

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

Preparation of NSC Project Reports

計畫編號：NSC 90-2216-E-034-008

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：李豐明 中國文化大學 材料科學與製造研究所
共同主持人：

計畫參與人員：研究生 楊家儒、朱益新、彭文宏、
陳宏欣、詹繁倫

一、中文摘要

由聯合國主持的「永續發展世界高峰會議」在今(2002)年八月於南非的 Johannesburg 隆重召開。世界各國尚在估價所謂高峰會議到底產生何種決策的同時，幾乎都同意必需加速減少石油用量而積極開發乾淨能源。從理論與研究觀點看，燃料電池(Fuel Cells)的能源是最可靠且最有希望的明日之星，然而，一些技術上的難題尚急待解決。其中，較顯要的包括：效率和耐久可靠性的提高以及電極材料的成本的降低。

本子計畫的大部份分項計畫都環繞著上述燃料電池的電極材料的改進而進行，包括：(1)以非奈晶(Amorphous Nano-Crystalline, ANS)材料內藏奈米級(2~20nm)白金細粒的新觸媒開發為主要的研究；(2)以多孔氧化鋁(Alumina)基材的開發為主要的研究；(3)以如何奈米化觸媒(白金)並均勻分佈於氧化鋁基材的孔內形成三維效果的研究；(4)觀察奈米級材料的顯微技術的研究。以上四項研究工作分別由主持人(李豐明)的四位研究生，楊家儒、朱益新、彭文宏、及林仕杰負責實驗工作並完成碩士論文。

本報告及綜合以上分項計畫之報告(論文)，特別針對如何處理觸媒材料(白金)之奈米化及均勻分佈於電極基材並由多孔電導性塑膠(杜邦之 Nifion®)固定

構成三維構造的問題，提出創新的建議。

本計畫的中心材料叫做非奈晶(ANC)，乃是一種以多金屬混合材的非晶基材，其中均勻包藏奈米級(2~20nm)白金細粒(約5~14重量%)，具有高抗腐蝕特性及高抗機械強度的新穎材料。高抗腐蝕性是燃料電池電極材料的主要條件；白金雖然比黃金兩倍昂貴，畢竟是目前觸媒之王，只好以奈米化的方法提高其效率，同時降低其成本。ANC的白金奈米顆粒結構可以利用技巧的冷卻方法及適當的熱處理，加上以化學蝕刻(etching)和球滾方式(ball milling)製造。

研究過程嘗試了各種不同製造方法，包括以濺鍍(sputtering)薄膜沉積方法製造多種金屬的非奈晶薄膜材料直接附著於電極基材(氧化鋁蜂巢膜)或導電網(不鏽鋼細網)上面；以沉浸法、高壓灌輸法或超臨界流體(SCF)噴射法等佈置奈米級白金粒；也親自以陽極處理製造各種孔徑及孔深的的氧化鋁基材。

最後終有機會以自製的半電池(half cell)裝置測試各種電極材料在陽極(anode)的電化學反應。所量測的電流輸出證明以非奈晶(ANC)細粒所製造的電極初具遠高於其他材料的電極，重複性也良好，所使用的白金淨重也最低。

本計畫也嘗試提出一種以三維構造和奈米級材料為基礎的燃料電池電極模型(model)，描寫PFMFC(Proton Exchange

Membrane Fuel Cell) 電極的電化學反應。雖然也嘗試比較生物科技上生命體中蛋白質信號傳達的貫道與開關模型，而舉出現有各種燃料電池的電極模型的簡陋與不完整，這方面的研究繼續由新一批研究生在進行，希望一年內將有顯著的進展。

關鍵詞：奈米顆粒、奈米分佈、燃料電池、觸媒細粒、非奈晶 (ANC) 材料、半電池裝置、燃料發電機 (FCG)、超臨界流體 (SCF)、正氫原子交換膜 FC (PEMFC)、甲醇直接輸送 FC (DMFC)。

Abstract

While the world is still assessing the impact of the UN-sponsored World Summit on Sustainable Development held in Johannesburg last August, efforts to cut down on fossil-fuel usage by developing more clean energy remain steadfast. In theory and research, the potential of fuel cells to provide clean energy is highly promising. However, there exist several technical problems yet to be resolved. Among them, the efficiency, durability, and high cost of electrode materials for fuel cells remain to be improved.

In this paper we present some promising results in which nano-dispersion of catalytic particles are secured on a porous substrate with conductive polymer network. With such electrodes the catalytic particles can achieve a maximum surface area in both particle size reduction and three-dimensional distribution.

Another concern for fuel cell electrodes is the corrosion resistance of both catalytic particles and substrate materials. We employed so-called amorphous Nano-Crystalline (ANC) materials as the catalytic particles in an alumina honeycomb structure with nano-size holes as the substrate in one of our tests. The ANC alloys containing multiple metals including catalytic platinum of 5 to 14 atomic% were obtained by a melt spinning technique. The

platinum particles can be manipulated to nano - crystalline sizes by a proper heat treatment, followed by etching and milling the amorphous matrix. The alumina substrate was prepared from anodic treatment of a pure aluminum sheet.

We prepared several kinds of electrode materials with different kinds of dispersion techniques, and then tested them with a half-cell electrochemical device of our own design under various test conditions. Some results are outstandingly high in current output and stable in reproducibility. A PEMFC (Proton Exchange Membrane FC) model for 3-dimensional structure with nano-scale pores and channels, and catalytic particles is proposed to help understand the complexity of the reactions.

Keywords: Nano-particles, nano-dispersion, fuel cells, catalytic particles, amorphous nano-crystalline(ANC) material, half-cell device, FC electrode model, SCF, FCG, PEMFC, DMFC.

二、研究背景及內容

當我們迎接 21 世紀的序幕開放的同時，發現我們正面臨空前的挑戰，必需淨化我們的空氣、水和土地，並嚴肅地追求乾淨能源的開發。雖然風力和水力是乾淨的能源，卻是相當有限的供應。太陽能似乎是取之不盡，其低效率(只有 8-12%)、高成本和不持久性都是尚未克服的問題。因此，燃料電池的發電機(Fuel-cell generator)可以說是目前公認最有希望，若不是最後，的窗口。本計畫及本報告寧可使用燃料電池發電機(FCG)與傳統翻譯的「燃料電池」有所不同，免與一大堆的電池家庭混淆不清。事實上，燃料電池發電機不是電池而是一種發電機器，只要燃料的供應不停就可以與觸媒產生電化學反應而輸出電流，並產生乾淨的水為副產物。

本報告只針對比較接近室溫操作的二種 FCG 為研究對象，也則正氫原子交換膜

(PEMFC)和甲醇直接供料型(DMFC)二種。PEMFC 也有人當作高分子電解質膜(Polymer Electrolyte Membrane)的簡寫。不論哪一種表達都強調電極材料組合體(Electrode Materials Assembly, EMA)中使用一種交換膜或電解性膜。其實,DMFC中也使用同樣的高分子膜,而且是受制於商標註冊的杜邦產品鈉氟勇(Nafion)。這種高分子含有極細微的多孔而且具有相當的導電性(約 0.081scm^{-1})[1],其孔徑或孔道(channel)寬細微至2-10nm大小,可以讓氣體分子或離子分子通過,卻可以擋住水分子。Nafion的產品有固態膜(各種厚度)也有液態可以調整濃淡。前者使用於正、負極之間,而後者使用於正、負極與觸媒顆粒混合一起。

上述電極的基材使用陽極處理的蜂巢型氧化多孔鋁膜(Alumina membrane),這種設計是本計畫特有的構想,主要目的是延長電極表面的觸媒面積至三維的蜂巢結構,並導引電子至高導電性的黃金膜及不鏽鋼網。本計畫花了一年多的時間自己開發陽極處理的技術,終於成功可以自製各種孔徑及膜厚(或孔深)的氧化鋁膜,孔徑由20nm至150nm,而孔深由20um至100um[2]。本計畫也嘗試不用氧化鋁膜而將觸媒ANC細粒直接和Nafion附著於不鏽鋼網的電極結構[3]。

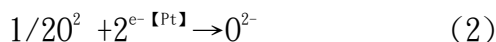
三、理論與電極模型的建立

本計畫雖然偏重於實驗,也盡量收集有關理論與模型的文獻,嘗試建立本計畫實驗的模型。電極(Electrode)或電極材料組合體(Electrode Materials Assembly, EMA)乃是FCG的整個電路系統的心臟,至少扮演三大任務:一、本身是觸媒顆粒的固定基材。二、供給氫氣(陽極)及氧氣(陰極)的擴散貫道。三、使電子有效導電的導體或媒介。根據PEMFC的發電原理,氫氣

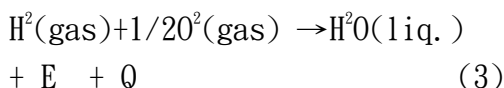
進入陽極房,在陽極表面的觸媒顆粒(Pt)上形成壓力,促使 H_2 離子化為 H^+ (proton)並釋出電子 e^- ,如下式反應:



在陰極,氧氣(O_2)以更高一點壓力進入陰極房,受觸媒(Pt)離子化為 O^{2-} 而吸收電子,其反應如下:



綜合反應為:



(3)式右邊的E和Q分別代表電力及熱力的輸出,換言之,FCG,尤其是PEMFC型的電化反應是放熱反應(exothermic reaction)而且是放電反應(electric generating)。一般人都簡化且忽略放熱反應,而假設定溫(isothermal)環境,其實是錯誤的假設。根據Berning等人的分析[4],及S-Y. Ahn等人的實驗測試[5]並證明定溫的假設是過分的簡化。就像電子零件,特別是高速電腦,相關半導體零件的熱力管理(thermal management)愈來愈重要一樣,PEMFC型及DMFC型的低溫FCG的熱力管理必須有優先的考慮。

本報告只能簡單描述PEMFC陽極部份的大概模型,較詳細的可參考本主持人等將發表的一篇論文[6]。圖1描畫一個具有三維構造並有奈米級觸媒顆粒的各種孔洞或貫道的陽極一邊的模型。

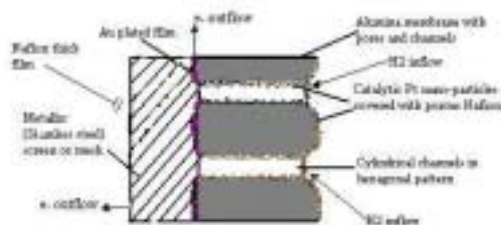


Fig. 1. Schematic cross-section of a PEMFC electrode showing porous alumina supported with nano-size Pt particles and porous Nafion supported with a metallic mesh to facilitate electron conduction.

氫氣從圖1的右邊導入陽極房,經過多孔基材達到左邊的黃金導電膜或金屬網

膜，通過 Nafion 厚膜與陰極過來的氧離子結合產生水分子。

上述多孔基材乃是氧化鋁蜂巢膜，含有奈米級 Pt 晶粒的 ANC 顆粒藉由 Nafion 薄膜附著於基材的表面，以及蜂巢孔內形成的三維佈置。基材的底部(左端)鍍一層黃金薄膜並接觸金屬網膜。金屬網膜具有彈性，一方面增加氧化鋁基材的機械強度，一方面也壓縮左邊或中間層(圖 1 沒有包含)的 Nafion 厚膜加速擴散及導電。

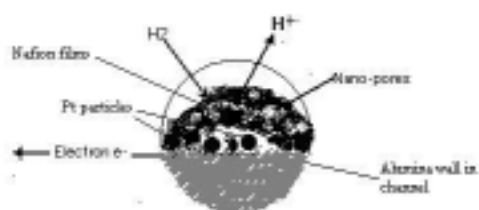


Fig. 2. Enlarged view of a channel's wall showing many nano-size Pt particles are secured and covered with porous and conductive Nafion films.

圖 2 將圖 1 的基材貫道內壁，放大顯示，Nafion-Pt-Nafion-Alumina 的多層三明治構造。H₂接觸 Nafion 膜穿過孔道接觸 Pt 觸媒而產生合(1)式的氧化釋放電子和氫正離子 H⁺(proton)。H⁺穿過上面 Nafion 孔道外出，沿著表面擴散，而電子通過下層的 Nafion 孔道，朝向黃金膜及金屬網膜傳導。H⁺和 e⁻理想情形如上述分道跑走可避免其再結合(recombination)。另外，也有人提議 H⁺和 H₂O 結合成 H₃O⁺也可能減少再結合的機率[7]。

可見本模型有兩種孔洞及貫道的大小，Nafion 內有奈米級(2-10 nm)的小孔洞及貫道，而基材蜂巢的貫道較大，屬於次微米至奈米之間的所謂 mesopores。其實 Nafion 膜內也參雜了較大的奈米級(50~100 nm)甚至次微米級的孔洞與貫道。導電度也有大小二類，Nafion 膜的導電度只有 0.08 s·cm⁻¹，而黃金薄膜及金屬網膜就比 Nafion 高 10 至 100 倍。

是否需要在基材蜂巢孔內也先沉鍍一層薄層金屬(如 Au)增加其導電度是值得考慮的問題，也許 H⁺或 H₃O⁺的擴散才是整個電化作用在陽極的最慢速率控制因素(slowest rate-controlled factor)。

以上所提出的模型和文獻中有關燃料電池的模型不相同，反而比較相似近年來熱門的生物遺傳(Biogenic)中關於生命體的蛋白質信號傳遞，尤其是 K⁺及 Na⁺或 Ca²⁺離子在微電壓的擺動作用下通過細胞膜的孔洞(pores)和貫道(channels)的開關在快速下出入的模型有異曲同工的吸引力[8-10]。當然本模型尚須加強和實驗的模擬，使其更機動化符合實際電化作用的機制。

四、實驗方法

觸媒材料的製備：白金(Pt)仍然目前最有效的氧化與還原的觸媒材料。觸媒必需達到至少四個條件：(1)高交換電流密度(2)良好電化學穩定性(3)高導電性(4)成本效益，所有金屬中白金對氧化氫氣釋放電子的交換電流密度最高(約 7.9x10⁻²A cm⁻²)而對還原氧氣吸收電子的交換電流密度也僅次於鈦(Pd)[1]，因此白金一直是各種化學作用中的觸媒之王。可是，其價格奇高，約為黃金兩倍，本計劃也曾經嘗試以黃金(Au)或鎳(Ni)代替，希望奈米化方法提高觸媒效果，目前尚未有突破性結果。

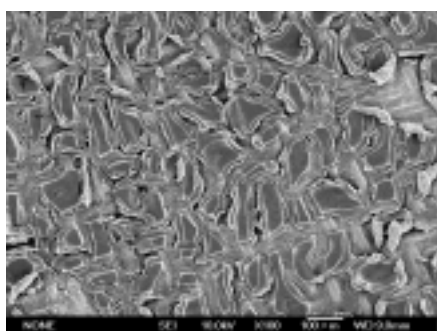
本計劃為了使白金奈米化並平均分布曾嘗試了好幾種方法，其中比較成果的有以下幾種：

- (1) 以 ANC 薄帶材料(60Ni-30Nb-10Pt)及(60Ni-25Zr-8Ru-7Pt)製備奈米或次微米顆粒[11]。
- (2) 以濺鍍方法沉積各種比例的 Ni-Nb-Pt 複合薄膜。
- (3) 以超臨界流體方法(SCF)將奈米級

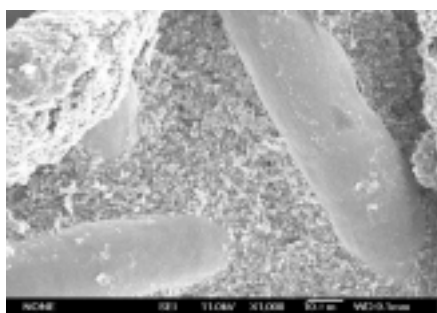
白金細粒均勻分植於三維多孔氧化鋁表面及孔內。

【1】非奈晶 (ANC) 材料之製備：

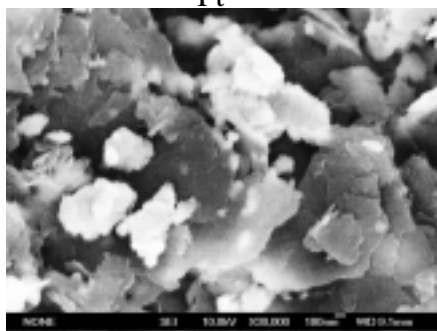
所謂非奈晶乃指多種 (三種以上) 不太相容金屬 (原子直徑相差 15% 以上) 從液急速冷卻 (melt-spinning) 所形成的非晶基材，內涵奈米級結晶顆粒 (Pt) 的特殊材料，將所得非奈晶薄帶以 HF 浸蝕後再球滾形成奈米級次微米顆粒 [12, 13]。



100X



Pt



30000X

圖 3

將非奈晶顆粒佈置於電極材料的方法依基材種類不同。如以上所述，以氧化鋁蜂巢薄膜為基材時，可採取差壓方法 (Differential Pressure) 灌進孔中，並以 Naf-

ion 溶液浸塞，若以金屬網膜為基材時，可以先浸沾一薄膜 Nafion 再噴佈非奈晶顆粒，最後再覆蓋 Nafion 薄膜固定之。圖 3 表示不銹鋼網上覆蓋 Nafion-ANC-Nafion 三明治複合薄膜後在 100x, 1000x 及 30000x 倍數所看到的 SEM 照片，其中光亮點仍然是 ANC 內藏 Pt 粒的位置，另一不銹鋼網上佈置 Ni-Zr-Pt 的 ANC 顆粒，其相當的 EDS 元素佈置圖如圖 4a 至 4d。

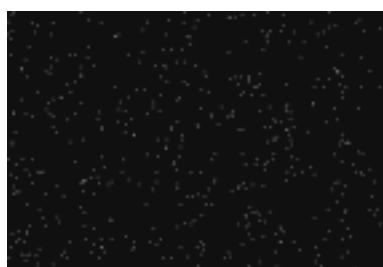


圖 4

【2】濺鍍複合薄膜之製備：

將鎳 (Ni)，鈮 (Nb) 和白金 (Pt)

在 PFG-300 (日本真空公司製) 型 RF 濺鍍器中在 $1.1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 氣壓下同時通入 20 SCCM 之 N_2 ，以 100W 的電力分別沉積薄膜在不同不鏽鋼網上，每一金屬薄膜的重量事先已實驗求出時間與重量的關係為根據控制各金屬比例。最後將複合薄帶在真空下加熱 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 1~4 小時。白金粒大小變化頗大，約從 25 至 75nm 為多數[3]。

【3】超臨界流體佈置法：

本研究早期採用擴散還元法，含浸還元法，壓差灌注法...等等傳統方法想將白金鹽 (H_2PtCl_6) 和還元劑 (N_2BH_4 或 N_2H_2) 分佈於多孔氧化鋁表面與孔內。雖然文獻有些成功的報告[14,15]，我們認為這些方法都很難控制白金顆粒大小，直到末期才改用超臨界流體 (SCF)。此法在五十年前就使用於石油工業上加速分裂過程，去除重油之柏油精及金屬雜質，最近十幾年才漸漸採用於藥物的萃取及化學分析方面。

以 CO_2 為例，在臨界點 ($T_c=31.3^\circ\text{C}$ ， $P_c=72.9\text{atm}$ 或 7.4MPa) 以上時，密度 (0.47g/cm^3) 或擴散係數 ($7 \times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$) 都接近液態，而黏度 ($3 \times 10^{-4}\text{g/cm} \cdot \text{s}$) 卻宛如氣體的低值。利用此特性將白金溶液加入 CO_2 中帶到臨界點以上 (如 60°C ， 400psi) 後急速降低至大氣壓並降溫至室溫時，白金將分裂為奈米級大小 (10~50 nm) 得以穿進氧化鋁薄膜的孔內。本實驗室借用工研院材料所的設備，在曾永寬先生的指導下完成。其設備如圖 5a 和 5b 所示，白金點在蜂巢孔內分佈的情形可以從橫斷面的 SEM 照片，如圖 6a 和 6b 顯示。



圖 5a



圖 5b

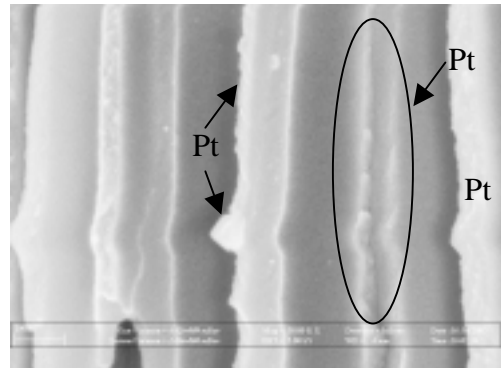


圖 6a

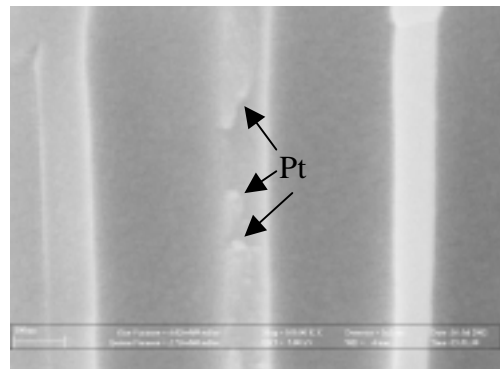


圖 6b

五、測試方法及結果

如前述電極 PEMFC 模型時提到高效率的降低主要來自三個損失：(1) 氣體催化活性的阻力，(2) 內部歐姆式電阻，(3) 濃度變化下擴散阻力等。實驗上其實可以小心將這些損失分別量測，如文獻[7]所示。我們由於比較關心整個發電量的比較來辨別不同電極材料，觸媒材料、及不同前處理，加上兩種不同燃料 (H_2 VS CH_3OH ，氫氣 VS 甲醇) 供應下所造成的影響，測試上只量測週期性 (循環性) 伏安變化 (Cyclic Voltammetry)，掃描速度採用 5 或 50mv/s，而伏特 (電壓) 範圍在 0.25~0.75V。順向 (升壓) 時高峯和逆向 (降壓) 時高峯的變化可以看出損失大小。有時也測試 AC impedance (交流電阻抗) 比較兩者前後的損失量。從伏安曲線 (CV Curve) 的波峯形狀也可以估計相當的氣體吸附在觸媒的面積。

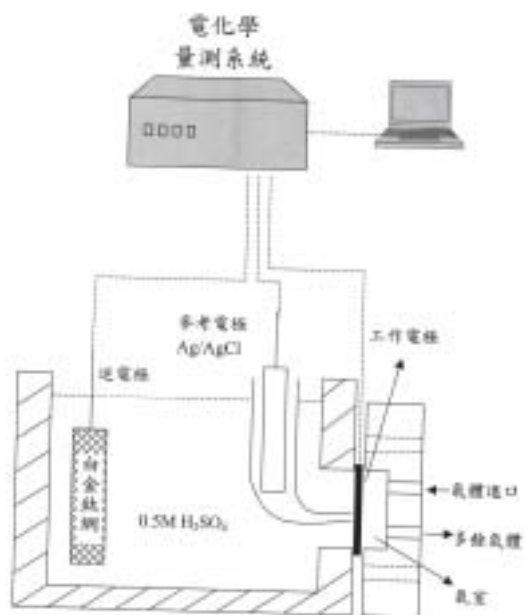


圖 7

我們自己設計半電池 (half-cell) 裝置來量測總電池的輸出量，如圖 7 所示。如上述，我們只測試陽極 (anode) 的電化學反應。圖 7 中有工作電極 (WE)，相對電極 (CE) 和參考電極 (RE)。其中參考電極的位置很重要，能夠愈接近電極反面

(液體面) 愈能降低溶液中 IR 的損失。上述的歐姆式電阻在此半電池的裝置下乃指電極材料，包括觸媒、Nifion、及氧化鋁膜或金屬網等在發電過程的相當電阻損失。尤其是觸媒細粒在操作中容易移位或掉落，我們在實驗中時常觀察到。可見固定觸媒位置是一件重要課題。

利用高析度電子顯微鏡 (FE-SEM) 觀察白金細粒及分佈情形也是本計畫中重要的測試課題。圖 8 顯示氧化鋁膜的表面在 200,000X 高倍數觀察下通過急速膨脹法 (RESS) 的 SCF 技術所得到的白金分佈。可見雖然有不少奈米級小顆粒，也難免滲雜一些大堆積現象。至於孔內的分佈如圖 9 所示，有不少奈米級 (10~50nm) 大小的顆粒附著於孔內壁上，其深度約達 20~40 μm 。

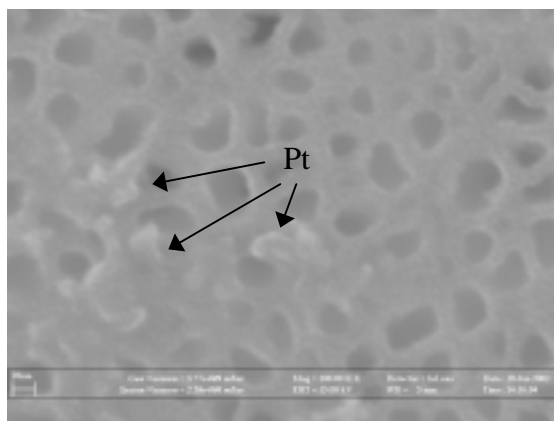


圖 8

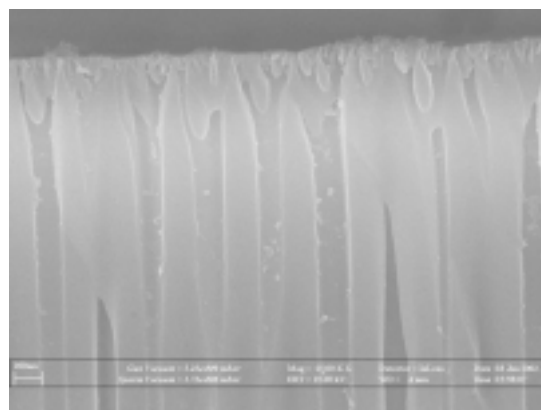


圖 9

至於濺鍍的複合薄膜 Ni-Nb-Pt 的熱處理效果，出乎意料 300°C，1 小時的電流比

400°C 或 500°C，1 小時的高，如圖 10 所示。該測試都在甲醇為燃料的情形下所得結果。同樣在 300°C 的熱處理下，Ni 層在 Pt 下面的複合薄膜總比 Ni 在最下層的結果好。

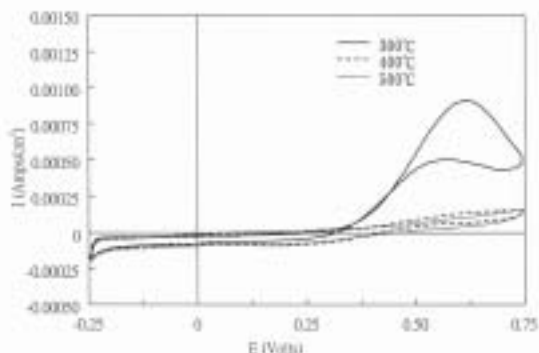


圖 10

最有意義的測試是以 ANC 非奈晶顆粒為觸媒的電化學反應。在氫氣為燃料之情形下比較 ANC 60Ni-30Nb-10Pt 和 Nafion 附著於不鏽鋼網的 11 個試品的電流輸出量和濺鍍複合薄膜在不鏽鋼網的 3 個試品分別熱處理 300，400，及 500°C，一小時後的電流輸出量，前者果然比後者高 20 倍以上。圖 11 及 ANC 觸媒，其電流量在 0.06~0.48A，而圖 12 的濺鍍複合膜也都在 10% Pt 下其電流量在 0.002~0.027A。我們嘗試以電腦計算並採取 CV 曲線上高峯形狀估計氣體吸附面積大小。以 Pt30 的薄膜為例，其重量 0.7546mg/cm²，而 ANC 顆粒的總重量 7.3mg/cm²，結果顯示 ANC 的 H₂ 吸附面積理論上有 Pt30 薄膜的 52 倍[3]。可見，上述 20 倍電流的實驗測試尚未達到理論值的 52 倍。

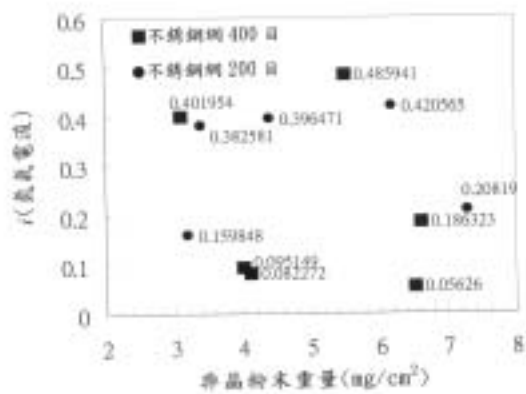


圖 11

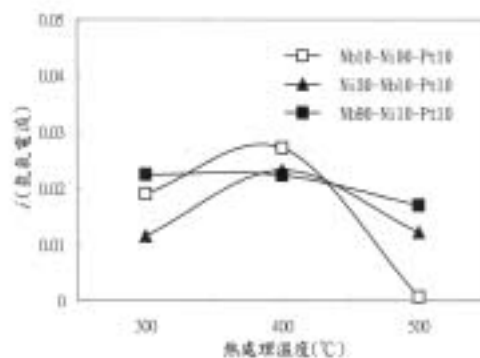


圖 12

六、結論及自評

1. 燃料電池發電機 (FCG) 雖然具備乾淨能源的各種優點，至今所佔總發電量尚佔不到全球總能源的 1% [16]。主要阻力當然是成本偏高，但是技術上還是在電極材料組合體 (Electrod Material Assembly, EMA) 的不穩定功率的問題。
2. 本報告主要針對非奈晶 ANC 材料內含奈米級觸媒 (Pt 或 Pt-Ru) 顆粒為 EMA 主要部分材料的研究提出簡要的介紹。ANC 果然是非常有化學穩定性並具有高催化面積對體積比的新款材料。電化學測試雖然尚不及理想，卻顯示比濺鍍薄膜複合材高出 20 倍的電流輸出。將來若繼續研究，可能更接近理想的 50 倍。
3. 超臨界流體 (SCF) 技術利用其 RESS 方

法快速洩壓時可以奈米化白金顆粒使其衝入氧化鋁蜂巢孔內，形成三維分佈增加觸媒面積及導電直徑，對整個FCG的功能必有顯著提升的效果。本報告尚未能測試其電化反應的結果，不久將來必有結果分享。不過操作SCF機器必須注意安全問題。

4. 試圖提出三維和奈米科技綜合的PEMFC電極模型。模型中包括在納氟勇(Nifion)膜中奈米孔洞及通道(channels)及氧化鋁中次微米級至奈米級的所謂meso-scale通道，以便離子性分子(H^+ , H_2O^+)和中性分子(H_2O)及電子(e^-)各有自己的通道與開關。這種模型類似生物科技上生命體中管制蛋白質信號經過網膜的孔洞和通道的模型略有異曲同工的效果。今後將繼續改進本模型希望能在FCG各種簡陋模型中凸顯異軍或精兵。

謝詞：作者希望感謝工研院材料所曾永寬先生協助本計畫在超臨界流體方面的實驗及SEM-EDS觀察上的幫助，同時也感謝漢威電子的蔡尚華博士指導研究生在陽極處理鋁膜上的實驗。本計畫是國科會支援下NSC 90-2216-E-034-007 整合型計畫的一部分。

七、參考文獻

1. Viswanthan, B, Catalysis-Principles and Applications, Naross Publishing House, 2002.
2. Perng, H. W, M. S. Thesis, "Study of Distribution Methods of Nano-Pt Particles on Electrode Materials for Fuel Cells,"(in Chinese), June, 2002.
3. Yang C. J., M. S. thesis, "The Applications and Testing of Amorphous Nano-Crystalline on Fuel Cell Electrode,"(in Chinese), June, 2002.
4. Berning, T., Lu, D. M., and Djilali, N, "Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell", J. Power Sources, 106, 2002, P. 284.
5. Ahn, S. Y., Shin, S. J., Ha, H. Y., Hong, S. A., Lee, Y. C., LiM, T. W., and Ho, I. H., "Performance and lifetime analysis of the KW-class PEMFC stack", J. Power Sources, 106, 2002, P. 295.
6. Lee, F. F. M., Zhang, T., Yang, C. J., Chu, I. S., and Perng, W. H., "Nano-dispersion Roadmap Symposium, Dec., 2002, (in print).
7. Miachon, S. and Aldebert, P., "internal Hydration H_2/O_2 cm² Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell", J of Power Sources, 56, 1995, p. 31.
8. Zhou, Y., Morais-Cabral, J. H., Kaufman, A. and MackLnnon, R., "Chemistry of Ion coordination and Hydration Revealed by a K⁺ Channel-Fab Complex at 2.0Å Resolution, Nature, 414, 2001, p. 43.
9. Ren, D. et al, "A Prokaryotic Voltage-gated Sodium Channel," Science, 294, 2001, p. 2372.
10. Yellen, G., "The Voltage-gated Potassium Channels and Their Relatives", Nature, 419, 2002, p. 35.
11. Kawashima, A., Habasaki, H., Asami, K., and Hashimoto, K., "Amorphous Alloy Electrodes for Fuel Cells,"Sci. Rep., RTTU, A42, 1996, P. 91.
12. Pexio, A., Giorgi, L., Antolini, A., and Passalacqua, E., "Electro oxidation of H_2 on Pt/C, Pt-Ru/C, and Pt-Mo/C Anodes for PEFC,"Electrochemistry Acta, 46, 2002, p. 555.

13. Inoue, A., Chang, T., and Tadendi, A., Mater. Sci. Forum, 269~272, 1998, p. 855.
14. Opekar, F., "Detection of Hydrogen in Air With a Detector Containing a Nafion Membrane Metallized on Both Sides", J. Electroanal. Chem., 260, 1989, p. 451.
15. Lin, R., Her, W.-H., Fedkiw, P.S., "In situ Electrode Formation on a Nafion Membrane by Chemical Platinization", J. Electrochem. Soc., 139, 1992, p. 15.
16. Rifkin, Jeremy, The Hydrogen Economy, Penguin Putnam, Inc., 2002, p. 176.

