

인산형 연료전지용 기체확산전극의 백금촉매 담지방법에 따른 산소환원 특성

유 덕 영 · 은 영 찬 · 심 중 표 · 이 주 성

한양대학교 공과대학 공업화학과
(1996년 7월 27일 접수, 1996년 9월 4일 채택)

Oxygen Reduction of PAFC Gas Diffusion Electrode with Various Pt Impregnation Methods

Duck-Young Yoo, Yeong-Chan Eun, Joong-Pyo Shim, and Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea
(Received July 27, 1996, Accepted September 4, 1996)

요 약 : Carbon 표면에 작용기를 도입하기 위해 산화처리한 후, H⁺과 Pt 양이온을 교환시키는 이온교환법과 백금용액을 계면활성제가 들어있는 메탄올로 환원을 시켜 carbon에 백금을 담지하는 메탄올 환원법으로 촉매를 제조하여 이미 널리 쓰이고 있는 colloid 방법으로 제조한 촉매와 비교하였다. 메탄올 환원법에서 계면활성제는 carbon과 백금입자의 분산효과를 높이고, 안정한 백금 colloid 용액의 유지를 위해 첨가하였다. 각 담지방법에 의해 담지된 백금입자가 30~50 Å의 크기로 분산되어 담지된 것을 TEM과 XRD를 통해 확인하였고, 담지방법에 따른 백금의 담지율은 모두 100%에 가까웠고, 그 중 이온교환법의 담지율이 DCP 측정으로는 99.92%, 연소법으로는 99.87%였다. 각 촉매의 활성을 전기화학적으로 비교하기 위하여 산소환원전류밀도를 측정된 결과, 초기에는(60시간 이내) colloid 방법에 의해 제조된 촉매로 제작한 산소극이 0.7V(vs. RHE)에서 460mA/cm²로 이온교환법, 메탄올 환원법에 의해 제조된 촉매보다 더 우수한 전극성능을 나타냈지만, 장시간(약 100시간 이후) 운전시에 전극성능 감소율은 colloid 방법으로 제조한 촉매로 제작한 전극이 가장 높게 증가하였으며, 메탄올 환원법으로 제조한 전극이 가장 안정된 특성을 보였다.

Abstract: Pt catalyst on carbon black was prepared by colloidal method, ion exchanging method and methanol reducing method. The colloidal method has been used generally. At ion exchanging method, H⁺ of functional group on carbon surface made by oxidation treatment was exchanged with Pt ion. At methanol reducing method, Pt was impregnated on carbon to reduce by methanol contained with surfactants. With TEM and XRD, Pt particle size impregnated on carbon by various methods was 30~50 Å. Loading yield was about 100%, loading yield of ion exchanging method was 99.92% by DCP analysis and 99.87% by combustion method. Within 60 hour, current density of oxygen reduction was 460mA/cm² at 0.7V(vs. RHE) at colloidal method. It was the better performance than catalyst prepared by ion exchanging, methanol reducing method. But, it was shown some decrease of performance for long operation time(after 100hour), catalyst prepared by methanol reducing method was shown stable performance.

1. 서 론

화석연료의 고갈 및 각종 발전시설의 입지 및 공해 문제가 점차 심각해져 가고 있는 오늘날, 미래의 대체에너지에 대한 관심이 증가하여 이에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 이러한 연구들 중에서 연료전지는 고효율, 무공해의 발전시설로 전력을 생산할 수 있는 꿈의 에너지로서 실용화를 위한 활발한 연구가 세계 각지에서 이루어지고 있다[1, 2].

인산을 전해질로 사용하는 인산형 연료전지는 다공성 전극으로 백금촉매가 담지된 carbon이 사용된다. 우수한 성능 및 오랜 수명을 갖는 전지를 제작하기 위해서는 30~50Å의 크기로 carbon상에 백금입자가 균일하게 분산되어 있는 촉매(백금이 담지된 carbon)를 제조해서 전극을 제작해야 한다[3].

지금까지 사용되어 온 백금촉매의 담지방법에는 함침법과 colloid 방법이 있는데, 함침법은 간단한 공정 및 100%의 담지율을 얻을 수 있다는 장점이 있으나 백금입자 크기가 크다는 단점이 있으며, colloid 방법은 백금입자 크기를 20~30Å 정도로 미세화할 수 있으나 공정이 대부분 특허로 되어있고, 담지수율이 낮다는 문제가 있어 그동안 담지수율을 높이기 위한 연구[4-6]가 진행되어 왔다. 그러나 환원제로 사용되는 sodium hydrosulfite에 포함되어 있던 황이 백금담지시 황 colloid로 석출되어, 이 황을 완전히 제거하기 어려워 장시간 운전시 촉매독으로 작용할 우려가 있는 것이 단점이라 할 수 있다.

본 연구에서는 이러한 문제점들을 보완할 수 있는 새로운 담지방법으로서 이온교환법[7]과 메탄올 환원법[8-10]을 이용하여 백금촉매를 carbon상에 담지하였으며, 각각의 담지방법 변화에 따른 백금의 입자 크기 및 분산도 변화와 산소환원반응에 대한 전기화학적 특성을 고찰하여 종래의 colloid 방법으로 제조한 백금촉매와 비교하였다.

2. 실험 방법 및 측정 장치

2.1. 시약 및 재료

촉매담체로는 미국 Cabot사의 Vulcan XC-72(specific surface area 254m²/g) carbon black을 900℃, 환원분위기에서 5시간 동안 열처리하여 사용하였고, 백금촉매원으로는 염화백금산(H₂PtCl₆·6H₂O)과 tetraammineplatinum(II) chloride를 사용하였다. 환원제로는 sodium hydrosulfite(Na₂S₂O₄), 메탄올(CH₃OH)

을 사용하였고 계면활성제로는 sorbitan monolaurate (SPAN-20)를 사용하였다. 촉매층 제작시 결합제로는 polytetrafluoroethylene(Teflon 30J, Dupont Co.)을 사용하였고, 전극제작시 기체확산층으로는 carbon paper(TGP-H-060, Toray Co., 기공률 73%)를 사용하였다.

전해질로는 특급인산(H₃PO₄)을 정제하여 사용하였고, 이온교환법에서 carbon을 산화시키기 위한 산화제로는 KMnO₄ 특급시약을 사용하였으며 기타 모든 시약도 특급시약을 사용하였다.

2.2. 백금촉매의 담지

2.2.1. Colloid 방법에 의한 백금촉매 담지

염화백금산용액에 환원제 sodium hydrosulfite 용액을 가해 sulfur에 의해 안정화된 백금 colloid 용액을 만든 후, 이것을 분산된 carbon black 용액에 첨가해서 백금촉매가 carbon상에 담지되도록 한 뒤 여과, 건조를 거쳐 환원제에 포함되어있던 잔류 황의 제거를 위해 수소분위기에서 300℃, 1시간 열처리과정을 거쳐 백금담지된 carbon을 제조하였다.

2.2.2. 이온교환법에 의한 백금촉매 담지

Carbon 표면에 있는 많은 작용기들은 용액속의 이온들과 이온교환반응을 한다. Carbon의 이러한 성질이 carbon상의 고도로 분산된 전기화학적 촉매를 제조하는데 이용되었다.

KMnO₄로 carbon을 산화처리하여 작용기가 생성된 carbon 표면 상태를 확인하기 위해 FT-IR(Nicolet, Model Magna IR 550)을 이용하였다.

작용기를 생성시킨 carbon black을 tetraammineplatinum(II) chloride 용액에 가하면 carbon 표면에 있는 작용기들중 carboxylic group의 H⁺이 tetraammineplatinum(II) 양이온과 교환반응을 한다. 이 이온교환반응의 진행정도는 용액의 pH를 측정해서 알 수가 있는데, pH의 증가는 교환반응이 일어나고 있다는 것을 나타낸다. 1시간 정도 반응을 시킨 후, 여과와 건조를 거쳐 carbon상에서 교환반응한 백금화합물을 백금금속입자로 환원을 시키기 위해 300℃, 수소 분위기에서 1시간 열처리를 하여 촉매를 제조하였다.

2.2.3. 메탄올 환원법에 의한 백금촉매 담지

Carbon black(0.9g)과 계면활성제(SPAN-20), 염화백금산(0.2682g)을 메탄올 50ml와 물 50ml의 혼

합용액에 가하고, 계면활성제는 carbon black과 백금 촉매의 무게 1g에 대해 0.5g을 첨가하였다. 이렇게 혼합된 용액을 70°C에서 5시간 동안 교반한 뒤 여과와 건조를 거친 후 계면활성제 제거를 위해 350°C, 질소 분위기에서 2시간 열처리를 하여 촉매를 제조하였다.

2.2.4. 백금의 담지율 측정

3가지 방법에 의해 제조된 백금촉매의 담지율은 각각의 여액 및 담지후의 carbon 분말을 분석시료로 사용하여 측정하였다. 여액을 사용한 담지율 측정에는 DC Argon Plasma Emission Spectrometer (Spectra Matrix Co.)를 이용하였고, carbon 분말을 사용한 담지율 측정에는 carbon 분말의 수분을 완전히 제거시킨 후 도가니에 담아 900°C에서 연소시켜, 연소후의 무게차를 계산하는 연소법을 이용하였다.

2.3. 백금촉매의 입자크기 및 입자분포 측정

Carbon상에 담지된 백금입자의 크기와 분포는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, JEM-200 FX, JEOL Co.)과 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, Rigaku Co.)로 측정하였다.

2.4. 다공성 전극 제작

먼저 분산된 촉매에 PTFE를 백금담지된 carbon에 대하여 40w/o가 되도록 첨가하여 초음파 분산기(ultrasonic homogenizer)를 이용하여 균일하게 혼합하였고, 혼합된 용액을 paste 상태로 건조한 후, 두께 0.15mm가 되도록 sheet상태로 rolling하여 건조시켰다. 건조된 촉매층을 기체확산층인 carbon paper와 350°C에서 15분간, 2.5Kg/cm²의 압력을 가해 결합시켜 다공성 전극을 제작하였다[11].

2.5. 다공성 전극의 전기화학적 특성 측정

전기화학적 특성측정에는 Potentiostat/Galvanostat(EG & G PARC., Model 273)와 computer(IBM-AT)를 연결해서 사용하였다. 반전지의 재질은 투명한 석영관과 Teflon으로 하였으며 전해질은 100% 인산, 전지의 온도는 150°C로 하였다. 기준전극은 같은 인산전해질 속에서의 백금금속에 대한 수소의 가역전위를 기준으로 한 전극(RHE)을 사용하였다. 작업전극인 다공성 전극은 산소기체가 30cc/min로 기체확산층으로만 흐르도록 하고, 촉매층이 전해질과

접촉하는 면적은 1cm²가 되도록 하였다.

전기화학적 특성은 각 담지방법으로 제조한 촉매를 이용, 제작한 전극의 산소환원반응에 대한 분극실험을 통해 측정 및 비교를 하였다. 장시간의 산소환원반응 안정성은 0.7V(vs. RHE)에서 산소환원전류밀도를 조사하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

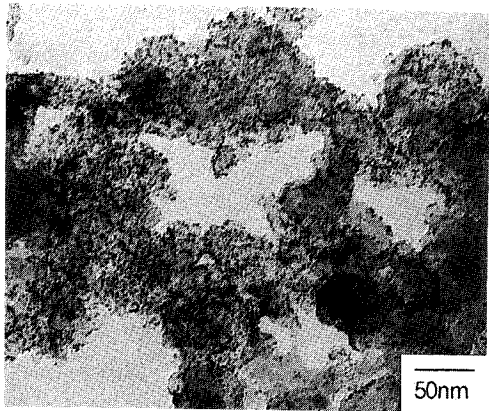
3.1. Colloid 방법에 의한 백금촉매 담지

현재 가장 많이 이용되고 있는 colloid 담지방법은 colloid 용액의 pH, 반응온도, 환원제의 양, 반응시간 등에 따라 담지율과 백금촉매의 입자크기, 분산도 등이 달라진다[11]. Fig. 1은 colloid 방법으로 담지한 촉매의 입자크기와 분산도를 나타내는 TEM 사진으로, 수소분위기에서 300°C, 1시간 열처리한 후, 백금 입자 크기는 약 30Å 정도의 크기이고 균일하게 분산되어 carbon상에 담지되어 있는 것을 볼 수 있다. 이렇게 제조된 촉매를 이용, 전극을 제작하여 산소환원 성능을 측정하였다.

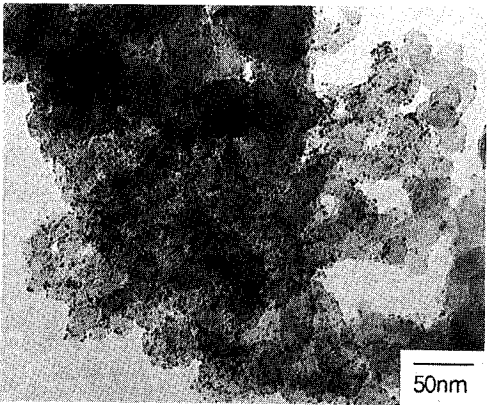
3.2. 이온교환법에 의한 백금촉매 담지

Carbon상에 백금촉매를 담지하기 전에, KMnO₄로 산화처리한 carbon과 미처리 carbon을 적외선분광법을 이용하여 표면에 생성된 작용기 등을 확인하였다. 탄소표면에 존재하는 산소는 독립적인 작용기로 존재하는 것이 아니기 때문에 해석하는데 어려움은 있지만, FT-IR은 탄소의 표면에 존재하는 산소그룹을 연구하는데 널리 이용되는 방법중 하나이다[12]. Fig. 2의 (a)는 산화처리전, 900°C, 환원분위기에서 5시간 동안 처리하여 표면의 작용기가 제거된 carbon의 IR 스펙트럼이고, (b)는 산화처리한 carbon의 IR 스펙트럼이다. Table 1은 carbon 표면에 존재하는 작용기와 이들이 IR 스펙트럼에 나타나는 영역이다.

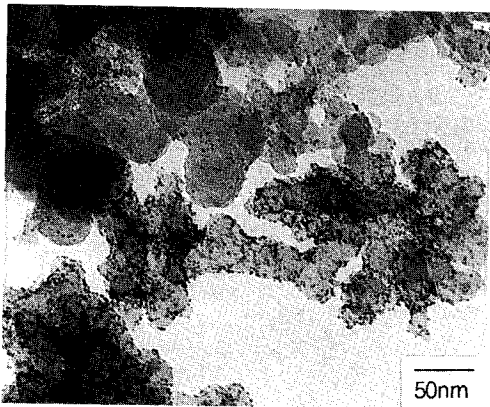
KMnO₄로 산화시키고 HCl로 처리한 carbon의 peak는 크게 3개의 부분으로 나누어 볼 수 있다. Carboxylic group의 C=O stretching vibration mode에 해당되는 peak가 1720cm⁻¹에서 관측되며, quinone의 C=O stretching vibration mode에 해당되는 peak는 1600cm⁻¹에서 관측된다. 그리고 1000~1400cm⁻¹의 범위에서 관측되는 peak는 페놀이나 카르복실기의 -O-H bending vibration mode와 방향족 에테르의



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. TEM photographs of Pt/C prepared by various impregnation method. (a) Colloidal method, (b) Methanol reducing method, (c) Ion exchanging method.

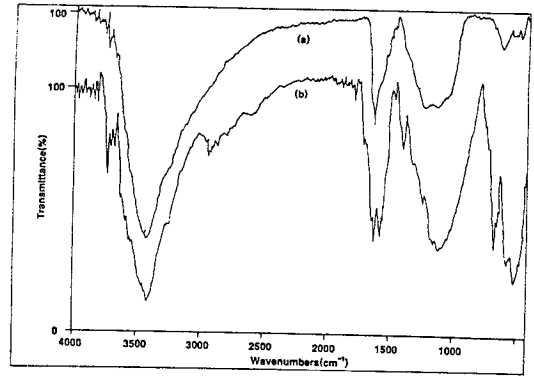


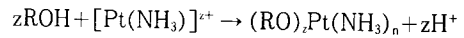
Fig. 2. FT-IR spectra of carbon as oxidizing agent treatment. (a) Before oxidizing agent treatment, (b) After oxidizing agent treatment.

Table 1. Functional Groups on Carbon Surface

Oxygen bonds	Range(cm ⁻¹)	Surface groups
C=O	1720	Carboxylic acid, Lactone
C=O	1600	Quinone
-O-H	1340~1480	Phenol, Carboxylic acid
C-O	1230~1250	Aromatic ether
C-O	1000~1180	Phenol

C-O stretching vibration mode, 페놀의 C-O stretching vibration mode가 합쳐져서 나타나는 것이라 생각된다[13].

산화처리한 carbon을 tetraammineplatinum(II) chloride 용액에 가하여 다음과 같은 반응에 의해 이온교환이 일어나도록 하였다.



이온교환된 carbon을 여과하고 300℃, 수소분위기에서 1시간 열처리하여 백금암민화합물을 백금으로 환원시켰다. 이온교환법에 의해 carbon상에 담지된 백금입자의 TEM 사진을 Fig. 1에 나타내었으며 백금축매가 약 40Å의 크기로 균일하게 담지된 것을 확인할 수 있었다.

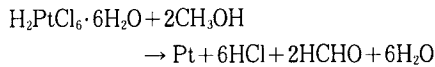
3.3. 메탄을 환원법에 의한 백금축매 담지

금속 colloid의 제조에 대해 많은 연구가 colloid 과학분야에서 이루어져왔다. 최근에는 축매로서 금속 colloid의 응용성 때문에 백금, 철, 니켈 등의 입자제

Table 2. Loading Yield of Pt Catalyst According to Loading Method

	Colloidal method	Ion exchanging method	Methanol reducing method
by DCP	99.13	99.92	99.84
by combustion	99.07	99.87	99.73

조에 대한 연구가 지속되고 있는데, 이러한 기술은 짧은 시간내에 금속 colloid를 미세하고 분산되어 있는 금속입자 상태로 석출시킬 수가 있다. 입자상태를 안정화시키기 위해 계면활성제 또는 고분자가 이용된다. 이러한 반응이 일어날 수 있는 일반적인 조건은 다음과 같다. 메탄올을 이용한 백금용액의 환원반응 메카니즘은 다음과 같이 예상할 수 있다[14].



이 때 생성된 백금이 계면활성제에 의해 응집현상을 최대한 줄여 미립화된 백금상태를 유지하게 한다. Fig. 1에 메탄올 환원법에 의해 carbon상에 담지된 백금입자의 TEM 사진을 나타내었다.

3.4. 담지방법에 따른 백금의 담지율

각 방법에 따른 백금의 담지율을 DCP와 연소법으로 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. 3가지 담지방법 모두 거의 100%의 담지율에 가까웠지만, 이온교환법의 담지율이 가장 높았고 메탄올 환원법, colloid법의 순이었다. 이온교환법의 경우, carbon 표면의 산화 상태에 따라 백금을 20w/o까지 담지할 수 있다는 보고가 있다[7].

3.5. 담지방법에 따른 백금촉매의 활성 비교

Colloid 방법, 이온교환법, 메탄올 환원법으로 제조한 촉매의 산소환원특성을 Fig. 3에 나타내었다. 산소환원반응에 대해 각 방법에 따른 촉매들의 성능은 큰 차이를 나타내지는 않았지만, colloid 방법으로 제

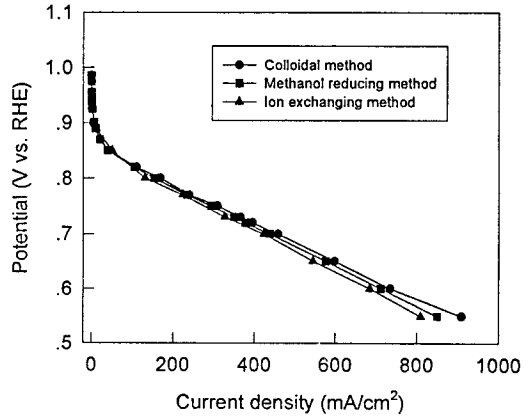


Fig. 3. Potential-current density plots for oxygen reduction reaction with various impregnation methods in 100 % H₃PO₄ at 150 °C (0.6mgPt/cm²).

조한 촉매의 전극이 인산형 연료전지의 실제작동 전위인 0.7V(vs.RHE)에서 460mA/cm²으로 가장 우수한 성능을 나타내었고, 메탄올 환원법은 0.7V(vs. RHE)에서 442mA/cm², 이온교환법은 0.7V(vs. RHE)에서 429mA/cm²를 나타내었다.

전류전압곡선과 다음 식을 이용하여 전극반응에 대한 kinetic parameter를 구할 수 있다[15].

$$E = E_0 - b \log i - iR \tag{1}$$

$$E_0 = E_r + b \log i_0 \tag{2}$$

i₀는 산소환원반응에 대한 교환전류밀도이고 b는 Tafel slope, E_r는 산소극의 가역전위이며 R은 전해질의 분극저항이다. E₀, b, R은 식(1)과 실험결과를 이용하여 구할 수 있으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

Honji 등[8]에 의하면, 메탄올 환원법으로 제조한 촉매의 경우는 350°C 열처리과정 후 25wt%의 계면활성제가 존재하여, 완전히 제거되지 않은 잔류 계면활성제가 전극의 전자전달과정에서 저항으로 작용하

Table 3. Electrode Kinetic Parameters for Oxygen Reduction on Various Platinum Impregnation Method

	E ₀ (mV)	E _r (mV)	b(mV/decade)	i ₀ (mAcm ⁻²)	R(ohmcm ⁻²)
colloidal method	945	1087	52	1.85x10 ⁻³	0.16
methanol reducing method	942	1075	50	2.18x10 ⁻³	0.20
ion exchanging method	941	1067	45	1.67x10 ⁻³	0.29

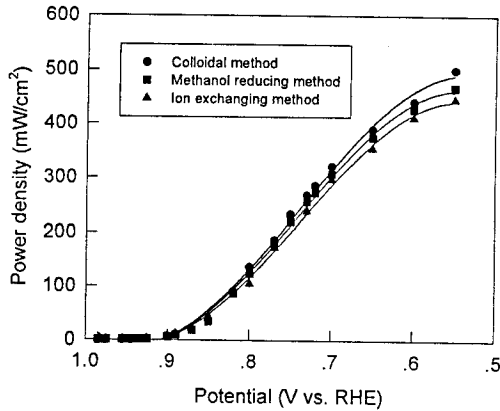


Fig. 4. Power density-potential plots for oxygen reduction reaction with various impregnation methods in 100% H_3PO_4 at 150°C (0.6mg/Pt/cm²).

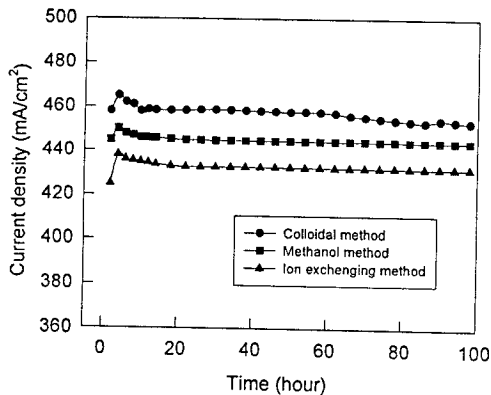


Fig. 5. Changes of current density according to operation time for oxygen reduction reaction with various impregnation methods at 0.7V (vs. RHE) in 100% H_3PO_4 at 150°C (0.6mgPt/cm²).

는 것으로 보고되어 있다. 본 실험에서도, Table 3에서 나타낸 바와 같이 Honji 등과 같은 결과를 얻었다.

전압에 따른 출력밀도를 Fig. 4에 나타내었다. Colloid 방법에서 0.55V에서 약 500mW/cm²의 출력밀도를 나타내었다. 또한 장시간 운전시, 각 촉매의 성능 변화를 비교한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 초기에는 colloid 방법으로 제조한 것이 4시간 정도 경과했을 때 0.7V(vs.RHE)에서 465mA/cm²으로 가장 우수한 성능을 나타내고 있지만, 약 100시간 정도 경

과되면 전극의 성능이 약간씩 떨어져 0.7V(vs.RHE)에서 453mA/cm²를 나타냈다. 메탄올 환원법으로 제조한 촉매로 제작한 전극의 성능은 4시간 경과되었을 때, 0.7V(vs.RHE)에서 450mA/cm²를 나타내었고, 100시간 이후 443mA/cm²로 변화하였다. 그리고 이온교환법에 의해 제조한 촉매로 제작한 전극의 성능은 4시간 경과되었을 때, 0.7V(vs.RHE)에서 438mA/cm²를 나타내었고, 100시간 이후 432mA/cm²로 변화하였다.

인산형 연료전지는 장시간 운전시 촉매층의 백금촉매 입자들이 뭉쳐 입자가 커져서 활성이 감소한다는 보고가 있다[16]. 본 실험에서도 각 담지방법에 따라 제조된 전극의 성능 감소율이 모두 있었지만, 특히 운전시작 60시간 이후, colloid 방법으로 제조한 촉매의 성능 감소율이 가장 컸으나, 메탄올 환원법, 이온교환법은 거의 일정한 성능 유지를 나타내었다. Colloid 방법으로 제조한 촉매로 제작한 전극 성능이 시간이 경과함에 따라 감소하는 이유는 백금입자의 성장과 환원제에 들어있던 황이 완전히 제거가 되지 않아 장시간 운전시에 촉매독으로 작용하였기 때문이라고 사료된다. 본 실험에 사용한 전극은 약 100시간 정도 운전한 후에도 전극젖음 현상은 보이지 않았으며 촉매층의 상태도 양호한 것을 볼 수 있었다.

4. 결 론

1. Colloid 방법, 이온교환법, 그리고 메탄올 환원법으로 carbon상에 담지된 각 백금촉매의 입자는 30~50Å의 크기로 분산되어 담지된 것을 확인하였다.
2. 3가지 방법으로 제조한 백금촉매를 비교해 볼 때, 전극성능은 colloid 방법, 메탄올 환원법, 이온교환법의 순이었으며, 이 때의 전극성능은 0.7V(vs. RHE)에서 각각 465, 453, 438mA/cm²를 나타내었다.
3. 장시간 운전시의 전극성능 변화는 운전시작 20시간 경과 후부터 100시간이 될 때까지 이온교환법과 메탄올 환원법에 의한 촉매로 제작한 전극은 거의 성능 변화가 없는 반면에 colloid 방법에 의한 촉매로 제작한 전극은 0.7V(vs.RHE)에서 약 10mA/cm²의 성능 감소가 일어나는 것을 알 수 있었다. 장기간 운전을 고려한다면 carbon상에 백금촉매담지방법으로는 메탄올 환원법이 우수함을 알 수 있었다.
4. 3가지 담지방법의 백금 담지율은 이온교환법이 가장 높았으며, 메탄올 환원법, colloid 방법의 순이

었고, 담지공정상 메탄올 환원법에 의한 촉매제조가 가장 용이하였다.

감 사

본 연구는 통상산업부에서 시행한 대체에너지 기술 개발 사업비 지원에 의해 수행된 결과이며, 이에 감사드립니다.

References

1. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Von Nostrand Reinhold, NY. (1990).
2. Kim Kinoshita, F. R. McLarnon, and E. J. Cairns, "Fuel Cells A Handbook", Lawrence Berkeley Lab., California(1988).
3. Masahiro Watanabe, Satoshi Motoo, and Mistuhiro Tomikawa, *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 81(1985).
4. V. M. Jalan, U.S.P. 4,136,059(1979).
5. F. J. Luczak and D. A. Landsman, U.S.P. 4,677,092(1987).
6. M. Peuckert, T. Yoneda, R. A. Dalla, and M. Boudart, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 5(1986).
7. Kim Kinoshita, "Carbon", John & Wiley sons, NY., 1988, p.391.
8. A. Honji, T. Mori, and Y. Hishnuma, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2084(1990).
9. A. Honji, S. Takeuchi, T. Mori, and Y. Hishnuma, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3701(1989).
10. H. Hirai, Y. Nakao, and N. Toshima, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A12**, 1117(1978).
11. Y. W. Kim and J. S. Lee, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **4**, 522(1993).
12. E. Papierer and E. Guyon, *Carbon*, **16**, 127(1978).
13. J. M. O'Reily and R. A. Mosher, *Carbon*, **27**, 42(1982).
14. H. Hirai, Y. Nakao, and N. Toshima, *J. Macromol. Sci.*, **12**, 1117(1978).
15. A. Parthasarathy, S. Srinivasan, and A. J. Appleby, *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 101(1992).
16. N. Giodano, P. L. Antonucci, E. Passalacqua, and V. Recupero, *Int. J. Hydrogen Energy*, **19**, 165(1994).