

함침-환원법으로 제조된 수전해용 Pt-SPE 전극촉매의 특성

장두영*, 장인영*, 권오환*, 김경언*, 황갑진**, 강안수[†]

*명지대학교 화학공학과, **한국에너지기술연구원 수소에너지 연구센터

Characterizations of Pt-SPE Electrocatalysts Prepared by an Impregnation-Reduction Method for Water Electrolysis

Doo-Young Jang*, In-Young Jang*, Oh-Hwan Kweon*, Kyoung-Eon Kim*,
Gab-Jin Hwang**, An-Soo Kang[†]

*Department of Chemical Engineering, Myongji University, San 38-2,
Nam-dong, Cheoin-gu, Yongin 449-728, Korea

**Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2,
Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

Solid polymer electrolyte(SPE) membrane with electrodes embedded on both faces offer unique possibilities for the electrochemical cells like water electrolyzer with fuel cell. The Nafion 117 membrane was used as the SPE, and $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ and NaBH_4 as the electrocatalysts and reducing agent, respectively. The 'impregnation-reduction(I-R) method' has been investigated as a tool for the preparation of electrocatalysts for water electrolyzer by varying the concentration of reducing agent and reduction time at fixed concentration of platinum salt, 5 mmol/L. Pt-SPE electrocatalysts prepared by non-equilibrium I-R method showed the lowest cell voltage of 2.17 V at reduction time, 90 min and with concentration of reducing agent 0.8 mol/L and the cell voltage with those by equilibrium I-R method was 2.42 V at reduction time, 60 min and with concentration of reducing agent 0.8 mol/L. The cell voltage were obtained at a current density 1 A/cm² and 80°C. In water electrolysis, hydrogen production efficiency by Pt-SPE electrocatalyst is 68.2% in case of non-equilibrium I-R method and 61.2% at equilibrium I-R method.

KEY WORDS : water electrolysis(물 전기분해), impregnation-reduction method(함침-환원법), Pt-SPE electrocatalyst(Pt-SPE전극촉매), equilibrium I-R method(평형 함침-환원법), non equilibrium I-R method(비평형 함침-환원법), cell voltage(조건압)

1. 서 론

미래의 수소경제의 주 에너지원인 수소생산을 위하여 물의 분해에 의한 수소 제조 기술이 가장 활발하게 연구가 진행되고 있으며, 전기분해법, 열

[†]Corresponding author : askang@mju.ac.kr

화학법, 직접 열분해법 및 광분해법의 네 가지 기술이 있는데 이중 전기분해를 제외한 다른 기술들은 아직 연구 단계를 벗어나지 못하고 있다^{1,2)}. 몇 가지 물 전기분해 기술 중에서는 특히 고체 고분자 전해질(Solid polymer electrolyte; SPE)을 이용한 방법이 가장 유력한 접근 방법의 하나로서 많은 연구가 진행되고 있다³⁾. SPE를 이용한 물의 전기분해로 얻어지는 이점으로는 i) 알칼리 등의 부식성 용액을 사용하지 않기 때문에 생산된 가스의 혼합이 없고 ii) 물만이 유일한 순환액이기 때문에 부식 등의 문제가 없어 장치재료의 선택이 용이해서 보수 유지가 쉬우며, iii) 양쪽 극실이 비다공질막으로 떨어져 있으므로 차압에 견디고 장치의 고압화가 용이하다. iv) 전해셀이 소형, 안정화되어 있어 수 mm의 막 두께에도 수 A/cm²의 전류밀도로 조업이 가능하다⁴⁾. 그리고 발생기체는 전극에서 급전체쪽으로 빼낼 수 있기 때문에 전극간의 기체 저항이 없고 고전류밀도에 대해서도 저항 손실을 적게 받는 등 이점이 있다. 또한, 전해조가 다른 어떤 형태보다도 단순하며 간단하다는 것이다⁴⁻⁷⁾.

막에 접합시키는 전극촉매 재료는 막 표면이 슬폰산기에 의해 강산성을 띠기 때문에, 내산성이 있고, 동시에 촉매 활성이 큰 백금족 금속 및 이들의 합금과 그 산화물로 한정된다. 전극 촉매와 고체 고분자 전해질을 결합하는 기술은 수전해 성능을 지배하는 가장 중요한 인자의 한 가지로, 접합력이 약하면 높은 전류밀도에서 전극층의 박리나 촉매 입자의 탈락이 일어나기 쉽고, 막-전극간의 접촉 저항이 높아지게 되어 SPE 전극촉매를 사용함으로써 얻어지는 특징을 전혀 활용할 수 없게 된다. 따라서, 연료전지에 널리 사용되는 열압착법(hot-pressing method)과 촉매 잉크를 제조하여 막 위에 spray 및 print 등의 방법과는 다른 화학적 환원법 등의 연구가 진행되어져 왔다.

Millet⁸⁾ 등은 양이온 금속염을 이용하는 impregnation-reduction(I-R) 방법을 연구하였으며, Takenaka와 Torikai⁹⁾는 음이온 금속염에 의해 막 표면에 촉매층을 환원시키는 연구를 하였다.

본 연구에서는 Nafion에 I-R방법을 응용하여 막 내부에 Pt농도를 평형 및 비평형으로 다르게 하여 전극촉매들의 환원 시간 및 환원제 농도의 변화에 따라 제조한 Pt-SPE 전극촉매의 백금 담지 특성을 알아보고, SEM을 통해 형태학적 분석을 하여 제조방법에 따른 백금의 분포와 수전해 셀에 적용하여 물 전기분해 시의 조건압을 통해 전기 화학적 특성을 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1 물질

본 실험에서 사용한 물질은 고체 고분자 전해질(SPE)로는 미국 Dupont 사에서 제조한 Nafion 117(equivalent weight 1100, 두께 0.178 mm)을 사용하였고, 백금시약은 백금 양이온 화합물인 Pt(NH₃)₄Cl₂(Aldrich Chem. Co.) 사용하였으며 이 백금을 환원시킬 환원제로는 NaBH₄(Aldrich Chem. Co.)를 사용하였다.

2.2 평형-함침환원법

SPE로 사용되는 Nafion 117 막의 표면적을 넓혀 막 내부로의 백금 시약 및 환원제의 물질전달을 쉽게 하기 위하여 Emery Paper를 이용하여 에칭 하였다^{10,11)}. 막 표면 및 내부의 불순물을 제거하기 위하여 3 mol/L H₂O₂에 1시간 정도 끓인 후 증류수에 1시간 끓여 남아 있는 과산화수소 잔재물과 불순물을 제거하였다.

막 표면 및 내부에 백금시약을 함침시키기 위하여 Fig. 1에서와 같이 반응기 셀에 전처리한 막을 넣고 Pt(NH₃)₄Cl₂ 수용액에 24 시간을 담가 백금 이온의 농도가 막내에 평형이 이루어지게 하였다. 백금 수용액을 제거한 후 환원제 NaBH₄를 사용하여 환원하였다. 환원시간은 10~120 분, 농도는 0.3~1.0 mol/L로 변화시켰고, 이때의 pH는 NaOH 수용액을 이용하여 pH 13으로 맞추어 주었다. 백금시약은 5 mmol/L 고정하여 함침시켰으며, 막의 다른 반대쪽도 같은 조건으로 백금을 함침-환원시켰다.

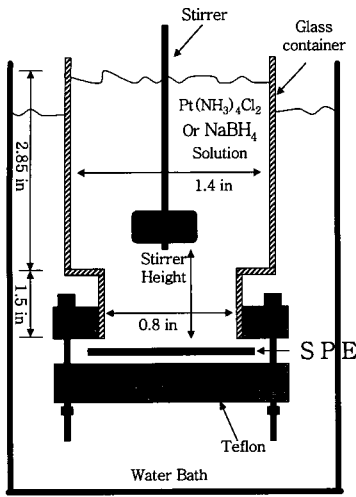


Fig. 1 The system used to prepare SPE electrocatalyst

제조된 SPE 전극촉매는 환원제의 Na⁺이온이 고체 고분자 전해질 막으로 침투하여 Na⁺형의 막으로 변화했기 때문에 함침이 끝난 막은 0.5 mol/L H₂SO₄ 수용액에 2시간 담가 H⁺형의 막으로 바뀌 주었다. 그리고 증류수에 2시간 동안 담근 후 80°C 진공 하에서 12시간 건조하였다.

2.3 비평형-함침환원법

전처리가 끝난 막을 5 mmol/L의 Pt(NH₃)₄Cl₂ 수용액에 1시간 동안 담가 막 내부의 백금농도가 비평형을 이루게 하고 백금시약을 제거한 후 pH 13의 환원제 NaBH₄를 사용하여 환원시간 60~180분, 환원제 농도 0.5~1.0 mol/L로 변화하여 환원하였다. 막 한쪽에 백금을 함침시킨 후 다른 한 쪽도 같은 조건으로 백금을 함침시켰다. 환원이 끝난 막은 위의 방법과 같이 H⁺형으로 변환하였다.

각각 제조된 전극은 환원 시간 및 환원제 농도의 변화에 따른 백금 담지량을 알아보고, SEM을 통하여 형태학적 분석을 하였으며, 수전해 셀에 적용하여 물 전기분해 시의 조건압을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 백금시약 농도 5 mmol/L, 환원제 농도 0.5 mol/L로 고정시키고 환원 시간에 따른 백금 전극 촉매를 평형 I-R방법과 비평형 I-R방법으로 제조하여 백금 전극의 표면을 SEM으로 분석한 것이다. Fig. 2(a)는 평형 I-R방법으로 제조한 백금 전극으로 환원 시간이 10분인 경우에는 백금입자들의 형성이 일어나기 시작하였지만 완전한 성장을 하지 못하고 일부분에서 백금입자가 형성되는 것을 볼 수 있었다. 환원 시간 60분부터는 입자들의 성장이 완전해져 입자들이 서로 유기적으로 결합을 이루면서 입자들이 입자군(cluster)을 형성하였으며, 120분에서는 백금 시약과 환원제의 반응이 종결되어 더 이상의 백금 입자 성장을 확인할 수 없었으며 입자끼리 강하게 결합되어 있어 porous한 구조를 갖지 못하였다. 이와 같은 현상은 Twu 등¹²⁾의 논문에서도 확인할 수 있었다. 입자군들의 크기를 보면 0.2~0.5 μm의 비교적 큰 크기로 부분적으로 분포되어 있음을 확인하였으며, 환원시간 120분에서는 거대한 입자군을 형성하여 입자의 크기를 확인할 수 없었다.

Fig. 2(b)는 비평형 I-R방법으로 제조한 백금 전극으로 환원 시간이 60분에서는 반응시작 초기 단계로서 입자군이 커다란 형태를 가지며 그 크기는 0.2~0.3 μm였다. 그러나 환원 시간이 길어짐에 따라 입자군의 크기는 줄어드는 경향을 보였다. 환

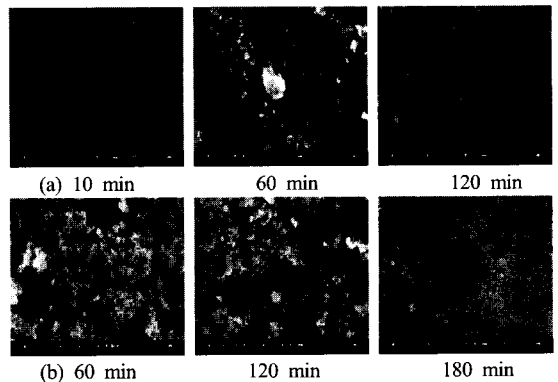


Fig. 2 SEM images of the surface of Pt-SPE electrocatalysts vs. reduction time prepared by the I-R method: (a) equilibrium I-R method, (b) non equilibrium I-R method.

원 시간 120분에서는 0.05~0.1 μm의 작은 크기로 넓고 고르게 분포되어 있었다. 환원 시간이 120분을 넘어 길어질수록 입자군의 크기는 확인할 수 없었으며, 반응이 종결되어 표면 전체가 백금 입자로 덮여져 있음을 확인하였다

Fig. 3(a)는 백금시약 농도 5 mmol/L, 환원시간 60분으로 고정시키고 환원제 농도를 0.3~1.0 mol/L로 변화시키면서 백금 전극 촉매를 평형 I-R방법으로 제조하여 백금 전극의 표면을 SEM으로 분석한 것이다. 환원제 농도 0.3 mol/L에서는 환원제의 투과량과 투과속도가 낮아서 1차 입자가 형성되어 표면의 입자들이 충분히 클 수 있는 시간이 있었고, 환원제 농도가 증가할수록 환원제의 투과량과 투과속도가 증가하여 2차 입자들이 형성되어 입자들 사이의 상호접촉이 원활해졌다. 이는 Dewulf¹³⁾ 등이 보고한 환원제 농도가 증가할수록 백금 입자들 사이의 상호접촉이 활발해진다는 결과와 일치하였다. 또한, 표면 입자 크기는 0.3 mol/L에서는 작았다가 0.8 mol/L에서는 환원제의 투과량과 투과속도가 증가하여 백금 용액 중에서 환원이 일어나서 입자크기가 커졌으나 1.0 mol/L에서는 다시 입자 크기가 작아졌다. 이는 막에 어느 정도 백금이 담지된 후에 백금층이 백금산용액으로의 환원제 투과를 억제하기 때문에 환원제 투과속도가 낮아져서 입자크기가 작아진 것으로 사료된다. 입자군의 크기는 환원제 농도가 0.3 mol/L에서는 약 0.1 μm정도였고, 0.8 mol/L에서는 0.3~0.4 μm였다.

Fig. 3(b)는 백금시약 농도 5 mmol/L, 환원 시간 90분으로 고정시키고 환원제 농도에 따른 비평형 I-R방법으로 제조한 백금 전극의 표면을 SEM을 이용하여 분석한 그림이다. 환원제 농도 0.3~0.8 mol/L인 경우에는 환원제의 투과량과 투과속도가 낮아서 입자군의 크기가 0.03~0.05 μm였으나 1.0 mol/L에서는 환원제의 투과량과 투과속도가 증가하여 환원이 활발해져 입자군의 크기가 0.1 μm로 커진 것을 볼 수 있었다. 환원제 농도가 증가함에 따라 morphology가 변하는 것은 Fedkiw¹⁴⁾ 등이 보고한 담지의 물리적인 구조가 사용된 환원제와

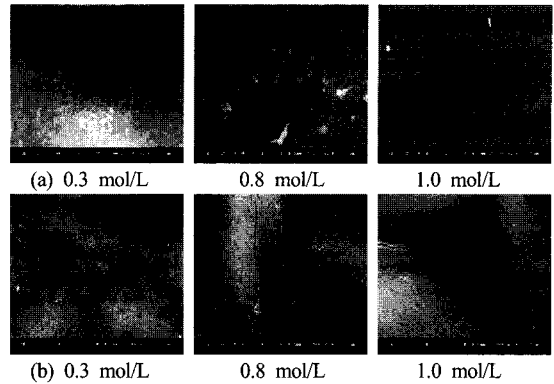
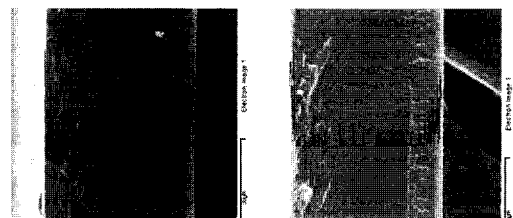


Fig. 3 SEM images of the surface of Pt-SPE electrocatalysts vs. reducing agent concentration prepared by the I-R method: (a) equilibrium I-R method, (b) non equilibrium I-R method

그 농도에 크게 의존한다는 결과와 일치하였다.

평형 I-R방법으로 제조한 전극은 백금시약의 농도가 막 내에서 평형을 이루고 있어 막 내부에서부터 백금 입자가 형성되기 때문에 상대적으로 표면에 백금시약의 농도가 높아 입자가 표면에서 형성되는 비평형 I-R방법에 비교하여 표면에 고르지 못한 분포를 보였다. 비평형 I-R방법으로 제조한 백금 입자군은 약 0.03~0.05 μm 작은 크기였으며, 평형 I-R방법으로 제조한 백금 입자군은 0.2~0.5 μm의 비교적 큰 크기로 부분적으로 분포되어 있음을 확인하였다.

Fig. 4(a)와 Fig. (b)는 EDX분석을 통한 평형 및 비평형 I-R방법으로 제조한 전극의 농도분포 결과이다. 평형 I-R방법으로 제조한 전극은 막 내부에도 백금이 형성되어 높은 농도분포를 보였고



(a) Equilibrium I-R method (b) Non-equilibrium I-R method

Fig. 4 Platinum distribution along the cross section of the Pt-SPE electrocatalysts

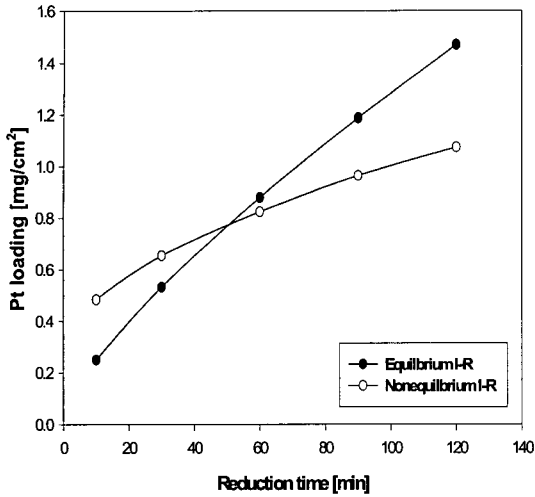


Fig. 5 Variation of Pt loading with respect to reduction time

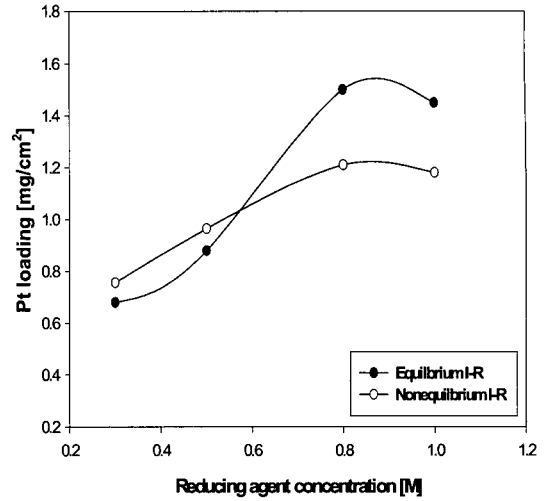


Fig. 6 Variation of Pt loading with respect to reducing agent concentration

비평형 I-R방법으로 제조한 전극은 상대적으로 표면에 백금의 농도가 높게 분포되었다. 이는 평형 및 비평형 I-R방법의 특징이 잘 나타나는 결과이다.

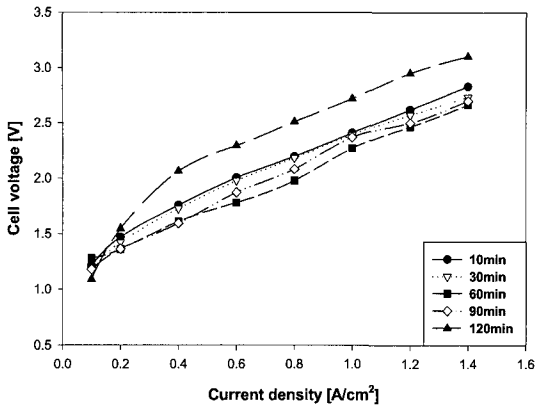
Fig. 5는 백금 시약 농도 5 mmol, 환원제 농도 0.5 mol/L에서 환원시간 변화에 따른 평형 I-R방법과 비평형 I-R방법으로 제조한 전극의 백금 담지량 변화를 나타내었다.

평형 I-R방법으로 제조한 전극은 환원시간이 10, 30분으로 짧은 경우에 담지된 백금의 양은 0.2~0.5 mg/cm²으로 적은 양이 담지되었으나 60분에서의 담지량은 0.879 mg/cm²로 담지된 백금의 양이 상당히 증가함을 볼 수 있었다. 이는 담지 시간이 짧은 경우는 백금들이 서로 원활하게 연결되지 못한 위의 SEM분석 결과와 같이 담지량도 적은 결과를 보였다.

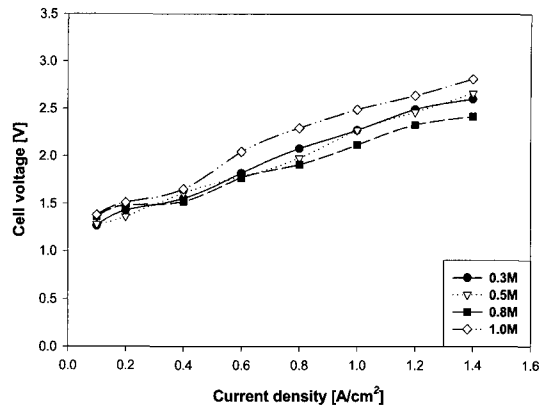
비평형 I-R방법으로 제조한 전극은 담지 시간 (10, 30분)이 짧은 경우에는 백금 시약실의 백금이 환원반응이 끝나지 않은 미반응 상태로 백금이 남아있으므로 담지시간은 60~90분 사이가 적당하며, 이때의 백금 담지량은 0.824 mg/cm²였다. 평형 I-R방법으로 제조한 전극의 백금 담지량이 환원시간 60분 이상에서는 비평형 I-R방법으로 제조한 전극보다 다소 높음을 확인하였다.

Fig. 6은 환원제 농도 변화에 따른 Pt의 담지특

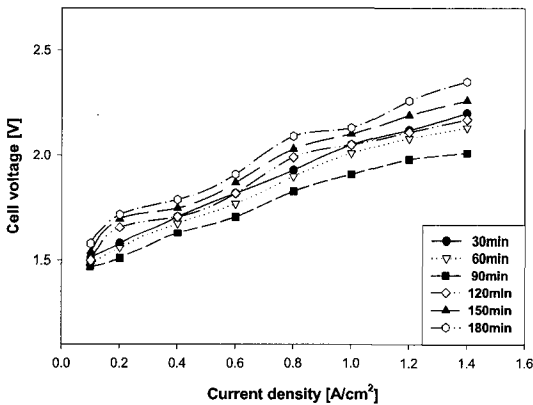
성을 알아보기 위하여, 백금 시약 농도 5 mmol/L와 환원시간을 고정시키고 환원제를 0.3~1.0 mol/L로 변화시키면서 백금을 함침시켰다. 평형 I-R방법은 환원시간을 60분으로 고정하였으며, 이때 제조한 전극의 백금 담지량은 0.68~1.5 mg/cm²였다. 비평형 I-R방법은 환원시간을 90분으로 고정하였으며, 전극의 백금 담지량은 0.756~1.21 mg/cm²였다. 평형 I-R방법으로 제조한 전극은 환원제의 농도가 높아질수록 백금 담지량이 증가하였지만, 0.8 mol/L 이상에서는 막 내부에 형성된 백금 입자가 증가하게 되어 환원제의 침투가 어려워지기 때문에 더 이상의 환원은 일어나지 않고, 환원제의 투과를 저하시켜 백금 담지량이 감소하는 결과를 보였다. 비평형 I-R방법으로 제조된 전극에서는 환원제의 농도가 낮을 때에는 환원제의 투과량이 적고 투과속도도 낮아서 백금 담지량이 적었지만 환원제의 농도가 증가함에 따라 투과량과 투과 속도도 증가하여 백금 담지량이 증가함을 보였다. 그러나 0.8 mol/L 이상에서는 평형 I-R방법과 같이 환원제의 투과량과 투과속도가 매우 증가하여 막 내부에서부터 백금 입자를 형성하게 되어 표면에서의 반응이 상대적으로 저하되어 담지량이 감소하는 결과를 보였다. 환원제 0.8 mol/L로 제조된



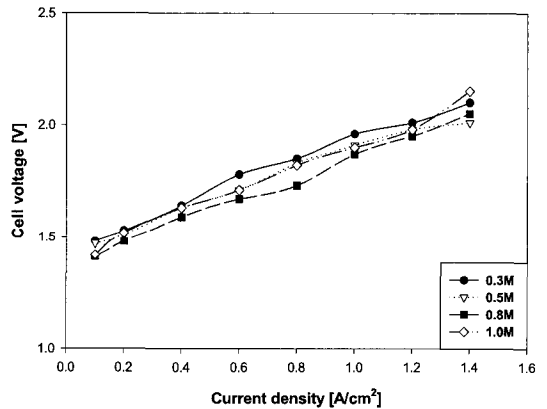
(a) Equilibrium I-R method



(a) Equilibrium I-R method



(b) Non-equilibrium I-R method



(b) Non-equilibrium I-R method

Fig. 7 Cell voltage-current density relation with reduction time (80°C, Pt solution; 5 mmol/L, NaBH₄; 0.8 mol/L)

Fig. 8 Cell voltage-current density relation with reducing agent concentration (80°C, Pt solution; 5 mmol/L, reduction time; (a) 60 min, (b) 90 min)

전극에서 비평형 I-R방법보다는 평형 I-R방법이 백금 담지량이 많은 결과를 보였고, 이는 Liu 등의 결과와 일치함을 확인하였다¹⁵⁾.

Fig. 7은 환원제 농도와 백금시약의 농도를 각각 5 mmol/L과 0.8 mol/L로 고정하고 환원시간을 변화시켜 전류밀도에 따른 조건압의 변화를 80°C에서 실험한 결과이다. 환원시간이 길어짐에 따라 조건압이 감소하였으나 90분 이상에서는 증가하였다. 환원시간이 10분에서 30분까지는 전극촉매의 형성이 불완전하여 조건압이 높게 나타난 것으로 생각된다. 일반적으로 낮은 전류밀도에서는 조건압의 증가폭이 컸지만 전류밀도가 증가함에 따라

조건압은 안전한 값을 가짐을 볼 수 있었다. 이 결과는 전류밀도가 크면 물 전기분해 속도가 빨라져 생성되는 수소의 양이 증가하게 되므로 가능한 높은 전류밀도에서 물 전기분해 반응을 하는 것이 유리하다는 것을 보여주는 것이다. 평형 I-R방법에서 제조한 전극은 환원시간 60분에서 전류밀도 1 A/cm², 80°C에서 2.572 V였으며, 비평형 I-R방법으로 제조된 전극은 환원시간 90분에서 전류밀도 1 A/cm², 80°C에서 2.42 V를 보였다. 그러나 환원 시간이 증가하면 조건압이 떨어지는데 그 이유는 불완전하게 담지되었던 백금이 물 전기분해가

일어나는 동안 일부가 떨어져 전류분포를 불안정하게 만들어 상승을 일으킨 것으로 사료된다. 이상의 결과로부터 평형 I-R방법은 60분, 비평형 I-R방법은 90분이 최적의 환원 시간임을 보였다.

Fig. 8은 백금 시약 농도 5 mmol과 환원시간을 평형 I-R과 비평형 I-R방법 각각 60, 90분으로 고정하고 환원제 농도를 0.3~1.0 mol/L로 변화시켜 제조한 Pt-SPE 전극 촉매를 80 °C에서 전류밀도에 따른 조전압 변화를 실험한 결과이다.

환원제 농도가 0.8 mol/L의 경우 백금입자의 형성이 원활하게 되어 균일한 백금 분포를 통해 전류 밀도에 따른 조전압이 낮은 값을 나타내었다.

상대적으로 낮은 환원제 농도 0.3과 0.5 mol/L의 경우는 두 방법 모두 위의 SEM분석 및 담지량의 결과와 같이 환원제 농도가 낮아 확산속도가 떨어지기 때문에 백금입자의 형성이 불균일하게 되어 백금입자의 접촉이 상호 원활하지 못하게 되어 물을 분해할 수 있는 충분한 촉매의 양을 담지하지 못하였으므로, 전류 밀도에 대한 조전압이 높게 나타났다. 또한 높은 환원제 농도 1.0 mol/L에서는 백금 담지량은 많았지만 불완전하게 담지되었기 때문에 전기분해가 일어나는 동안 불완전하게 담지되었던 입자가 전류분포를 불안정하게 하는 요인으로 조전압이 상승되는 결과를 보였다.

Pt-SPE 전극촉매는 환원제 0.8 mol/L에서 가장 낮은 조전압을 나타내었으며 평형 I-R방법으로 환원시간 60분에서 제조한 전극이 전류밀도 1 A/cm², 80°C에서 2.42 V였으며, 비평형 I-R방법으로 환원시간 90분에서 제조된 전극은 2.17 V을 보였다. 여기서 평형 I-R방법으로 제조된 전극보다는 비평형 I-R방법으로 제조한 전극의 조전압 특성이 높았는데 이는 막 내부에 백금이 담지되는 평형 I-R방법보다는 상대적으로 막 표면에 백금 입자들이 고르게 담지된 비평형 I-R방법이 촉매활성도가 우수하였기 때문이다.

4. 결 론

고체 고분자 전해질로서 Nafion 117 막을 이용

하여 물 전기분해를 위한 백금 전극을 평형 I-R방법과 비평형 I-R법으로 제조하여 환원 시간과 환원제 농도를 달리하여 형태학적 분석과 전기 화학적 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 형태학적 분석 결과, 평형 I-R방법은 막 내부에서부터 백금 입자를 형성하여 막 내부에 백금 입자들이 서로 밀집되어 있어 상대적으로 표면에는 고르게 형성되지 못하였지만 비평형 I-R방법은 막 표면에 백금 입자들이 고르게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- 2) 백금의 담지량은 환원 시간이 길어질수록 비례적으로 증가하였고, 환원제 농도가 커질수록 증가하다가 일정 농도(NaBH₄=0.8 mol/L)에 이르면, 더 이상 증가하지 않고 오히려 감소하는 경향을 보였다.
- 3) 평형 I-R방법은 환원제 농도 0.8 mol/L, 환원시간 60분일 때 담지량 1.50 mg/cm²이었고 셀조전압은 1 A/cm²에서 2.42 V이었으며, 비평형 I-R방법은 환원제 농도 0.8 mol/L, 환원시간 90분일 때 담지량 1.21 mg/cm²이었고 셀조전압은 1 A/cm²에서 2.17 V로 수전해 셀에 적합한 촉매 접합법은 비평형 I-R방법이 우수함을 확인하였다.

후 기

본 연구는 과학기술부 21C 프론티어 “고효율 수소 제조 · 이용 · 저장 연구 개발사업”의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteriger, “Handbook of Fuel Cells; Fundamentals Tehnology and Applications”, Vol. 2, John Wiley & Sons, Ltd: West Sussex, 2003.
- 2) A. B. Goldberg, L. I. Kheifets, A. G. Vaganov, S. G. Ogryz'ko-Zhukovxkay and A. V. Shabalin,

- “A hydrodynamic model for water decomposition in electrolyzers with a solid polymer electrolyte”, *J. Appl. Electrochem*, Vol. 22, No. 12, 1992, pp. 1147-1154.
- 3) S. P. Jean and A. A. Wragg, “Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells; Part I. Experimental”, *Electrochimica Acta.*, Vol. 38, No. 10, 1993, pp. 1381-1390.
- 4) P. Millet, T. Alleau and R. Durand, “Characterization of membrane electrode assemblies for solid polymer electrolyte water electrolysis”, *J. Applied Electrochem.*, Vol. 23, 1993, pp. 322-331.
- 5) K. A. Akiko, N. Hiroshi, F. Keikichi and K. Hideaki, “Metal electrodes bonded on solid polymer electrolyte membranes (SPE); The behaviour of platinum bonded on SPE for hydrogen and oxygen electrode processes”, *Electrochimica Acta.*, Vol. 28, No. 6, 1993, pp. 777-780.
- 6) B. Sørensen, “Hydrogen and Fuel Cells, Emerging Technologies and Applications”, Elsevier Academic Press, California, 2005.
- 7) J. Larminie, and A. Dicks, “Fuel cell system explained”, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 2000.
- 8) P. Millet and M. Pineri, “New solid polymer electrolyte composites for water electrolysis”, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 19, 1989, pp. 162-166.
- 9) H. Takenaka, E. Torikai, Y. Kawami and N. Wakabayashi, “Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 7, No. 5, 1982, pp. 397-403.
- 10) T. Sakai, Y. Kawami, H. Takenaka and E. Torikai, “Effects of Surface Roughening of Nafion on Electrode Plating, Mechanical Strength, and Cell Performances for SPE Water Electrolysis”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No. 12, 1990, pp. 3777-3783.
- 11) N. Rajalakshmi, H. Ryu and K. S. Dhathathreyan, “Platinum catalysed membranes for proton exchange membrane fuel cells-higher performance”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 102, 2004, pp. 241-247.
- 12) H. S. Twu, T. R. Ling, T. C. Chou and M. C. Yang, “Ultrasonic irradiation effect in the impregnation - reduction process of preparing Pt/Nafion® NH_4^+ sensor”, *Ultrason. Sonochem.*, Vol. 8, No. 1, 2001, pp. 41-47.
- 13) D. W. DeWulf and A. J. Bard, “Application of Nafion/Platinum Electrodes(Solid Polymer Electrolyte Structures) to Voltammetric Investigations of Highly Resistive Solutions”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 135, No. 8, 1988, pp. 1977-1985.
- 14) P. S. Fedkiw and W. H. Her, “An Impregnation-Reduction Method to Prepare Electrodes on Nafion SPE”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, No. 3, 1989, pp. 899-900.
- 15) R. Liu, W. H. Her and P. S. Fedkiw, “In Situ Electrode Formation on a Nafion Membrane by Chemical Platinization”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, No. 1, 1992, pp. 15-23.