

용융탄산염 연료전지의 분극현상 연구

남석우, 서상혁, 임태훈, 오인환, 홍성안, 임희천*
한국과학기술연구원(KIST), 에너지, 반응공정연구실
*한전기술연구원, 발전연구실

A Study on Polarization of the Molten Carvonnate Fuel Cell

S.W.Nam, S.H.Suh, T.H.Lim, I.H.Oh, S.A.Hong, and H.C.Lim*
Energy. Reaction Engineering Lab., KIST
*Power Generation Dept., KEPCO Research Center

요 약

본 연구에서는 용융탄산염 연료전지의 각 구성요소에서 발생하는 분극현상을 조사하였다. 기준 전극을 부착한 단위전지를 제작하고 전류단락법을 이용하여 전지의 내부저항에 의한 전압손실 및 그이외의 과전압을 측정하였다. 150mA/cm²의 전류밀도에서 anode의 과전압은 60mV이하였으나 cathode의 과전압은 130mV 정도로 크게 나타났으며, 전지의 내부저항에 의한 과전압도 170mV정도로커서 cathode의 성능 개선 및 내부저항의 감소가 필요함을 알았다. 박막 모델을 사용하여 전극의 과전압을 실험치와 근접하게 예측할 수 있었으며, 전극· 전해질 계면의 면적 및 전해질 박막의 두께를 조절하여 과전압이 최소가 되도록 전극의 구조를 조절하는 것이 매우 중요함을 알 수 있었다.

Abstract : To improve the MCFC performance it is important to distinguish between polarization losses occurring in the individual electrodes and other components. In this study a current interruption technique has been applied to a MCFC unit cell having a reference electrode to separately study the contributions of IR loss and other polarization losses. At a current density of 150mA/cm² the IR-free polarization of a Ni anode was about 60mV while that of a NiO cathode was 130mV and the Ohmic loss of the cell was as large as 170mV suggesting that both the cathode and the cell structure need further improvement. The thin-film electrode model was used to simulate the performance of the electrodes. Both anode data and cathode data were successfully fitted.

1. 서론

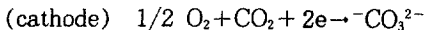
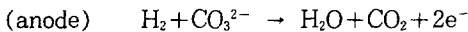
연료전지는 전기화학 반응에 의하여 연료가 가지고 있는 화학 에너지를 직접 전기 에너지

로 변화시키는 발전 장치이다. 연료전지 발전 기술은 Carnot사이클의 제한을 받지않는 고효율의 발전방식으로 다양한 용량이 제작가능하

며, 부하 조절이 용이하다는 장점이다. 이에 따라 미국 일본 등 선진국에서는 각각 TARGET, Moonlight계획 등 국가적 연구개발 과제로 연료전지 발전시스템의 개발은 추진하여 왔으며 현재 실용화를 위하여 박차를 가하고 있다. 연료전지중 기술개발이 가장 앞선 인산연료전지의 경우 일본에서 이미 11MW급발전설비의 실증 시험을 수행중이며 미국, 일본을 중심으로 곧 상용화 될 전망이다.

본연구의 대상인 용융탄산염 연료전지(MCFC)는 제2세대 연료전지라 불리우는데 제1세대인 인산 연료전지(PAFC)의 작동온도보다 높은 650℃의 고온에서 운전되므로 백금 촉매를 사용하지 않고도 전기화학 반응을 가속화시킬 수 있고, 고온의 폐열을 이용할 수 있으며, 수소 이외에 일산화탄소가 연료로 사용가능하다는 잇점이 있다. 따라서 석탄 가스화와 연계시킬 경우 대형 발전 시스템의 효율을 극대화 할 수 있어 선진국에서 기술 개발이 활발히 이루어지고 있으며, 국내에서는 약 3년 전부터 연구가 수행되고 있다 [1].

용융탄산염 연료전지는 기본적으로 다공성 전극인 anode 및 cathode와 전해질인 용융탄산염, 그리고 전해질을 지지하고 있는 matrix로 구성되며, 전극에서는 다음과 같은 전기화학 반응이 일어난다.



위와 같은 반응에는 전극 표면에서의 전기화학 반응 뿐 아니라 다공성 전극의 기공을 통한 반응 기체의 확산, 전극의 표면을 적시고 있는 전해질(용융탄산염)에 대한 기체의 용해, 전해질 내에서 반응물질의 이동과 같은 여러 물질 전달 현상이 수반되며, 다공성 전극은 반응 기체와 전해질, 그리고 전극의 3상 계면을 잘 형성시키는 구조이어야 한다.

소형 연료전지의 성능은 전류(i ; mA/cm²) - 전압(V_{cell} ; mV) 관계로 부터 평가되며, 연료전지

가 나타내는 전압은 다음과 같이 개회로 전압(V_{oc} ; mV)에서 전지의 내부저항(R_i ; Ωcm^2)에 의한 전압손실과 anode 및 cathode에서의 전압손실(η_a, η_c ; mV)을 제거한 나머지가 된다(2).

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{oc}} - iR_i - \eta_a - \eta_c$$

연료전지가 전류를 발생시킴으로써 야기되는 전압손실을 과전압(overpotential) 또는 분극(polarization)이라 하며 이는 전지의 내부 저항에 의한 저항 분극(IR분극)과 전극에서 전기화학 반응 속도에 관계되는 활성화 분극 및 전극에서의 물질의 확산에 수반되는 농도 분극으로 구분된다. 위 식에서 전극의 과전압(η_a, η_c)은 저항 분극을 제외한 전극에서의 활성화 분극 및 농도 분극을 포함하는 값이다.

연료전지의 성능을 향상시키고, 장시간 운전시 성능 저하를 방지하려면 각 전지 구성요소에서 발생하는 분극값과 분극 성분을 알아내는 것이 중요하다.

본 연구에서는 용융탄산염 연료전지의 성능 향상을 위한 기초 단계로 기준 전극이 부착된 소형 단위전지를 제작하고, 분극현상을 관찰함으로써 전지구성요소의 성능을 파악하였으며, 간단한 전극 모델을 분극 현상의 해석에 적용해 보았다.

2. 실험

2.1 전기 구성요소의 제조

용융탄산염 연료전지의 전극 및 전해질 matrix제조에는 슬러리 sintering 및 tape casting 방법이 각각 사용되었다[1]. Anode (Ni-Cr) 및 cathode (NiO)는 슬러리를 다공성 판의 형태로 제조한 후 소성과정을 거쳐 사용하였다. Matrix는 LiAlO₂분말을 결합제 등의 첨가제와 혼합하여 슬러리를 제조한 후 tape casting 방법에 의한 성형과정을 거쳐 green tape의 형태로 사용하였다. 전해질로는 62:38몰 비의 Li₂CO₃ 및 K₂CO₃ 혼합물이 사용되었으며 matrix와 같이 tape casting 방법으로 성형하였다. 제조된

전극 및 matrix의 기공특성을 표1에 나타내었다.

표1. 전극 및 matrix의 기공 특성

Component	Porosity	Pore Size
Anode (Ni-Cr)	60-70%	5-10 μ m
Cathode (NiO)	50-60%	11 μ m
Matrix	50-60%	0.2 μ m

2-2. 실험장치

제조된 전극과 전해질 matrix를 조합하여 그림 1과 같은 전극면적 3cm²의 단위전지를 구성하였다. 이 단위전지에는 anode 및 cathode의

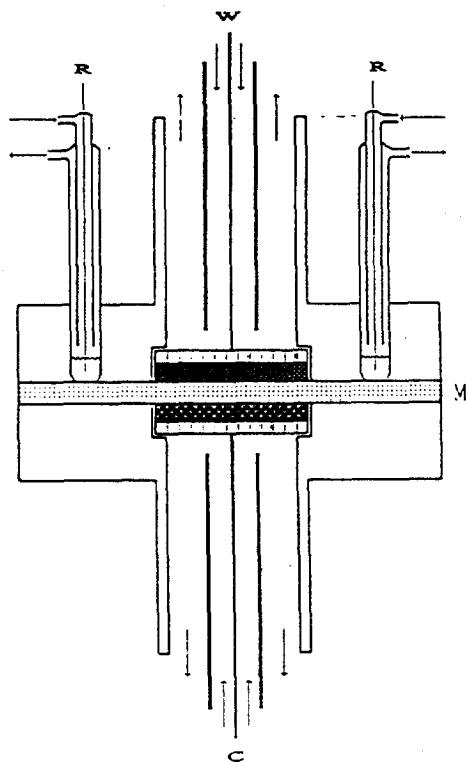


그림 1. 단위전지의 구성

W: 작동전극, C: 상대전극,
R: 기준전극, M: 전해질 matrix.

성능을 각각 알아볼 수 있도록 기준전극이 부착되어 있다. 기준 전극은 33/67 몰비의 O₂/CO₂조건에서 작동되는 금선으로 알루미늄나 관으로 보호되고, 알루미늄나 관 끝에서 전해질 matrix와 접촉되어 있다. 단위전지의 성능 평가는 그림 2와 같은 실험장치를 사용하여 650 $^{\circ}$ C 1기압에서 수행하였으며, 실험에 사용된 반응가스 조성을 표2에 나타내었다. 650 $^{\circ}$ C 1기압에서 단위전지의 이론적인 개회로 전압은 1.05V이며 gas cross over가 없고 wet seal부분의 기밀성이 유지될 경우 실측 개회로 전압은 이론치와 거의 일치하였다[1].

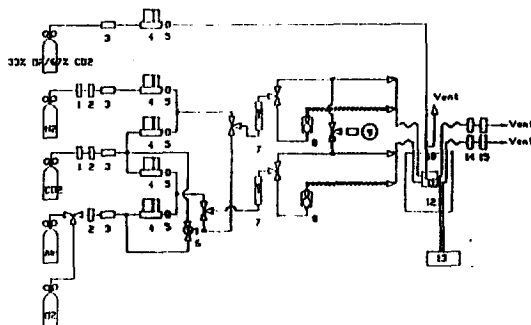


그림2. 단위전지 실험장치

1. Oxytrap 2. Water Trap 3. Filter 4. MFC
5. Check Valve 6. Air Actuated Valve
7. Rotameter 8. Humidifier
9. Dp Transducer 10. Reference Electrode
11. MCFC 12. Furnace
13. Electric Device 14. Drain Separator
15. Bubble Flowmeter

표2. 반응가스의 조성

Anode 가스	Cathode 가스	기준전극 가스
H ₂ /CO ₂ *	CO ₂ /Air**	CO ₂ /O ₂
75/25	30/70	67/33

*50 $^{\circ}$ C humidification

**20 $^{\circ}$ C humidification

2.3 전류단락법(Current Interruption Method)

전류단락법은 전자회로를 이용하여 전기화학 cell에 흐르는 전류를 단절한 후 개회로 전압을 시간의 함수로 측정하여 분극을 발생시키는 요인들을 분리, 확인하는 방법으로 cell의 내부저항을 측정하는 방법으로 확립되어 왔다[3]. 전류가 단절되면 내부저항에 의한 전압강하가 짧은 시간내에 일어나게 되며, 다른 분극 성분으로부터 IR분극 성분을 분리해 낼 수 있다. 전류단락법 적용시 전형적인 전압변화는 그림 3과 같다. 본 실험에서는 단위전지의 각 전극에 potentiostat/galvanostat (EG&G PARC Model 273)을 연결시키고, 작동 전극(working electrode)과 상대전극(counter electrode)에 일정한 전류를 가하여 정상상태에 도달 후 전류를 단절하고, 작동 전극과 기준 전극 간의 전압변화를 측정하였다.

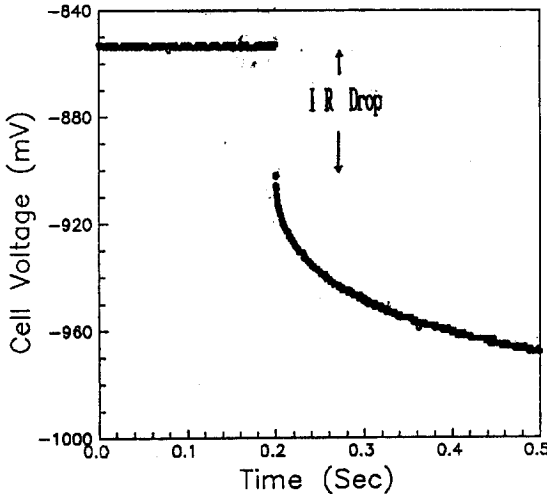


그림 3. 전류단락법에 의한 전압 변화

3. 전극모델

용융탄산염 연료전지의 전극 모델로는 박막(thin film)모델 [5]과 agglomerate모델이 잘 알려져 있으며 [4,6], 본연구에서는 박막 모델

을 통하여 전극의 성능을 해석하고자 하였다. 이미 Wilemski등은 박막 모델을 사용하여 전극성능을 예측하였으며 제한된 범위의 반응가스 조성에서 실험결과에 근접함을 증명하였다 [5]. 박막 모델은 그림 4에 도시된 바와 같이 실린더 형태의 전극의 기공 벽에 묻어있는 전해질 박막에서 대부분의 전기화학 반응이 일어나며, 전해질로 차 있는 전극 부분은 전기화학 반응과 무관하다고 가정하는 간단한 전극 모델이다. 이모델은 실제 다공성 전극에 비해 전극

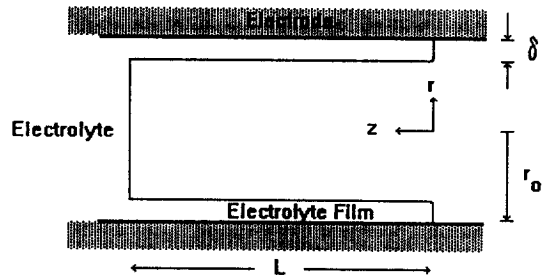


그림 4. 박막 (Thin Film)모델.

구조를 너무 단순화 하였다는 점 이외에도 이 모델에서 중요한 상수인 전해질 박막의 두께 및 길이 (L)를 실험적으로 측정하기 곤란하다는 단점이 있다. 그러나 박막 모델은 전극 성능을 나타내는 가장 간단한 모델로서 여러 조건에서 실험치에 가까운 과전압-전류밀도 관계를 예측할 수 있으므로 대형 전극의 성능 예측 모델에 용이하게 적용 가능하다는데 실용적 가치가 있다.

전극의 기공을 통한 가스의 확산속도가 매우 빠르다 가정하면 가스-전해질 계면에서의 농도는 용해도(K_i) 및 가스의 분압 (P_i)으로 $C_i^b = K_i P_i$ 와같이 표현되며 z방향으로 일정한 값을 나타낸다. 전해질 박막 내에서 용해된 물질의 확산계수 (D_i)가 일정할 경우 물질수지식은

$$D_i \nabla^2 C_i = 0 \quad [3-1]$$

이며, 일반적으로 $\delta \ll L$ 이므로 r방향의 확산만

을 고려하면 경계면에서의 물질의 농도(C_i)는 가스-전해질 계면 ($r=r_0-\delta$)에서 C_i^b , 전해질-전극 계면 ($r=r_0$)에서 C_i^s 이다. 전극표면 ($r=r_0$)에서의 전기화학반응속도(i_n)는 물질의 확산속도와 다음과 같은 관계에 있으며

$$D_i \nabla C_i = \nu_i i_n / nF \quad [3-2]$$

여기서 ν_i 는 반응계수(stoichiometric coeff.), n 은 전달된 전자의 수, F 는 Faraday 상수를 나타낸다.

한편 전해질 박막을 흐르는 이온전류밀도(j_L)는 z 방향으로만 흐른다고 가정할 때 전극 표면에서의 전기화학 반응속도와 다음 관계에 있으며,

$$\frac{d j_L}{dz} = \frac{i_n}{\kappa \delta} \quad [3-3]$$

$$\delta = \delta(1 - \delta/2r_0)$$

j_L 과 전해질 potential (ϕ_L)과의 관계는 Ohm의 법칙에 의하여

$$j_L = \frac{-\kappa d\phi_L}{dz} \quad [3-4]$$

와 같이 된다. 여기서 κ 는 전해질의 이온전도도를 나타낸다. 3-3 및 3-4로부터 다음식이 성립된다.

$$\frac{d^2 \phi_L}{dz^2} = \frac{i_n}{\kappa \delta} \quad [3-5]$$

전극에서의 국부적인 과전압 (Φ)을 전극의 potential (ϕ_E), 전해질의 potential (ϕ_L) 및 평형 potential (V^0)로 다음과 같이 정의하면

$$\Phi = \phi_E - \phi_L - V^0 \quad [3-6]$$

전극의 전기전도율이 매우 높을 경우 $d\phi_E/dz \ll d\phi_L/dz$ 이며 V^0 는 z 방향으로 변화가 없으므로 다음식이 만족된다.

$$\frac{d^2 \Phi}{dz^2} = \frac{i_n}{\kappa \delta^2} \quad [3-7]$$

경계조건은 $z=0$ 에서 $d\Phi/dz=0$, $z=L$ 에서 $d\Phi/dz=A_{ef} \cdot j_{total}/\kappa$ 이며 여기서 A_{ef} 는 전극과 전해질 박막의 단면적 비, j_{total} 은 전체 전류밀도를 나타낸다. 전기화학 반응속도 i_n 은 반응기구에 결정되며 C_i^s 및 Φ 의 함수로 나타낼 수 있으므로 식 3-1, 3-2 및 3-7로부터 주어진 전류밀도 (j_{total})에서 과전압 ($\Phi(L)$)을 계산할 수 있다. 본연구에서는 $z=0$ 일때 $\Phi=\Phi_0$ 를 가정하여 $d\Phi/dz=0$ 의 조건과 함께 식 3-7을 $z=L$ 까지 IMSL ODE Solver를 이용하여 적분하고, $z=L$ 에서의 $d\Phi/dz$ 로 전류밀도를 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 전지의 과전압

전류단락법을 이용하여 측정된 과전압 및 단위전지의 성능을 그림 5에 도시하였다. 전지의 내부저항에 의한 과전압이 매우 높으며 전극의 경우 cathode의 과전압이 anode보다 높게 측정되었다. 표 3은 전류밀도 150mA/cm²에서 각 분극 성분 값을 외국 수준과 비교한 것으로서 anode의 경우 과전압은 외국과 비슷한 수준에 있으나, cathode의 과전압 및 IR분극 성분이 외국 수준의 2배이상으로 성능 개선이 요구됨을 알 수 있다. 내부저항은 전해질 자체의 저항이외에도 전지 구성요소 간의 접촉저항 등에 영향을 받으므로 정밀한 전지 구성요소의 제작 기법을 연구할 필요가 있으며, 전지의 조립 및 운전에도 주의가 요구된다 하겠다.

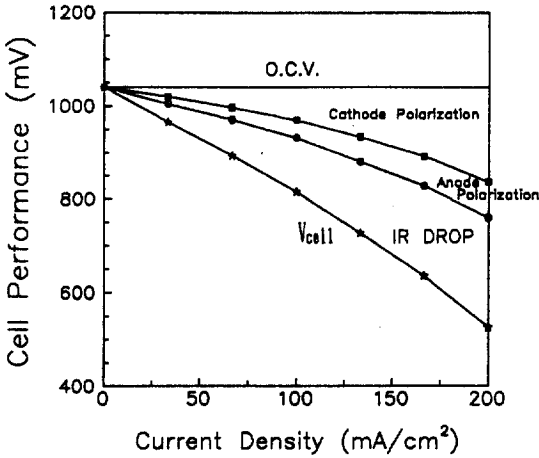


그림 5. 단위전지의 성능 및 과전압.

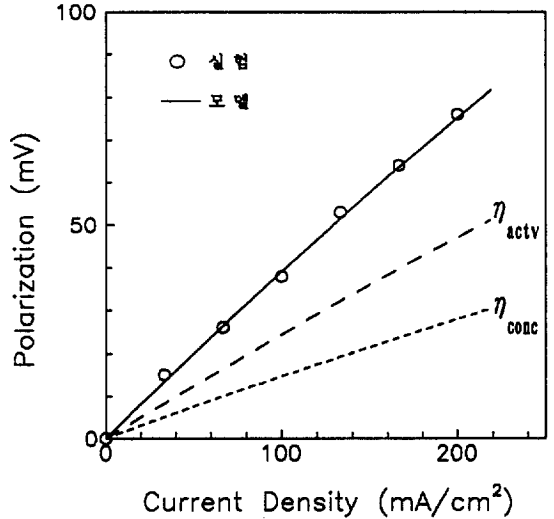


그림 6. Anode 에서의 과전압 농도분극 활성화분극

표 3. 전류밀도 150mA/cm²에서의 분극 성분 값

분극성분	현재수준 (mV)	외국 수준 (mV)
IR분극	172.5	75이하
IR-free분극		
anode	58.5	50이하
cathode	126.5	60이하

4.2 Anode의 과전압

그림 6은 실험으로부터 anode의 과전압과 모델로부터 구한 과전압을 도시한 것이다. Anode모델에 사용된 반응속도식 i_n 은 Ang과 Sammells[7]에 의하여 제안된 반응기구로부터 다음과 같이 구해진다.

$$i_n = i_0^b \{ \theta_{H_2}^{0.5} \exp[bF\phi/RT] - \theta_{H_2O} \theta_{CO_2} / \theta_{H_2}^{0.5} \exp[-(2-b)F\phi/RT] \}$$

$$i_0^b = i_0^0 P_{H_2}^{0.5(1-b)} P_{CO_2}^{0.5b} P_{H_2O}^{0.5b}$$

여기서 $\theta_i = C_i/C_i^b$, b 는 전달계수 (transfer coefficient), i_0^0 는 교환전류 밀도이며 P_i 는 가스의 분압을 나타낸다. 모델에 사용된 여러 상수들의

표 4. 전극 모델에 사용된 상수 값

	Anode	Cathode	
		δ^*	β^*
r_0 (μm)	2.5	2.5	5.0
δ (μm)	0.1	0.5	1.0
L (μm)	3	350	500
전극 반응식에서의 상수	$b : 0.7$	$b : 0.75$ $s : 0.3875$ $t : 0.575$ $u : -0.1125$ $v : -0.425$ 0.78	$\alpha_a : 0$ $\alpha_c : 1.5$
i_0^0 (mA/cm^2)	315		
D_i ($10^{-5} cm^2/sec$)	H_2 1.57 CO_2 1.0	O_2 1.2 CO_2 1.0	
k_i ($10^{-6} mol/cm^2 atm$)	H_2O 1.33 H_2 5.8 CO_2 12 H_2O 5.8	O_2 0.27 CO_2 12	
κ ($\Omega^{-1} cm^{-1}$)	1.39	1.39	

*반응속도식 A : Wilemski, B : Kunz.

값을 표4에 나타내었다. 전해질 박막의 두께(δ) 및 길이 (L)를 제외하고는 Wilemski[5]가 사용한 값을 그대로 사용하여 결과를 비교해 보았다. 실험에 사용된 반응가스는 50°C의 물로 포화된 75/25 몰비의 H_2/CO_2 이며 anode에서 진행되는 water-gas shift 반응의 평형을

고려하면 anode 측에서의 실제 조성은 50.8H₂/26.5 H₂O/10.9 CO₂로 예상되어 이 수치를 모델에 사용하였고, 이 경우 i₀ 값은 82mA/cm²이 된다.

반경이 2.5μm인 기공벽을 적시고 있는 용융탄산염 박막의 두께 및 길이를 변화시켜 가며 전류-전압특성이 실험치에 가깝도록 조절한 결과 그림 6에서와 같이 δ=0.1μm, L=3μm일 경우 모델은 실험 결과와 거의 일치하였다. Wilemski는 Institute of Gas Technology(IGT)의 anode과전압 실험치에 박막 모델을 적용하여 δ=0.1μm, L=5μm의 결과를 얻었으며, 이 값과 비교해 볼때 본실험에서 사용한 anode의 경우 IGT의 anode에 비하여 전해질 박막의 길이가 짧고, 따라서 전극-전해질 계면의 면적이 적어 전극 반응에 관계되는 활성화 분극값이 클 가능성이 있음을 알 수 있다. 농도 분극의 크기 (η_{conc})는 다음식에 의해 계산 가능하며

$$\eta_{conc} = RT/2F \ln(\theta_{CO_2}\theta_{H_2O}/\theta_{H_2})$$

그림 6에 활성화 분극값 (η_{actv})과 함께 나타내었다. 이 경우 활성화 분극값이 농도 분극값보다 높음을 알 수 있으며, 성능 향상을 위하여는 전극-전해질 계면의 면적을 증가시키는 전극의 구조 조절이 요구됨을 알 수 있다.

이렇게 결정된 δ 및 L 값을 사용하여 반응가스 조성이 달라질 경우 과전압을 예측해 보았다. 그림 7은 모델에 의한 예측과 실험결과가 잘 일치함을 보여준다. 그러나 Ni anode의 경우 반응가스 조성의 변화가 전극 성능에 미치는 영향이 적다고 알려져 있으며, 본 연구에서 사용된 반응가스의 조성 범위는 매우 좁은 것으로 모델을 사용하여 대형 anode의 성능을 예측하려면 더욱 넓은 범위에서의 실험 및 모델 결과가 요구된다.

4.3 Cathode의 과전압

Cathode 과전압의 실험치 및 모델로부터의

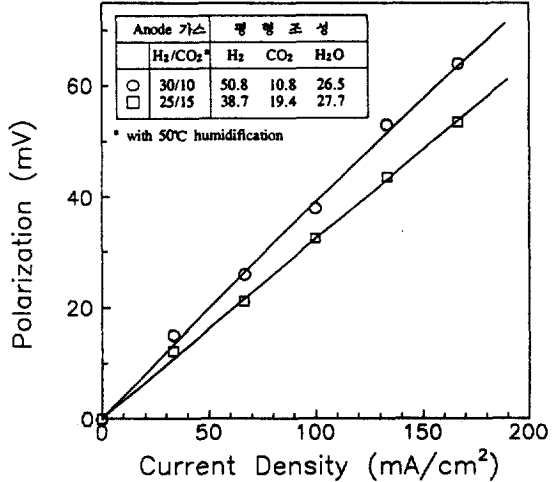


그림 7. Anode에서의 과전압 및 반응가스 조성의 영향

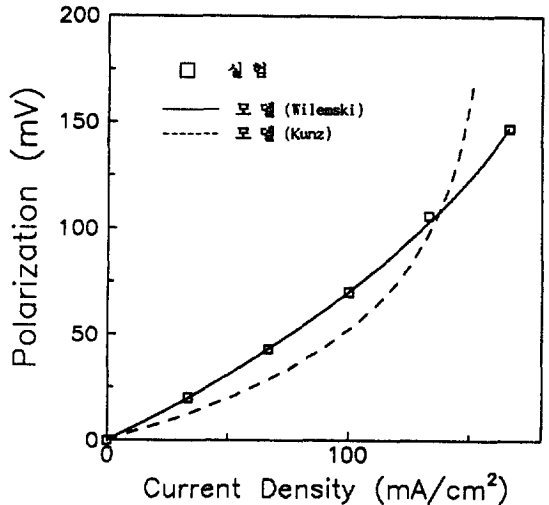


그림 8. Cathode에서의 과전압.

예측치를 그림 8에 도시하였다. 모델에 사용된 반응속도는 Wilemski [5] 및 Kunz등[8]에 의하여 제시된 것을 각각 사용하여 비교하였다. 반응속도는 Wilemski의 경우 다음과 같이 표현되고

$$i_n = i_0^b \{ \theta_{O_2} \theta_{CO_2} \exp[bF\Phi/RT] - \theta_{O_2} \theta_{CO_2} \exp[-(2-b)F\Phi/RT] \}$$

$$i_0^b = i_0^0 P_{O_2}^{(s-b/4)} P_{CO_2}^{(1-b/2)}$$

Kunz의 경우에는

$$i_n = i_0^0 \{ \theta_{O_2}^{0.375} \theta_{CO_2}^{0.75} \exp(-\alpha_s F\Phi/RT) - \exp(\alpha_s F\Phi/RT) \}$$

과 같이 표현된다. 그림 8에서 알 수 있듯이 Kunz의 반응속도식을 사용할 경우 높은 전류 밀도에서는 실험치보다 높은 값을 나타내었으며, Wilemski가 사용한 일반적인 Butler-Volmer식을 이용할 때 실험결과에 더 가깝게 예측이 가능하였다. 본 실험에서 측정된 cathode의 과전압은 외국 수준보다 매우 높아 cathode의 성능 개선이 필요하다. 즉, Wilemski의 결과 ($\delta=0.5\mu m$, $L=500\mu m$)와 비교할 때 본 실험 결과는 $\delta=1.5\mu m$, $L=350\mu m$ 로 설명되므로, IGT의 cathode에 비해 전해질의 두께가 크고, 전극의 반응 면적이 작아 농도 및 활성화 분극값이 모두 크리라 예상된다.

일반적으로 박막 모델에서 δ 값이 감소하면 전극의 농도 분극이 감소되어 전체적인 과전압이 감소된다. 또한 L 값이 증가하면 반응면적이 증가하여 전체적인 과전압이 감소하게 된다. 그러나 전해질의 이온전도도가 높지 않을 경우에는 L 값이 증가하면 IR분극이 증가하므로 반응면적 증가에 의한 과전압 감소 효과에 한계가 있다. 또한 교환전류밀도가 높은 전극 물질을 사용하면 전극반응속도가 빨라져 활성화 분극값이 감소하므로 전지의 과전압은 감소한다. 그러나 δ 및 L 값은 전극에 젖어 있는 전해질 양 및 형태에 관계되고, 전극의 구조 및 matrix의 상태 등에 따라 달라지므로 하나의 δ 및 L 값으로 전극 성능을 해석하기는 곤란하며 따라서 전극 및 matrix의 구조적 parameter를 포함하는 모델을 추후 연구에 적용할 예정이다.

5. 결론

연료전지의 성능은 과전압(분극)의 크기에 따라 결정된다. 본 연구에서는 용융탄산염 연료전지의 각 부분에서 발생하는 분극현상을 조사하여 전지 구성요소의 성능을 파악하였다. 기준전극을 부착한 단위전지를 제작하고 전류 단락법을 이용하여 전지의 내부저항에 의한 전압손실 및 그 이외의 과전압을 측정하였다. 전류밀도 $150mA/cm^2$ 에서 anode의 과전압은 60mV정도로 외국의 수준에 가까웠으나, cathode의 과전압 및 전지 내부저항에 의한 과전압은 각각 130mV 및 170mV로 크게 나타나 성능 개선이 필요함을 알 수 있었다. 박막 모델을 사용하여 전류-과전압 관계를 실험 결과와 근접하게 예측 가능하였으며, 전극-전해질 계면의 면적 및 전해질 박막의 두께를 조절하여 과전압이 최소가 되도록 전극의 구조를 조절하는 것이 매우 중요함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 홍성안 "용융탄산염 연료전지 기본기술 개발 (III)," 한전기술연구원 보고서 (1991).
2. K. Kinoshita, F.R. McLarnon, and E.J. Cairna, "Fuel Cells A Hand Book," (1988)
3. W.J.Wruck, R.M. Machado, and T.W.Chapman, J.Electrochem. Soc., 134,539 (1987).
4. C.Y.Yuh and J.R. Selman, J.Electrochem. Soc., 139,1373(1992).
5. G.Wilemski, J.Electrochem. Soc., 130,117 (1983).
6. H.R.Kunz, L.J.Bregoli, and S.T. Szymanski, J. Electrochem.Soc., 131,2815(1984).
7. P.G.P Ang and A.F.Sammells, J.Electrochem. Soc., 127, 1287(1980).
8. H.R.Kunz and L.A.Murphy, J.Electrochem. Soc., 135, 1124(1988).