, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 8 (1995).
8. Eames Douglas, J. and Newman, J.: *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 11(1995).
9. Wilson, M. S. and Gottesfeld, S.: *J. Applied Electrochem.*, **22**, 1 (1992).
10. Bjornbom, P.: *Electrochimica Acta.*, **32**, 1(1987).
11. Holze, R. and Ahn, J.: *J. Membrane Science*, **73**, 87(1992).
12. Kang, M. S.: Ph. D., Yonsei Univ., Seoul, Korea(1997).
13. Katayama-Aramata, A. and Ohnishi, R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 658(1983).
14. Wen, T.-C. and Hu, C.-C.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 8(1992).
15. Xing, X. K. and Eiu, C. C.: *Electroanalysis*, **3**, 111(1991).
16. Katayama-Aramata, A., Nakajima, H., Fujikawa, K. and Kita, H.: *Electrochimica Acta.*, **28**, 777(1983).
17. Nuttall, L. J. and Russell, J. H.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **5**, 75 (1980).
18. Blurton, K. F., Greenberg, P., Oswin, H. G. and Rutt, D. R.: *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 5(1972).
19. Her, W.-H. and Fedkiw, P. S.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3(1989).
20. Liu, R., Her, W. H. and Fedkiw, P. S.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1(1992).
21. Shou, H.: "Denkikagakusokuteihou(I)", Gihoudou Co., Tokyo(1988).
22. Sakai, T., Kawami, Y., Takenaka, H. and Torikai, E.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 12(1990).