[논 문] 한국재료학회지
Korean J. Mater. Res.
Vol. 28, No. 6 (2018)
https://doi.org/10.3740/MRSK.2018.28.6.330

삼전극으로 구성된 막전극접합체를 이용한 직접메탄올 연료전지의 실시간 과전압 분석

정남기[1†] · 조윤환[2] · 조용훈[3] · 성영은[2†]
[1]충남대학교 에너지과학기술대학원, [2]서울대학교 화학생물공학부, [3]강원대학교 화학공학과

In-Situ Analysis of Overpotentials in Direct Methanol Fuel Cell by Using Membrane Electrode Assembly Composed of Three Electrodes

Namgee Jung[1†], Yoon-Hwan Cho[2], Yong-Hun Cho[3] and Yung-Eun Sung[2†]
[1]Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea
[2]School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea
[3]Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 24341, Republic of Korea

(Received April 28, 2018 : Revised May 17, 2018 : Accepted May 23, 2018)

Abstract In this study, a membrane electrode assembly(MEA) composed of three electrodes(anode, cathode, and reference electrode) is designed to investigate the effects of methanol concentration on the overpotentials of anode and cathode in direct methanol fuel cells(DMFCs). Using the three-electrode cell, in-situ analyses of the overpotentials are carried out during direct methanol fuel cell operation. It is demonstrated that the three-electrode cell can work effectively in transient state operating condition as well as in steady-state condition, and the anode and cathode exhibit different overpotential curves depending on the concentration of methanol used as fuel. Therefore, from the real-time separation of the anode and cathode overpotentials, it is possible to more clearly prove the methanol crossover effect, and it is expected that in-situ analysis using the three-electrode cell will provide an opportunity to obtain more diverse results in the area of fuel cell research.

Key words direct methanol fuel cell, in-situ analysis, three-electrode cell, overpotential.

1. 서 론

직접메탄올 연료전지(direct methanol fuel cells, DMFCs)는 메탄올을 연료로 사용하여 전기를 만드는 전기화학적 에너지 변환 장치로서, 에너지 밀도가 높아 저전력 장비의 장시간 운전이 가능하여 휴대폰, 노트북, 군사용 전원 등 다양한 응용범위를 가지고 있다.[1-4] 그러나 직접메탄올 연료전지는 애노드와 캐소드에서 각각 일어나는 메탄올 산화 반응(methanol oxidation reaction, MOR)과 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)의 속도가 매우 느리다고 알려져 있어 수소를 연료로 사용하는 고분자 전해질막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cells, PEMFCs)보다 출력밀도는 떨어진다.[5,6] 또한, 애노드에서 미처 반응에 참여하지 못한 메탄올이, 농도구배 형성 및 electro-osmotic drag에 의해서 고분자 전해질을 따라 캐소드로 빠르게 크로스오버 되는 현상이 나타나게 되어, 산소 환원 반응만 일어나야 하는 캐소드에서 메탄올의 산화 반응이 동시에 발생됨으로써 mixed potential이 일어나며, 결과적으로 캐소드의 전압을 낮추는 역할을 하게 되어 전체적인 직접메탄올 연료전지의 성능을 급격히 감소시킨다.[7-10]

이러한 메탄올 크로스오버에 의한 성능 감소를 최소화

†Corresponding authors
E-Mail : njung@cnu.ac.kr (N. Jung, Chungnam Nat'l Univ.)
ysung@snu.ac.kr (Y.-E. Sung, Seoul Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

하기 위해, 다양한 촉매 및 전극층 구조 개선을 위한 연구가 활발히 진행되었다. 먼저, 애노드에서 메탄올 산화 반응 활성이 뛰어난 촉매를 개발하여 반응속도 자체를 향상시킴으로써 최대한 많은 메탄올이 반응에 참여하여 크로스오버되는 양 자체를 줄이는 전략을 선택할 수 있다.[11-13] 두번째로, 산소 환원 반응 활성이 좋으면서 동시에, 메탄올 산화 반응에는 내성을 가지는 캐소드 촉매 및 전극구조를 개발하여 크로스오버된 메탄올이 있다 할 지라도 캐소드에서 거의 반응하지 못하게 함으로써 mixed potential을 감소시킬 수 있다.[14-17] 또한, 고분자 전해질의 두께를 두껍게 하거나 유무기 복합막 및 크로스오버 방지층을 적용하여 메탄올 크로스오버 속도를 감소시킬 수 있으나, 이는 고분자 전해질 내에서의 이온 전도도를 감소시키게 되어 전해질 저항이 커지는 단점을 가지게 된다.[18-20]

이처럼, 다양한 접근법을 통해 직접메탄올 연료전지의 성능을 향상시키기 위한 노력을 하고 있으나, 그럼에도 불구하고 실제로 두 개의 전극으로만 구성된 직접메탄올 연료전지가 구동될 때는 구조가 개선된 애노드 또는 캐소드 전극층 내에서 각각 어떤 일이 발생하는 지를 관찰할 수 없기 때문에 그 효과를 직접적으로 확인할 수 없다는 한계를 보여왔다. 이는 애노드와 캐소드, 각 전극의 분극 곡선의 변화가 그 구조에 따라 분명히 다르게 일어나고 있으나, 두 개의 전극 만을 사용하는 단위전지에서는 결국 하나의 셀 분극 곡선으로만 합쳐져 나타나기 때문이라고 할 수 있다. 따라서 하나의 단위전지를 구동하는 조건 하에서 애노드 및 캐소드에서 각각 일어나고 있는 변화를 실시간으로 관찰하는 것은 매우 의미있는 일이라고 할 수 있다.

본 연구에서는 이러한 애노드 및 캐소드 각각의 분극 곡선 변화를 단위전지 구동 중 실시간으로 관찰하기 위해 3개의 전극(애노드, 캐소드, 기준전극)으로 구성된 막전극접합체를 설계하여 그 구조의 효용성을 분석하고, 연료로 사용된 메탄올의 농도에 따른 크로스오버 양 변화에 의한 애노드 및 캐소드의 분극 곡선 변화를 직접적으로 관찰하는 연구를 진행하였다. 이러한 연구는 향후, 애노드 또는 캐소드 전극 구조 개선 시 단위전지 성능에 미치는 영향을 직접적으로 관찰하여 그 효과를 보다 명확하게 증명할 수 있는 중요한 분석 기술로 활용 될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

직접메탄올 연료전지의 애노드 및 캐소드 과전압의 실시간 분석을 위해 애노드, 캐소드, 기준전극으로 구성된 삼전극 셀을 설계·제작 하였다. 애노드 및 캐소드의 전극면적은 각각 9 cm^2, 기준전극은 1 cm^2로 제작하였으며, 모두 스프레이법을 이용한 CCM(catalyst-coated membrane) type으로 3개의 전극을 갖는 막전극접합체를 제조하였다 (Fig. 1). 전극층 제조를 위하여 촉매와 Nafion ionomer, 분산 용매로서 물과 이소프로판올이 혼합된 촉매 슬러리를 제조하였으며, 애노드에 PtRu black(Johnson Matthey)을, 캐소드에는 60 wt% Pt/C(Johnson Matthey)을 촉매로 사용하였다. 고분자 전해질 막은 Nafion 115(DuPont)를 사용하였으며 이를 초순수에 담가 80 ºC에서 1시간 동안 2-3회 처리한 후, 5 wt% 과산화수소 수용액으로 80 ºC에서 1시간 동안 세척하여 전해질 막 표면의 유기물질을 제거하였고, 이후 다시 초순수로 80 ºC에서 1시간 동안 2-3회 처리한 후 80 ºC에서 0.5 M 황산 수용액에서 1시간 동안 처리하였다. 마지막으로 전해질 막에 남아 있는 황산을 제거하기 위하여 80 ºC의 초순수로 2-3회 세척하고, 초순수에 보관하여 사용하였다.

이렇게 제조된 막전극접합체를 삼전극 연료전지에 체결하여 단위전지 성능 및 실시간 과전압 분석을 진행하였다. 사전에, 1시간 동안 애노드와 캐소드에 초순수를 흘려 보내면서 고분자 전해질에 수분 공급 및 전극의 활성화 과정을 거쳤다. 그 후 메탄올 농도에 따른 영향을 살펴보기 위해 애노드에는 0.5, 1.5, 3.0 M로 메탄올의 농도를 변화시켜 흘려주었고, 캐소드에는 산소를 100 ml min^{-1}의 속도로 공급하면서 75 ºC에서 단위전지 성능 및 과전압 분석을 진행하였다. 이때, 기준전극으로는 50 ml min^{-1}의 수소 기체를 흘려 주어 수소 기준전극의 역할을 할 수 있도록 하였다. 또한 steady-state를 갖는 정전류 실험을 진행하기 위해, 먼저 0.1 A cm^{-2}의 전류밀도를 고정시켜 놓은 채로 약 500초 동안의 셀 전압 및 애노드/캐소드 과전압의 변화를 분석하였고, transient state에서의 효과를 확인하기 위해 초당 4 mA cm^{-2}의 속도로 전류밀도를 증가시켜 가면서 단위전지의 분극 곡선 및 애노드/캐소드 과전압의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 애노드, 캐소드, 기준전극으로 이루어진 삼전극 막전극접합체의 설계도 및 구조를 보여준다. PtRu black으로 구성된 애노드와 Pt/C를 사용하여 제작된 캐소드의 면적은 9 cm^2 크기로 모두 같으며, 가운데 고분자 전해질을 사이에 두고 서로 맞닿고 있는 일반적인 막전극접합체의 구조를 갖는다. 한편, 0.1 mg/cm^2의 Pt black 층으로 이루어진 개별 기준전극층을 1 cm^2 크기로 애노드가 접하고 있는 고분자 전해질 면에 코팅하였다. 이렇게 제작된 삼전극 셀의 애노드에는 메탄올을, 캐소드로는 산소를 흘려 보내주어 직접메탄올 연료전지를 구

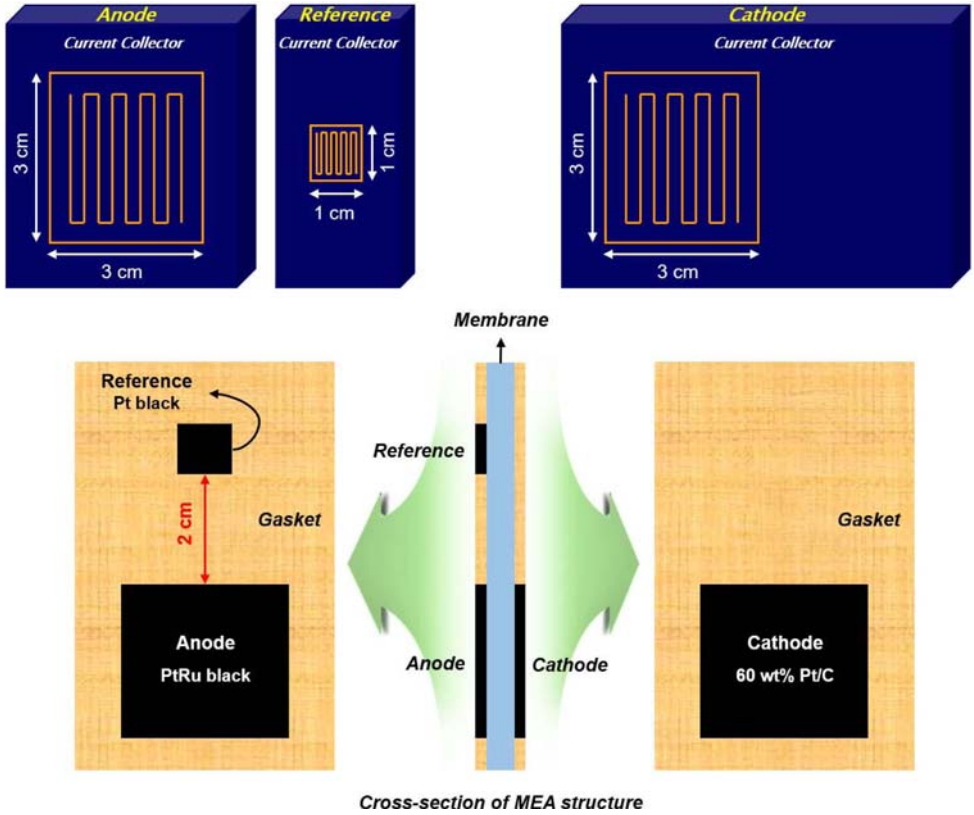

Fig. 1. Schematic diagram of MEA structure composed of three electrodes (anode, cathode, and reference electrodes).

동하게 되며, 동시에 Pt black이 코팅된 전극으로는 미량의 수소 기체를 흘려주어 수소 기준전극으로서의 역할이 가능하도록 하였다. 애노드와 캐소드 과전압을 분리해 내기 위한 기존의 삼전극 셀은 매우 얇은 Pt wire를 막전극접합체 내 고분자 전해질 막 표면에 물리적으로 부착하여 고정시키거나 단위전지의 bipolar plate의 flow field channel 안에 소형 기준전극을 삽입하는 복잡한 구조를 가진 반면, 본 연구에서 설계한 삼전극 셀은 막전극접합체 제조 시 기준전극으로 활용될 Pt 나노입자를 애노드 측면에 추가로 코팅해주면 되므로 매우 간단하게 제조 가능하다고 할 수 있다.[21-24] 이로써, 애노드, 캐소드, 기준전극이 모두 하나의 동일한 전해질 계면에 접하고 있는 막전극접합체 구조를 만들 수 있었으며, 일반적인 반쪽전지 셀에서 사용하는 삼전극 시스템과 동일한 형태의 실시간 분석 셀을 제작할 수 있었다.

먼저, 애노드와 캐소드의 메탄올 산화 반응 및 산소 환원 반응에 의해 얻을 수 있는 일반적인 단위전지의 성능을 측정한 셀 자체의 분극 곡선과 그에 따른 전력 밀도 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 예상한대로, 0.5 M의 저농도 메탄올을 연료로 사용했을 때에는 크로스오버 현상이 적게 일어나 낮은 전류 밀도 영역에서 보다 높은 성능을 보이나 물질 전달 속도에 영향을 받는 고전류 밀도 영역에서는 급격히 성능이 감소됨을 확인할 수 있다.[25-26] 사용한 메탄올의 농도가 높아질수록, 메탄올 크로스오버의 영향에 의해 저전류 밀도 영역에서의 성능은 다소 감소하게 되지만 고전류 밀도 영역에서는 물질 전달 속도의 영향을 받지 않으면서 선형으로 감소되는 곡선을 나타내었다.[26] 한편 고농도의 3.0 M 메탄올을 사용한 경우에는, 모든 전류밀도 영역에서 전체적으로 낮은 성능을 나타내어 결과적으로 1.5 M 메탄올을 사용했을 때 가장 높은 전력밀도를 보인다는 것을 알 수 있다. 그러나 앞서 언급했듯이, 메탄올의 농도 차이에 의해 변화하는 직접메탄올 연료전지의 성능 곡선은 단순히 캐소드 전압과 애노드 전압의 차이로만 나타나는 것이기 때문에 어떤 전극의 과전압이 전체 성능에 큰 영향을 미치고 있는 지는 알 수 없다. 특히, 0.5 M 메탄올을 사용했을 때, 성능 분극 곡선이 고농도의 메탄올을 사용한 경우와 상이하게 나타나는 이유를 분석해볼 필요가 있으며, 1.5 M과 3.0 M 메탄올 사용 시 분극 곡선의 형상은 유사하나 왜 성능의 차이가 나타나는지를 분석해야 향후 연료전지 성능 개선을 위한 핵심요소를 찾아 낼 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서 설계한 삼전극 셀의 기준전극에 연결된 probe를 애노드 및 캐소드에 각각 동시에 연결하

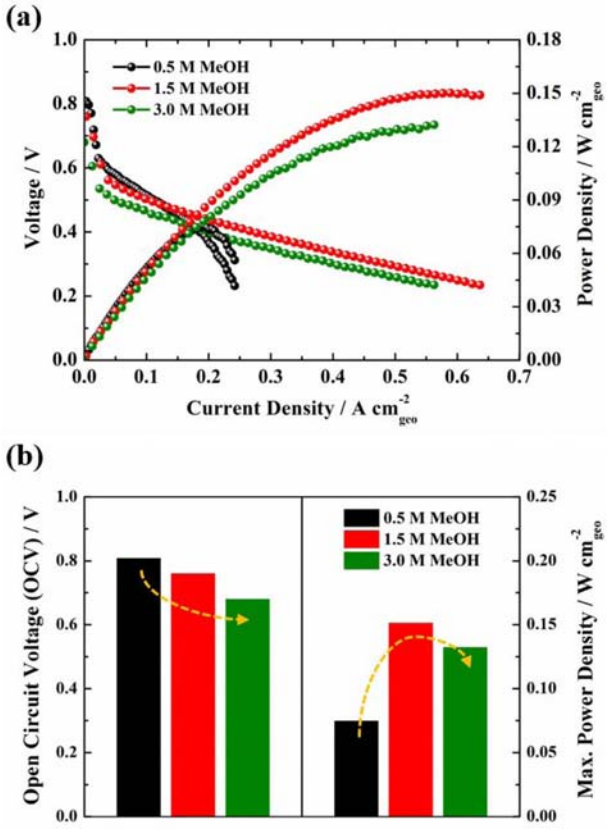

Fig. 2. (a) Polarization curves and (b) open circuit voltages and maximum power density values depending on concentration of methanol solution used.

여 위의 단위전지가 구동될 때 실시간으로 변화하는 애노드 및 캐소드의 전압 변화를 살펴보았다. 먼저, Fig. 3에서 보여지듯이, 이렇게 구성된 삼전극 셀이 steady-state에서 제대로 작동하는 지를 확인하기 위해 0.1 A cm^{-2}의 정전류를 직접메탄올 연료전지에 인가한 뒤, 전체 단위전지 셀 전압, 애노드 및 캐소드 전압이 안정적으로 유지되는지 살펴보았다. 또한, 기준전극을 통해 측정된 애노드와 캐소드 전압 변화가 적절하게 나타나고 있는지를 확인하기 위해, 측정된 캐소드 전압과 애노드 전압의 차이를 계산하여 그 결과를 셀 전압의 변화와 비교해 보았다. 정전류 실험을 한 전류밀도 값이 0.1 A cm^{-2}로 저전류 밀도 영역에 속하므로, Fig. 2에서 관찰한 것과 마찬가지로 연료로 사용된 메탄올 농도가 점점 높아질수록 셀 전압이 순차적으로 낮아지는 것을 알 수 있었다. 한편, 0.5 M에서 1.5 M 메탄올로 농도를 증가시켰을 때 단위전지 셀 전압은 거의 비슷하게 나타났으나, 1.5 M 메탄올 사용 시 애노드와 캐노드 전압이 동시에 상당히 낮아졌음을 확인 할 수 있었다. 이는 메탄올의 농도가 높아짐에 따라 반응물이 많아져 애노드의 과전압은 낮아졌으나 미반응한 메탄올이 캐소드로 크로스오버 되면

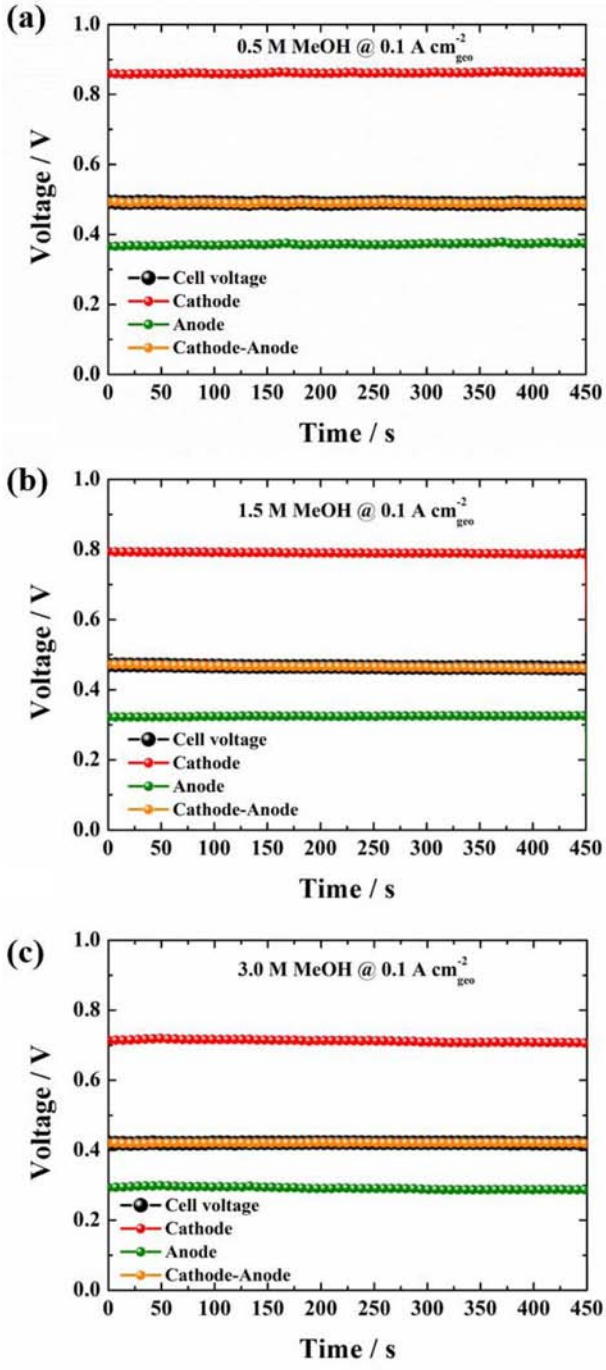

Fig. 3. Chronopotentiometry results of the unit cell voltage and the anode and cathode volatge directly measured from the three electrode cell using methanol solution of (a) 0.5 M, (b) 1.0 M, and (c) 3.0 M. The orange circle lines indicate the difference between the cathode and anode volatges in each graph.

서 mixed potential이 발생하여 캐소드 과전압을 키웠다는 것을 보여준다.[27] 또한 3.0 M로 메탄올 농도를 더욱 증가시키게 되면, 단위전지 셀 전압은 약 0.1 V정도 낮아지게 되는데, 이때 애노드 과전압은 1.5 M 메탄올을 사

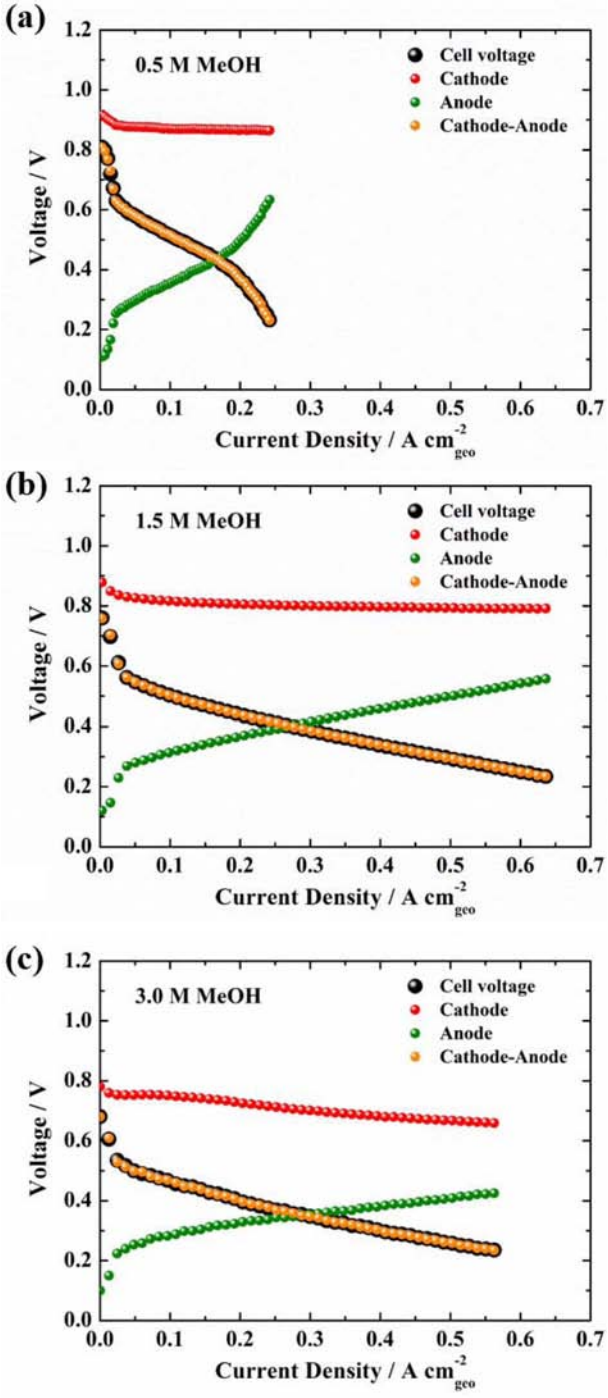

Fig. 4. The polarization curves of unit cell and the separated anode and cathode volatges when the concentration of methanol solution is (a) 0.5 M, (b) 1.5 M, and (c) 3.0 M. The orange circle lines indicate the difference between the cathode and anode volatges in each graph.

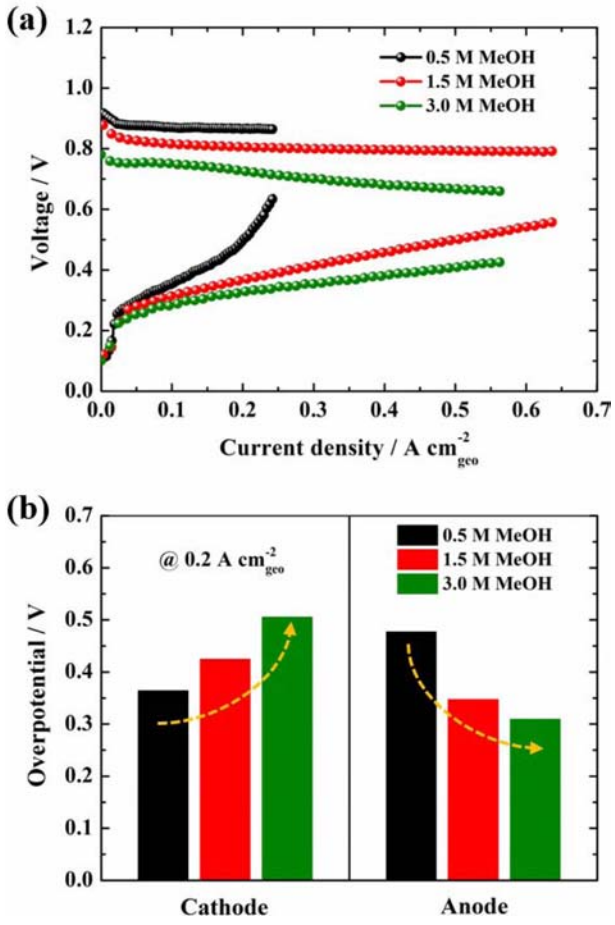

Fig. 5. (a) The polarization curves of the separated anode and cathode volatges and (b) the comparison of cathode and anode overpotentials at 0.2 A cm^{-2} depending on the concentration of methanol solution.

용했을 때와 유사한 값을 보이는 반면, 캐소드 과전압이 약 0.1 V 만큼 크게 증가하기 때문인 것으로 분석된다. 따라서 이러한 정전류 실험을 통해, 본 연구에서 설계한 삼전극 셀을 활용하면 적어도 steady-state에서 애노드 및 캐소드 과전압을 효과적으로 실시간 분석할 수 있다는 것을 확인하였다.

더 나아가 steady-state가 아닌 transient state에서도 애노드 및 캐소드 과전압의 실시간 측정이 가능한 지를 확인하기 위해, Fig. 4와 같이, 초당 4 mA cm^{-2}씩 전류밀도를 증가시키면서 분극 곡선을 그리면서 동시에 애노드 및 캐소드 과전압 변화를 측정하였다. 앞서 진행한 steady-state 측정과 마찬가지로, 기준전극을 연결하여 실시간 측정한 캐소드 과전압과 애노드 과전압의 차이를 동시에 측정된 셀 전압과 비교했을 때 거의 비슷한 결과를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 설계한 삼전극 셀이 steady-state뿐만 아니라 transient state에서도 적절히 작동하는 것을 알 수 있었고, 전류밀도 영역에 따라 각각의 과전압이 어떻게 변해가는 지를 관찰하면 연료로 사용한 메탄올 농도가 애노드 및 캐소드에 미치고 있는 영향을 정확히 분석할 수 있음을 확

인할 수 있었다.

최종적으로, 메탄올 농도에 따라 변화하는 애노드 및 캐소드 과전압 곡선을 모아 Fig. 5를 통해 비교해보면, 메탄올 농도가 높아짐에 따라 메탄올 크로스오버 양이 많아져 캐소드 과전압이 증가되는 반면, 애노드 과전압은 반응물의 농도가 높아져 감소됨을 알 수 있다.[26,27] 특히, 0.5 M 메탄올 사용 시, 높은 전류밀도 영역까지 단위전지 성능을 내지 못하고 최대 전력밀도가 낮아지는 것은 사용된 메탄올의 농도가 너무 낮아 낮은 전류밀도 영역에서 조차 매우 큰 물질전달 과전압이 발생하기 때문이라는 것을 확인할 수 있었다. 반대로, 메탄올 농도가 충분히 높은 3.0 M 메탄올을 사용했을 때는 애노드의 과전압은 안정적으로 변화하는 반면, 메탄올 크로스오버의 영향으로 캐소드의 과전압이 0.15 A cm^{-2} 이후부터 빠르게 증가하여 전체 셀 전압 및 성능에 부정적인 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는, 기준전극을 포함한 애노드 및 캐소드로 구성된 삼전극 셀을 설계하여 직접메탄올 연료전지의 실시간 과전압 분석을 진행하였다. 이렇게 구성된 삼전극 셀은 steady-state뿐만 아니라 transient state에서도 효과적으로 작동한다는 것을 확인하였고, 연료로 사용된 메탄올의 농도에 따라 애노드와 캐소드가 각기 다른 과전압 곡선을 나타냄으로써 메탄올의 농도와 메탄올 크로스오버 양이 전체 단위전지 성능에 미치는 영향을 정확히 분석할 수 있었다. 특히, 0.5 M 메탄올 사용 시, 메탄올의 농도가 너무 낮아 낮은 전류밀도 영역에서도 애노드에서 매우 큰 물질전달 과전압이 발생한다는 것을 알 수 있었고, 반대로 메탄올 농도가 충분히 높은 3.0 M 메탄올을 사용했을 때는 애노드의 과전압은 안정적으로 변화하는 반면, 메탄올 크로스오버의 영향으로 캐소드 과전압이 빠르게 증가하여 전체 셀 성능에 부정적인 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 향후, 직접메탄올 연료전지의 성능에 영향을 미칠 수 있는 전극 요소를 개선시켰을 때 삼전극 셀을 제작하여 애노드 및 캐소드 과전압을 분리・관찰하는 실시간 분석을 함께 하게 된다면 보다 명확하게 그 효과를 증명할 수 있을 것이라 예상된다.

Acknowledgement

This study was financially supported by research fund of Chungnam National University.

Reference

1. S. K. Kamarudin, F. Achmad, and W. R. W. Daud, Int. J. Hydrogen Energy, **34**, 6902 (2009).
2. T. Zhao, C. Xu, R. Chen, and W. Yang, Prog. Energy Combust. Sci., **35**, 275, (2009).
3. J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, G. Singh, and K. S. Kim, Nano Energy, **2**, 553 (2013).
4. J. Xie, Q. Zhang, L. Gu, S. Xu, P. Wang, J. Liu, Y. Ding, Y. F. Yao, C. Nan, and M. Zhao, Nano Energy, **21**, 247 (2016).
5. N. Jung, Y.-H. Cho, K.-H. Choi, J. W. Lim, Y.-H. Cho, M. Ahn, Y. S. Kang, and Y-E. Sung, Electrochem. Commun., **12**, 754 (2010).
6. S. C. Thomas, X. Ren, S. Gottesfeld, and P. Zelenay, Electrochim. Acta, **47**, 3741 (2002).
7. A. Omosebi and R. S. Besser, J. Power Sources, **228**, 151 (2013).
8. D. Sebastian, A. Serov, I. Matanovic, K. Artyushkova, P. Atanassov, A. Arico, and V. Baglio, Nano Energy, **34**, 195 (2017).
9. M. Ahmed and I. Dincer, Int. J. Energy Res., **35**, 1213 (2011).
10. S. Wu, J. Liu, D. Liang, H. Sun, Y. Ye, Z. Tian, and C. Liang, Nano Energy, **26**, 699 (2016).
11. S. Lu, K. Eid, D. Ge, J. Guo, L. Wang, H. Wang, and H. Gu, Nanoscale, **9**, 1033 (2017).
12. X.-L. Sui, C.-Z. Li, L. Zhao, Z.-B. Wang, D.-M. Gu, and G.-S. Huang, Int. J. Hydrogen Energy, **43**, 5153 (2018).
13. Z. Chen, Y.-C. He, J.-H. Chen, X.-Z. Fu, R. Sun, Y.-X. Chen, and C.-P. Wong, J. Phys. Chem. C, **122**, 8976, (2018).
14. J. Wang, G. Yin, G. Wang, Z. Wang, and Y. Gao, Electrochem. Commun., **10**, 831 (2008).
15. Y.-H. Cho, O.-H. Kim, D. Y. Chung, H. Choe, Y.-H. Cho, and Y.-E. Sung, Appl. Catal. B Environ., **154-155**, 309 (2014).
16. J.-N. Zheng, L.-L. He, F.-Y. Chen, A.-J. Wang, M.-W. Xue, and J.-J. Feng, Electrochim. Acta, **137**, 431 (2014).
17. N. Jung, Y.-H. Cho, M. Ahn, J. W. Lim, Y. S. Kang, D. Y. Chung, J. Kim, Y.-H. Cho, and Y.-E. Sung, Int. J. Hydrogen Energy, **36**, 15731 (2011).
18. D. Jung, S. Cho, D. Peck, D. Shin, and J. Kim, J. Power Sources, **118**, 205 (2003).
19. A. Casalegno, F. Bresciani, V. Di Noto, C. Casari, A. L. Bassi, E. Negro, R. Marchesi, and F. Di Fonzo, Int. J. Hydrogen Energy, **39**, 2801 (2014).
20. S. Yoon, G. Hwang, W. Cho, I.-H. Oh, S.-A. Hong, and H. Ha, J. Power Sources, **106**, 215 (2002).
21. G. Li and P. G. Pickup, J. Power Sources, **161**, 256 (2006).
22. A. Kuver, I. Vogel, and W. Vielstich, J. Power Sources,

52, 77 (1994).
23. P. Piela, T. E. Springer, J. Davey, and P. Zelenay, J. Phys. Chem. C, **111**, 6512 (2007).
24. Z. Siroma, R. Kakitsubo, N. Fujiwara, T. Ioroi, S.-I. Yamazaki, and K. Yasuda, J. Power Sources, **156**, 284 (2006).
25. C. Xu, Y. L. He, T. S. Zhao, R. Chen, and Q. Ye, J. Electrochem. Soc., **153**, A1358 (2006).
26. S. H. Seo and C. S. Lee, Energy Fuels, **22**, 1212 (2008).
27. K. Scott, P. Argyropoulos, and K. Sundmacher, J. Electroanal. Chem., **477**, 97 (1999).