

고분자연료전지 내 촉매 이동 및 노화메커니즘에 관한 연구

이윤희^{1†} · 이기석¹ · 윤종진² · 변정연³

¹현대자동차 재료분석팀, ²현대자동차 연료전지개발1팀, ³현대자동차 연료전지개발3팀

A Study of the Electrode Catalyst Migration and Aging Mechanism of PEMFC

YOONHEE LEE^{1†}, KISUK LEE¹, JONGJIN YUN², JUNGYEON BYUN³

¹Materials Technology & Analysis Team, Hyundai Kia Corporate Research & Development Division, 772-1, Jangduk-dong, Hwaseong-Si, Gyeonggi-Do, 445-706, Korea

²Fuel Cell Vehicle Team1, Hyundai Kia Corporate Research & Development Division, 104, Mabuk-Dong, Giheung-Gu, Yongin-Si, Gyeonggi-Do, 446-912, Korea

³Fuel Cell Vehicle Team3, Hyundai Kia Corporate Research & Development Division, 104, Mabuk-Dong, Giheung-Gu, Yongin-Si, Gyeonggi-Do, 446-912, Korea

Abstract >> We studied the degradation phenomenon of Pt catalyst in PEMFC. We used the electron microscope analysis technique including the ultra-microtome pretreatment method, FEG-SEM and TEM analysis methods for analysis of Pt nanoparticles. The Pt catalyst degradation is observed not only in electrode site but also in membrane site. We investigated these various degradation phenomena. The cathode electrode layer thickness is reduced. The size of the catalyst is increased much larger than initial size in membrane site. The catalyst moved from electrode layer to the electrolyte membrane. The rounded shape of catalyst was changed to the polygon. As a result, we found that the catalyst degradation processes of migration and coarsening occurred by the followings mechanisms; (1) dissolution of Pt ; (2) diffusion of Pt ion ; (3) Pt ion chemical reduction in membrane; (4) Coarsening of Pt particles (Ostwald ripening) ; (5) polygon shape change of Pt by {111} plane growth.

Key words : Polymer electrolyte membrane fuel cell(고분자전해질막연료전지), Membrane electrode assembly(막-전극 집합체), Catalyst(촉매), Dissolution(용해), Diffusion(확산), Ostwald ripening(오스왈트입자성장)

1. 서 론

오늘날 지구상의 환경오염이 더욱 심각해짐에 따라 전 세계적으로 환경규제가 강화되고 있으며 신·재생 에너지 연구가 활발하게 진행되고 있다. 우리나라는 2004년에 신에너지 및 재생에너지 개발·이용·보급 촉진법¹⁾을 개정하였으며 이에 따라 국내에서도

친환경 관련한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

선진 자동차 메이커들도 연료전지 차량 등의 친환경 차량 개발에 주력하고 있다. 연료전지차는 수소를 이용하여 물을 배출하는 차량으로 가장 대표적인 친환경 차량이다²⁾.

연료전지차는 기존의 내연기관과는 달리 전기 화학적인 방법으로 동력을 만들어 내며 MEA(membrane electrode assembly, 전극-전해질 집합체)라 불리는 필름형태의 소재에서 화학반응을 통해 전기를 발생

[†]Corresponding author : yhl1026@hyundai.com

[접수일 : 2012.5.7 수정일 : 2012.6.4 게재확정일 : 2012.6.22]

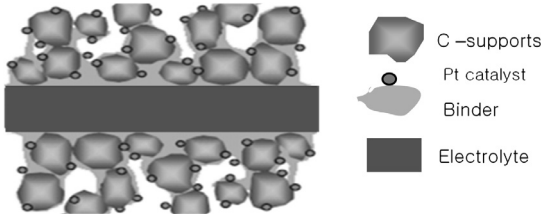
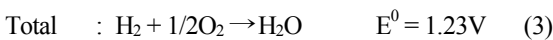
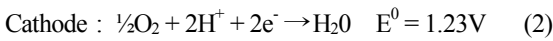
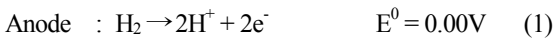


Fig. 1 Diagram of MEA

시킨다. MEA의 구조는 고분자 전해질막을 중심으로 양쪽에 탄소 지지체 위에 촉매가 분산되어 있는 전극층이 존재한다(Fig. 1). 전극층 촉매로는 Pt(백금)를 가장 많이 사용하고 있다.

자동차용으로 개발 중인 고분자 전해질 연료전지의 기본 원리는 anode(양극)로 유입된 수소가 촉매에 의해 산화되어 수소 양이온과 전자가 발생하게 되며 발생된 수소 양이온은 전해질막을 통하여 cathode(음극)로 이동하게 되고, 전자는 외부 회로를 통하여 음극으로 이동하여 산소 환원 반응에 참여하고 물이 생성된다. 이 때 양극과 음극에서의 전위차로 전기를 발생하게 된다.



이러한 전기화학반응이 진행됨에 따라 전극층에서는 전극손실, Pt 촉매의 조대화 및 이동 등의 다양한 노화 현상이 나타나며 이는 부품의 성능 저하로 연결된다. 내구성 증진 및 성능 향상을 위해서는 MEA 노화 현상을 이해하고, 원인을 분석하여 노화를 최소화 하는 운전 조건 및 소재 개발 연구가 필요하다.

본 연구는 연료전지 MEA 소재의 노화 분석 및 해석 기술에 관한 것으로, 소재 분석을 위한 시료 전처리 방법을 포함한 전자현미경 분석법을 개발하였다.

전처리하는 액체질소 파단법, 에폭시 몰딩 고정법, 상온 초박절편법 등을 적용하여 체계화 시켰다.

전처리한 시료를 SEM(주사전자 현미경)과 FEG-SEM

(전계방사형 전자현미경)의 STEM(투과모드) 을 이용하여 촉매를 관찰하였다.

기존의 문헌들에서는 전극에 국한되어 Pt촉매의 노화현상을 기술하였으나, 본 연구에서는 전극 뿐만 아니라, 이오노머 및 강화막에서의 Pt 촉매의 전체적인 분포, 형상 및 구조 변화를 통해 기존 문헌들의 다양한 가설들을 구체적인 분석 데이터를 토대로 입증하였고, 노화 현상의 메커니즘을 해석하였다.

2. 본 론

2.1 개론: 연료전지 스택 및 MEA

연료전지차량에서 엔진의 역할을 하는 스택은 차량의 구동 에너지원인 전력을 생산하는 곳으로 1V 내외의 단위전지를 원하는 전압으로 수백장 적층한 구조를 가진다. 단위전지는 분리판, MEA, GDL, 가스켓, 분배 매니폴드, 단자 등으로 이루어져 있다. 그 중 전기 화학반응이 일어나는 핵심부품은 MEA(막-전극집합체)이다.

MEA는 30 μm 내외의 두께를 가지는 얇은 필름 형태로 양극/전해질막(이오노머-강화막-이오노머)/ 음극의 다층 구조를 가진다. 양극과 음극 전극층은 Pt 촉매와 탄소 지지체로 구성되어 있는데 촉매 반응 표면적을 최대화 하기 위해 카본 블랙 위에 나노 크기의 Pt 입자가 테프론계 바인더와 섞여 분산되어 있는 형태이다³⁾. MEA에서 화학반응은 전극층과 전해질막 경계에서 형성되는 촉매-기체(수소 또는 산소)-전해질 막의 3상 계면 에서 일어난다.

전해질막은 수소 이온의 이동 통로이며 각 전극의 기체들이 섞이지 않도록 분리 해 주는 역할을 한다. 전해질막은 높은 이온 전도도와 낮은 기체투과도, 열적 안정성 및 내화학적, 내가수분해성 등의 물리적 성질이 요구된다. 일반적으로 nafion이라 불리는 과불소 황산계 고분자막이 사용되고 있으며 술폰산기(SO₃⁻ H⁺)가 수소이온을 전달하는 역할을 한다.

본 연구에서는 전자현미경을 이용한 형상 및 구조 분석을 통해, 전극뿐만 아니라 MEA 전체에서의 촉

매 노화현상을 분석하였고, 노화메커니즘을 이온화된 Pt 촉매의 용해과정 및 재석출 과정에 의한 입자 성장 현상으로 해석하였다.

2.2 실험개요

본 연구에서는 전자현미경 분석을 통하여, 실제 MEA 내의 촉매의 형상 및 크기, 위치 변화를 분석하였다. 주요 분석 기술 및 절차는 아래와 같다.

1) 전처리 기술 : 전자현미경 분석이 용이하도록 두 가지 전처리 방법을 적용하였다.

- ① SEM 분석을 위한 전처리 : 액체질소 이용하여 냉각 후 절단하는 기술
- ② FEG-SEM 및 TEM 분석을 위한 전처리 : MEA 시편을 에폭시 수지로 고정 한 후 초박 절편법 (ultra-microtoming) 적용하여 80nm 이하의 박편 만드는 기술

2) 전자현미경 분석 : 전처리된 시편을 SEM, FEG-SEM, TEM 장비를 이용하여 촉매 형상 및 크기, 위치를 분석하는 기술

3) 노화 메커니즘 해석 : 분석된 결과에 대한 촉매 이동 및 노화 현상 분석

2.2.1 실험 대상 샘플

본 연구에서는 신제품과 내구품 MEA시편을 제작하여 분석하고 노화현상을 확인하였다. 내구품은 경기도 일원을 실차 주행한 후 주행 프로파일을 시동정지를 포함한 도심/정체/고속운전 및 급가속 등 주요 대표 구간으로 분류하고, 이를 모사한 부하 프로파일을 1500시간 동안 반복 시험한 샘플이다.

2.2.2 분석장비

SEM을 이용한 MEA 단면 분석 시, 고진공에서의 charging(전자 축적) 현상을 줄이기 위한 Au코팅은 LEICA社의 SCD500 모델을 적용하였다.

전자현미경 분석을 위해 80nm 이하의 박편으로 만드는 전처리 장비로 RMC社 PTXL 모델의 초박 절편기(ultra-microtome)를 적용하였다.

촉매의 크기 및 형상 관찰을 위해 FEG-SEM 분석

은 FEI社의 QUANTA 450 장비를, TEM분석은 JEOL社 JEM-2100F 모델을 적용하였다.

2.3 실험과정

2.3.1 전처리법

SEM을 이용한 단면 관찰을 위해 액체질소 파단법으로 전처리하였다. MEA를 30×20mm로 절단한 후, 액체질소에 5분 이상 담가 완전한 프리징 상태가 되면 나이프나 펀치 등으로 절단하는 방법이다. 그 다음에 고진공에서의 관찰이 용이하도록 Au 코팅을 한다. 이 때 관찰하고자 하는 면이 위를 향하도록 부착한 후 코팅을 실시한다.

FEG-SEM / TEM 분석을 위한 전처리는 다음과 같다. MEA와 같은 박막 소재를 전자현미경 투과 방식으로 관찰하기 위해 시료 두께를 100nm 이하의 박편으로 만드는 초박절편법을 적용하였다.

초박절편법은 ultra-microtome 장비에 다이아몬드 나이프를 이용하여 나노 단위로 시편을 커팅하여 박막을 제작 방법으로 상세 제작 과정은 다음과 같다.

박막 소재를 커팅하기 위해서는 시편 고정을 필요로 한다. 시편 고정을 위해 박막을 5mm×5mm 이하의 크기로 절단 한 후 한쪽 끝을 삼각형 모양으로 자른다. 몰드에 본 연구에 적용된 특수 그레이드의 에폭시 수지와 경화제를 15:2의 비율로 섞은 용액과 시편을 넣고 상온에서 10시간 이상 굳힌다. 고정이 끝난 시편을 홀더에 장착한 후 커팅이 용이하도록 최소한의 크기로 trimming(다듬기)을 한다.

Trimming 한 후 다이아몬드 나이프로 1.0mm/sec 커팅속도에서 60~80nm 두께로 상온에서 커팅한다. 상온 커팅용 다이아몬드 나이프는 물을 채울 수 있는 보트가 있는 형태로 커팅된 박막들이 물 위에 가지런히 정렬되어 고정과정이 용이하다. 눈썹루프를 이용하여 커팅된 박편을 보트 중앙부로 이동한 후 카본 코팅된 그리드 위에 고정한다(Fig. 2).

2.3.2 전자현미경 분석

SEM 분석은 고진공에서 가속전압 15KeV을 가하여 3천배~만배의 확대상을 관찰하였다. FEG-SEM

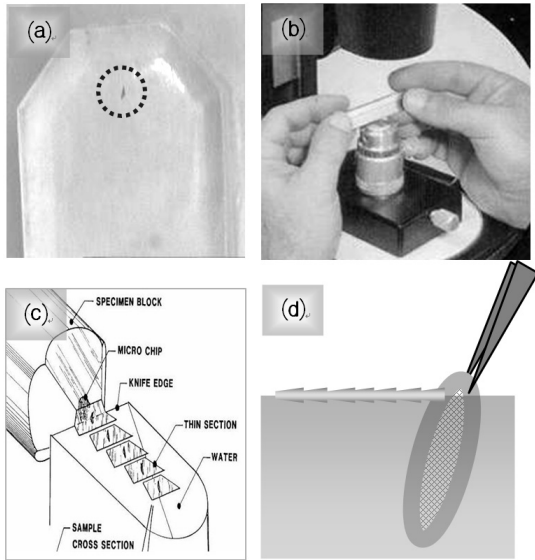


Fig. 2 Preprocessing using Ultra-microtoming
 (a) Epoxy molding (b) Trimming
 (c) Cutting at room temperature (d) Pick-up on Grid

분석은 STEM(투과모드) 검출기를 이용하여 투과방식으로 측정하였고, 가속전압 20~30KeV, 명시야상 조건에서 10~30만배 이미지를 얻었다.

FEG-SEM 보다 높은 고분해능이 필요한 분석은 TEM을 이용하였다. 가속전압 200KeV, 명시야상에서 100만 배 내외의 확대상 이미지를 관찰하였다. 또한 회절상 관찰을 통하여 촉매의 결정 격자간 거리와 상 구조를 확인하였다.

2.4 실험결과 및 고찰

액체질소 파단법을 통해 전처리한 시편을 SEM을 이용하여 단면 형상 및 두께를 관찰하였다. 분석 시편은 신제품과 내구 시험품 MEA이다. 신제품 MEA의 두께는 약 30 μ m 내외이며, 위에서 부터 양극 - 이오노모 - 강화막 - 이오노머 - 음극의 구조를 가진다.

신제품과 내구 시험품의 비교 분석 결과 크게 두 가지 차이점을 관찰하였다. 하나는 MEA 전극의 두께 감소이며 다른 하나는 Pt 촉매의 크기 및 위치, 형상 변화이다.

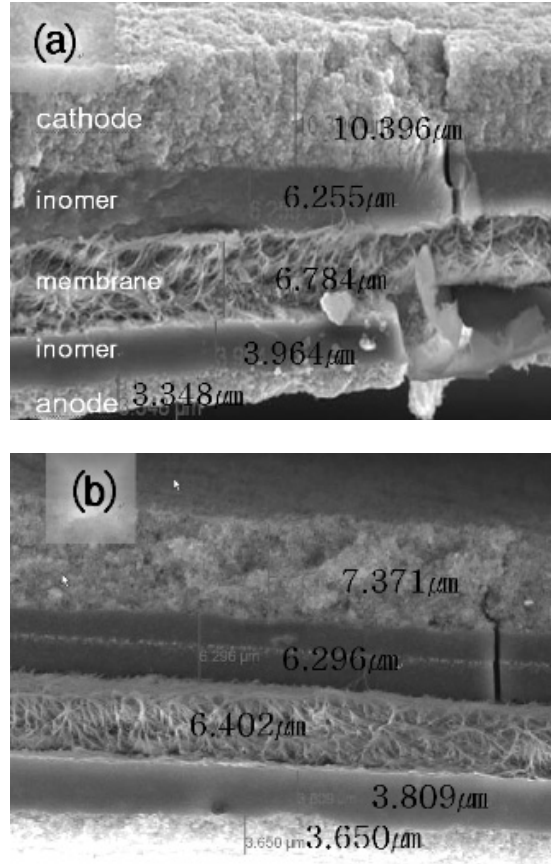
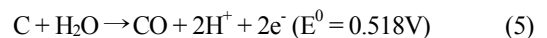
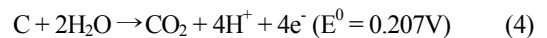


Fig. 3 SEM images of cross section analysis Fresh (a) and tested MEAs (b)

2.4.1 MEA 두께 변화

SEM을 이용하여 3000배 분석한 결과 신제품의 전극층 크기는 양극은 약 3 μ m, 음극은 약 10 μ m의 두께를 나타내었다. 내구 시험품의 전극층 분석 결과 양극은 두께 변화가 거의 없으나 음극은 신제품 대비 약 3 μ m 정도 줄어든 것을 관찰하였다(Fig. 3). 이것은 음극의 탄소 지지체가 고전압, 고수분 상태에서 아래의 식과 같은 메커니즘으로 부식 및 손실이 발생하는 것을 반영한다⁴⁾.



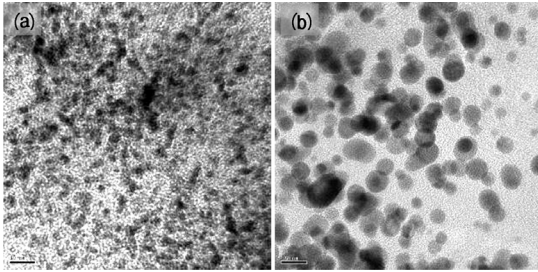


Fig. 4 TEM images of catalyst in Cathode fresh (a) and tested MEA (b)

탄소 지지체의 부식 및 손실은 전극층 구조 변화를 일으키며 그에 따라 촉매의 활용 표면적이 감소하게 된다. 이러한 전극의 두께 감소는 화학반응이 일어날 확률이 감소하게 되고, 연료전지의 성능 저하로 이어진다.

2.4.2 내구품의 촉매의 크기 및 위치 변화

TEM 이용 분석 결과 내구 시험품 전극의 촉매형상 및 크기, 위치 변화가 관찰 되었다. 신품 MEA의 촉매는 전극에만 존재하며 크기는 3~5nm 내외의 구형에 가까운 형상이다. 내구 시험품 MEA의 촉매 크기는 최소 10nm 이상이며 Fig. 4에 신품과 내구 시험품의 분석 결과가 나타나 있다.

내구 시험품에서는 전극 뿐만 아니라 이오노머와 강화막에서도 촉매가 관찰된다. 전극에서부터 전해질 막까지 촉매가 분포되어 있으며 전극-이오노머-강화 막으로 갈수록 촉매입자의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다.

음극 관찰결과는 Fig. 5 (a), (c), (e)에 나온 것과 같다. (a)는 음극 전극, (c)는 이오노머, (e)는 강화막의 촉매 분석 결과이다. 음극 전극의 촉매 관찰 결과 크기는 10~15nm 내외이며 구형에 가까운 형상을 가진다. 이오노머 내의 촉매 크기는 30~40nm 내외이며 정육면체 또는 별 모양의 다양한 형상을 가진 촉매가 관찰되었다. 또한 음극 이오노머에 흰색 층이 생성된 것이 관찰되었다. Fig. 3(b)의 흰색 띠 모양의 층은 전극의 촉매가 이동하여 생성된 Pt 밴드이며, 음극에서만 관찰되었다. FEG-SEM의 STEM 관

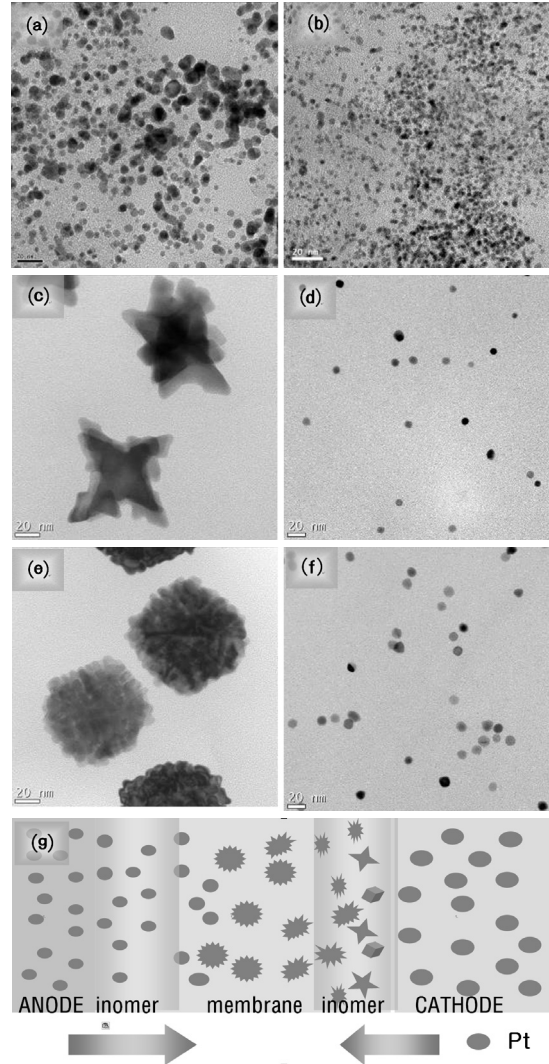


Fig. 5 TEM images of tested MEA Electrode/inomer/membrane at the cathode (a)/(c)/(e) and electrode/inomer/membrane at the anode (b)/(d)/(f),(g) is diagram of migration and size changes in MEA

찰 이미지 에서도 내구 시험품의 Pt 밴드가 관찰된다.

강화막에서는 80nm 내외의 조대한 촉매 입자가 관찰되었으며 표면 형상이 울퉁불퉁하다(Fig. 5(e)).

양극쪽 분석 결과는 Fig. 5(b), (d), (f)에 나와 있다. (b)는 양극 전극, (d)는 이오노머, (f)는 강화막의 촉매 분석 결과이다. 양극의 촉매 크기는 10nm 내외이며, 이오노머 내의 촉매 크기는 15nm 내외 이었다. 강화막의 촉매 크기는 15~20nm 내외로 관찰되었으

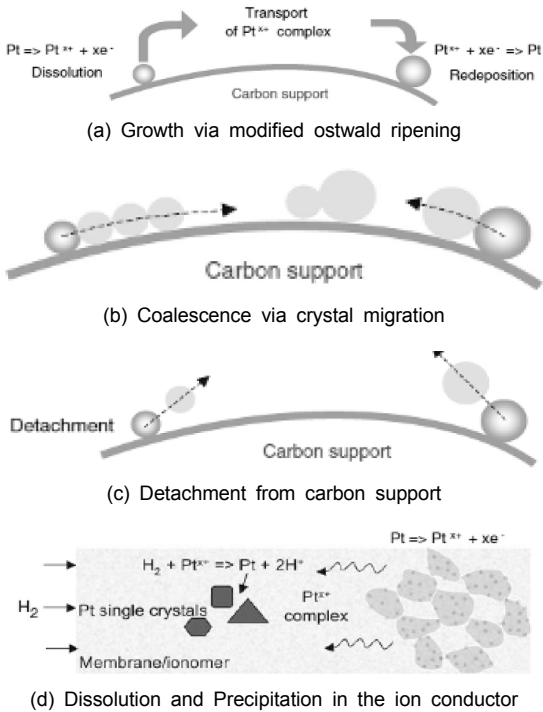


Fig. 6 Proposed mechanisms of Pt corrosion⁶⁾
 (a): Ostwald Ripening, (b): Pt nano particles migrate on the surface of carbon support and coalesce, (c): Pt detach from the carbon support, (d): Soluble Pt species from the cathode are reduced and precipitated out in the inomer and membrane

며 촉매의 형상은 신포의 촉매 형상과 크게 다르지 않은 것으로 관찰되었다. Fig. 5(g)에 촉매의 이동 및 크기 변화에 대한 모식도를 나타내었다.

저하를 유발한다. 또한 전지는 음극과 양극이 분리된 형태로 존재하며 전해질을 통해 이온 이동만 일어나도록 되어 있다. 그러나 전해질 막으로의 촉매 이동은 전자의 통로 역할을 하게 되어 전지 내에서 전기적 쇼트를 유발하여 전지로서의 기능을 상실하게 만든다. 이것은 연료전지 성능과 직결되는 것이다.

2.5 고찰 - 노화 메커니즘 해석

총래의 연구에서는 전극층 촉매의 노화현상을 다음과 같은 가설로 설명하고 있다(Fig. 6).

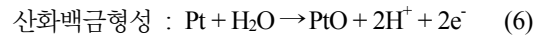
- Ostwald ripening(입자성장) 이론
- 탄소 지지체 표면에서 촉매 결정 이동 및 용해

- 탄소 지지체 부식에 의한 촉매 분리 및 뭉침
- 촉매 입자의 용해 및 석출

이러한 다양한 가설에 대한 구체적인 증명은 계속 연구 중에 있었으나, 전극에서의 연구만으로 한정되어 있었다.

본 연구를 통해 ostwald ripening(입자성장)⁵⁾ 이론과 촉매 입자의 용해 및 석출 이론을 입증 할 결과를 얻었으며, 전극에 국한되지 않고, 전해질 막까지 Pt 촉매의 노화 현상에 대해서 재해석 하였다.

1) 전극에서의 노화 : 촉매 크기의 증가 : 크기 증가 및 이동, 형상 변화는 Pt의 용해 및 석출과 관련이 있다. Pt는 산성분위기와 고전압(E > 0.8V)의 환경에서 아래와 같은 메커니즘에 의해 용해가 일어난다.



2) 전극 촉매의 확산/이동 : 음극에서 용해한 Pt 이온이 전해질막 쪽으로 이동하다 양극에서 침투한 수소에 의해 환원되어 이오노머에 석출하면서 Pt밴드가 형성 된다.

내구가 진행됨에 따라 촉매는 용해와 석출의 과정을 반복하면서 전해질막까지 이동하게 되고 크기도 더 증가하였다.

3) 성장 메커니즘 : 이러한 크기증가 현상은 ostwald ripening(입자성장)과 관련이 있다. 열역학적으로, 동일 온도에서 작은 입자가 큰 입자보다 단위 질량 당 표면에너지(surface energy)값이 크다. 이 차이로 작은 입자의 용해도는 큰 입자의 용해도 보다 더 크므로 용해도 차이에 의하여 작은 입자에서 큰 입자로의 물질 이동이 일어나게 된다. 따라서 작은 입자는 계속 용해되어 더 작아지게 되고 큰 입자는 작은 입자가 사라질 때까지 계속 성장하게된다⁵⁾.

촉매가 구형에서 별 모양, 다각형으로 변화하게 되는 것은 Pt의 결정 구조와 관련이 있다. Pt는 FCC 구조를 가지며 가장 안정한 면은 {111} 면이다. 평형 상태 에서의 Pt 결정의 구조는 {111}면이 가장 많이

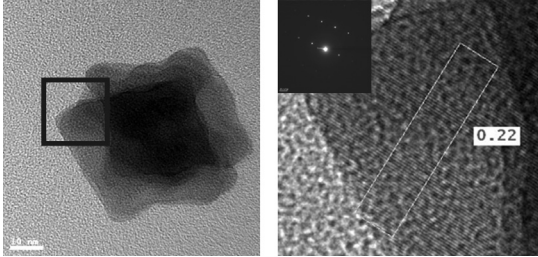


Fig. 7 TEM images of Pt particle at the membrane : {111} plane interplanar spacing 0.22 nm

노출 되는 구조이다. 이러한 구조를 가지는 Pt는 재석출 되는 과정에서 가장 안정한 면인 {111} 면을 통해 성장하게 된다. 그리하여 그림과 같이 별 모양, 성게 모양으로 성장하는 것으로 보여진다.

TEM 분석으로 Pt의 {111}면의 면간 거리를 측정할 수 있었고 이것으로 Pt 입자가 성장한 것을 알 수 있었다(Fig. 7). 또, 회절패턴 분석을 통해 쌍정을 관찰할 수 있다. 쌍정은 FCC 결정의 성장 시 관찰되는 대표적인 결정 결함으로 Pt 촉매의 재결정 및 성장의 근거가 된다.

이와 같은 결과에서 Pt촉매의 크기 증가 메커니즘은 기존의 탄소 지지체 표면에서 분리 및 뭉침에 의한 단순 결합이 아니라, 안정한 {111}면으로의 재결정 성장 과정으로 해석할 수 있다.

3. 결 론

본 연구에서는 연료전지 MEA의 분석방법을 체계화 하였다. 에폭시 몰딩 고정법을 특징으로 하는 초박 절편법을 적용하여, 시편을 80nm 이하로 박막 제작을 하고, 전처리된 시편을 전자 현미경을 이용하여 분석하는 방법을 체계화하였다. 내구 시험품의 노화에 따른 전극 촉매의 변화에 대해 분석하였고, 그 현상에 대한 메커니즘을 해석 하였다. 다양한 가설로 기술된 기존 문헌들에 비해, 구체적인 분석 결과를 토대로 노화현상을 해석하였고, 종래의 이론들을 입증하여, 촉매가 이온화 되고, 환원분위기 하에서 재석출하는 과정으로 메커니즘을 도출하였다.

촉매의 노화 현상은 다음과 같이 정리할 수 있다.

1. 전극의 두께 감소
2. 촉매 크기 증가(3nm → 80nm)
3. 촉매 이동(전극 → 전해질막)
4. 형상 변화(구형에 가까운 형상 → 다각형)

전극층과 전해질막내에서 촉매의 확산 이동 성장의 노화 메커니즘은 다음과 같다.

1. Pt 촉매의 용해(이온화)
2. Pt 촉매의 확산/이동
3. Pt 촉매의 재환원
4. Ostwald ripening현상에 의한 조대화
5. {111}면 성장에 의한 다각형 형태로의 변화

위와 같은 MEA 전극의 변화는 결국 성능 저하를 가져온다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 산성분위기, 고전압, 고수분 상태에서도 화학적, 물리적으로 안정된 전극 소재와 촉매의 개발이 필요하다.

촉매는 나노 단위의 미립자 이지만 촉매의 미세한 변화가 연료전지 성능에 미치는 영향이 크고 연료전지의 구동인자(온도, 습도, 사용기체, 운전 조건 등)에 따라 촉매의 변화 양상이 다르게 나타나기 때문에, 무엇보다도 정확한 분석을 통하여 원인을 파악하는 것이 중요하다⁷⁾. 본 연구에서는 MEA의 촉매에 관한 분석을 하였지만 향후에는 촉매 외 바인더, 전해질막, GDL(gas diffusion layer)등에도 분석을 확대 적용 해 나갈 예정이다.

참 고 문 헌

1. The Ministry of Commerce, Industry and Energy: "Enforcement ordinance of promotion on the development and use of new energy and renewable energy", supplementary provision No. 7284, 2004.
2. J.H.Lee : "An Experimental Study on the Performance of PEMFC Stack Depending on Operating Conditions", Journal of Korean Society Marine Engineering, Vol. 33, No. 5, 2009, pp. 770-777.

3. T. H. Lim: "Development and Application of high Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells", Trans. Of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 18, No. 4, 2007, pp. 439-445.
4. Hao Tang: "PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode", Journal of Power Sources, 7493, 2005.
5. Lorenz Ratke: "Growth and coarsening", Ostwald ripening in material processing, 2002, p. 295.
6. Y. Shao-Horn : "Instability of Supported Platinum nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells", Top Catal, 46, 2007, pp. 285-305.
7. M.H. Seo: "Research trends of the catalytic materials in Low temperature polymer electrolyte fuel cell", NEWS & INFORMATION FOR CHEMICAL ENGINEERS, Vol. 26, No. 6, 2008, pp. 655-660.