한국수소 및 신에너지학회 논문집(2007.12), 제18권 제4호
Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2007.12), Vol. 18, No. 4, pp. 391~398

수전해용 공유가교 SPEEK 고분자 전해질 막의 전기 화학적 및 기계적 특성

김경언*, 장인영*, 권오환*, 황용구*, 문상봉, 강안수*†**
*명지대학교 화학공학과 대학원, **(주)엘켐텍

Electrochemical and Mechanical Characteristics of Covalently Cross-Linked SPEEK Polymer Electrolyte Membrane for Water Electrolysis

Kyung-Eon Kim*, In-Young Jang*, Oh-Hwan Kweon*, Yong-Koo Hwang*, Sang-Bong Moon, An-Soo Kang*†**
**Department of Chemical Engineering, Myongji University, San 38-2 Nam-dong Cheoin-gu Yongin-si Gyeonggi-do 449-728, Korea*
***Elchem Tech Co., Ltd., New T Castle 1001 Gasan-dong 429-1 Geumchun-gu Seoul 153-803, Korea*

ABSTRACT

The covalently cross-linked sulfonated polyetheretherketone (CL-SPEEK) membrane was prepared by four-step synthesis of sulfonation-sulfochlorination, partial reduction, lithiation, and cross-linking, and its electrochemical and mechanical properties were investigated for water electrolysis application. The prepared ion exchange membranes showed good electrochemical and mechanical properties; proton conductivity of 0.116 S/cm at 80℃, water uptake of 44.6%, ion exchange capacity of 1.75 meq/g-dry-memb., tensile strength of 64.25 MPa and elongation of 61.11%.

The membrane electrode assembly (MEA) with homemade membranes were prepared by non-equilibrium impregnation-reduction (I-R) method. Especially, the electrochemical surface area (ESA) and roughness factor of CL-SPEEK electrolyte by cyclic voltammetry method were 23.46 m^2/g and 307.3 cm^2-Pt/cm^2, respectively. The prepared MEA was used in the unit cell of water electrolysis and the cell voltage was 1.81 V at 1 A/cm^2 and 80℃, with platinum loadings of 1.31 mg/cm^2.

KEY WORDS : SPEEK(술폰화 폴리에테르에테르 케톤), PEMEC(고분자 전해질 막 수전해셀), swelling(팽윤현상), covalent cross-linking(공유가교), proton conductivity(이온전도도), tensile strength-elongation(인장강도-연신율)

1. 서 론

†Corresponding author : askang@mju.ac.kr

고체 고분자 전해질을 이용한 물의 전기분해는 에너지 효율이 90% 정도로 높기 때문에 수소 제조 기술로 주목을 받고 있다[1]. 현재 고체 고분자 전해질 막으로는 과불소계 막인 Dupont사의 Nafion® 막이 주로 상용화 되어 있으나 제조 공정이 복잡하고, 가격이 너무 비싸며, 80℃ 이상의 고온에서 이온 전도도 등의 성능이 떨어지는 단점이 있다. 이를 보완하고 높은 전류밀도에서도 우수한 성능의 고체 고분자 막을 개발할 필요가 있다[2].

따라서 본 연구에서는 내열성, 내피로성, 내흡습성 및 내화학성 등이 우수한 PEEK를 이용하여 높은 술폰화에 의해 이온전도도 등의 전기화학적 특성을 향상시키고, 부분환원 및 부분적인 리튬화를 통한 1,4-diiodobutane에 의해 공유 가교 결합하여 전기 화학적 및 기계적 특성이 향상 된 막을 제조한다. 제조된 막의 이온전도도, 이온 교환 용량, 함수율, 내구성 및 인장강도 등 물리적, 기계적, 전기화학적 특성을 검토하고자 한다.

2. 실 험

2.1 공유 가교 결합된 SPEEK막의 제조

2.1.1 SPEEK의 제조

20 g의 polyether ether ketone(PEEK, Victrex 450G, Mn=100,000)을 12시간 동안 100℃에서 건조하여 수분을 완전히 제거한 후, sulfuric acid (H_2SO_4) 400 ml와 함께 4구 플라스크에 넣고 상온에서 교반하였으며, 산화방지를 위해 질소 분위기를 유지시키며 일정한 교반 속도로 120시간 동안 교반하였다. 제조된 고분자를 얼음물에 침전시킨 후 12시간 동안 증류수에 재 침전한다. 침전된 고분자를 pH 7~8이 될 때 까지 증류수로 여러 번 반복 세척한 후, 90℃에서 증류수에 용해시키고 100℃의 진공건조기에서 24시간 동안 완전 건조하여 술폰화도 90% 이상의 술폰화된 SPEEK를 제조하였다.

2.1.2 PEEK-SO_2Cl의 제조

제조된 SPEEK에 설핀기를 도입하기 위하여 thionylchloride(SO_2Cl, 90%, Samchun) 200 ml에 12 g을 녹인 후, N,N-dimethylforamide ($HCON(CH_3)_2$, 99.8%, Junsei) 3 ml 첨가함과 동시에 60℃에서 3시간 동안 교반해주었으며, 90%에 $SOCl_2$ 제거하기 위하여 85℃에서 45~50분 동안 증류시켜준다. 증류가 끝난 고분자에 tetrahydrofuran (THF) 20 ml를 넣어 희석 시켜주었으며, 희석된 용액을 메탄올 등의 알코올류에 침전시킨 후, 생성되어진 고분자를 여러 번 세척하였으며, 이 고분자를 다시 120 ml THF에 녹여준 후, 다시 알코올류에 침전시키고 여러 번 세척해 준 후 진공건조기에서 25℃에서 24시간 동안 완전 건조하여 PEEK-SO_2Cl를 제조하였다.

2.1.3 PEEK-SO_2Cl-SO_2Li의 제조

제조된 PEEK-SO_2Cl에 0.5~2 M의 sodium sulfite(Na_2SO_3, Aldrich, 98%)용액에 8 g을 3구 플라스크에 넣고 70℃에서 24시간 동안 교반하여서 설핀기를 부분적으로 환원하여 고분자내에 SO_2Na기를 도입시켰다. 리튬화 정도에 따른 막의 특성을 알아보기 위하여 교반이 끝난 후 생성되어진 흰색 부유물을 분리하여 5~10 wt%의 lithium chloride (LiCl, 98%, Junsei)용액에 1시간 동안 교반하여 SO_2Na기를 SO_2Li기로 치환하였다. 증류수에 여러 번 반복 세척 후, 진공건조기에서 40℃에서 24시간 동안 완전 건조하여 부분 환원된 PEEK-SO_2Cl-SO_2Li를 제조하였다.

2.1.4 Membrane의 제조

제조된 고분자 3 g을 n-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)용매에 용해 후 가교제 1,4-diiodobutane (99%, Lancaster)를 0.005~0.1 ml 첨가하여 30~60분 동안 강하게 교반을 하여 casting 용액을 제조하였다. 제조된 casting 용액을 coating machine (Sin-il Eng.)으로 casting 하여 상온에서 12시간 건조 후 60℃에서 4시간 건조하고, 120℃에서 12시간 건조하여 막을 제조하였다. 제조된 막은 10%

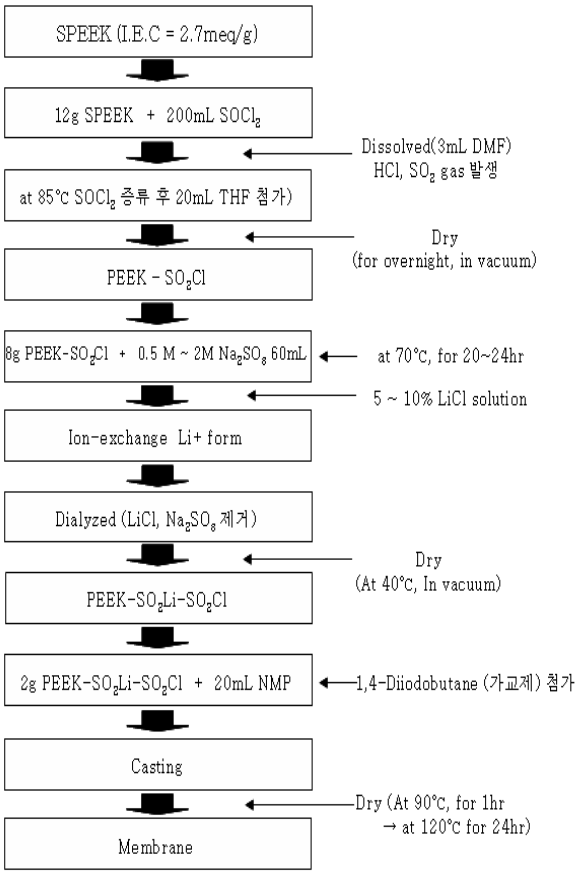

Fig. 1 Schematic preparation procedure of covalently cross-linked SPEEK membranes

H_2SO_4용액에 24시간 담가 설핀기를 술폰기로 치환하여 고체 고분자 막을 제조하였고, 전체적인 제조 공정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 고체 고분자전해질 막의 특성

각 단계별로 도입된 작용기의 존재를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석기(BOMEM, MB104)를 사용하여 분석하였다. 또한 막의 열적 안정성을 확인하기 위하여 열질량 분석기(TS 2950, TA Instruments)를 이용하였고, 건조 막과 습윤 막의 인장강도를 알아보기 위해서 25℃의 상온에서 tensile strength machine(LR 5K, Lloyd)을 이용하여 ASTM D 882에 의해 막의 연신율과 인장강도를 측정하였다. Impedance 측정기(solartron 1260 analyzer)를 사용하여 막의 면적 저항 및 이온전도도[3]를 측정하였고, 막의 이온교환용량은 산-염기

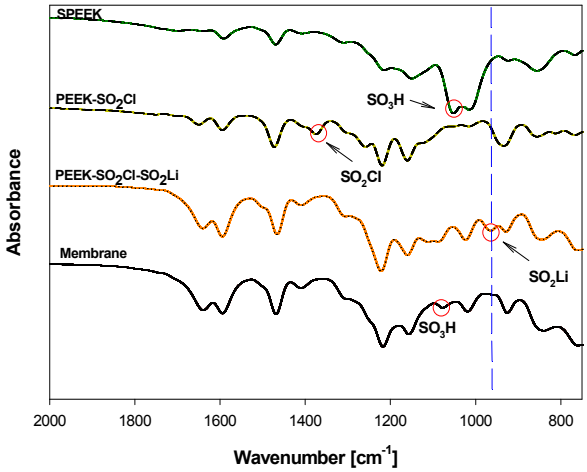

Fig. 2 FT-IR spectra of covalently cross-linked SPEEK membranes

적정 법으로 측정하였다. 함수율은 습윤 상태의 막과 건조 후 막의 무게를 측정하여 함수율을 계산하였다[4]. 막의 산화 안정성에 대한 내구성 특성을 알아보기 위하여 일반적으로 막에서 이용되고 있는 Fenton 시약(2 ppm $FeSO_4$, 3% H_2O_2)을 이용하여 최종분해 시간을 측정하였다.

2.3 막전극 접합체(MEA) 제조 및 수전해셀 성능

막전극 접합법으로는 수전해에 적합한 함침-환

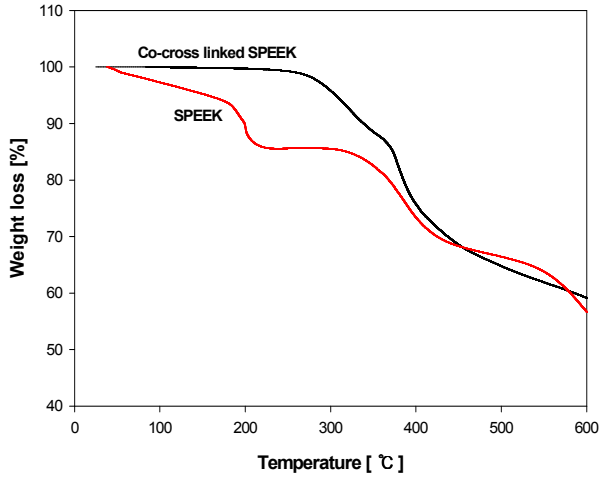

Fig. 3 TGA thermodiagram of covalently cross-linked SPEEK membranes

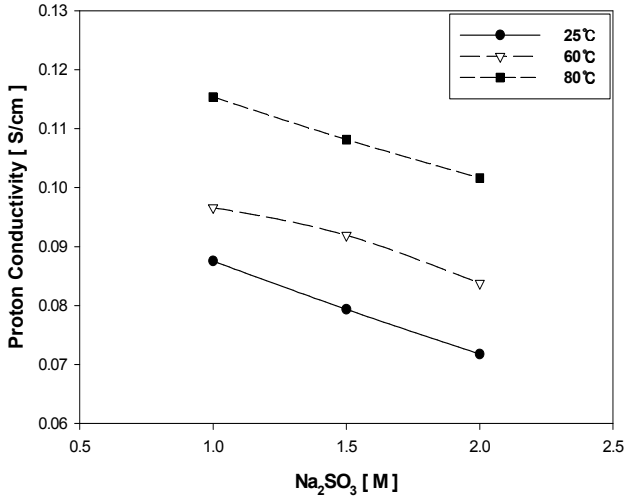

Fig. 4 Proton conductivity of covalently cross-linked SPEEK membranes at various temperatures in accordance with Na_2SO_3 concentrations

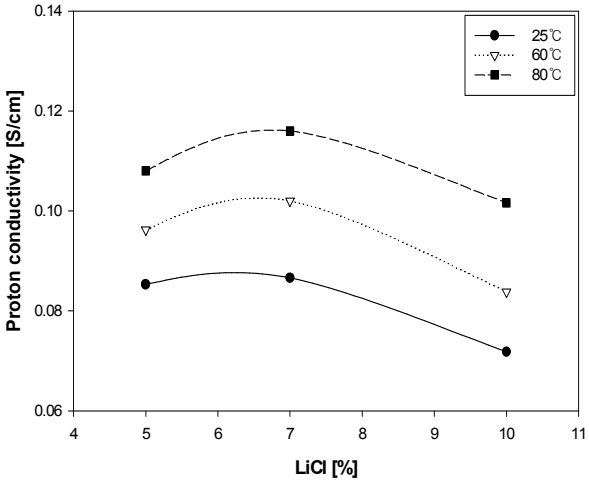

Fig. 5 Proton conductivity of covalently cross-linked SPEEK membranes at various temperatures in accordance with LiCl contents

원법(impregnation-reduction method)을 이용하여 백금 촉매를 함침시켰고[5], 제조된 고체고분자 전해질 막과 상용막인 Nafion 117을 이용하여 특성을 비교하였다. 백금 시약은 백금 양이온 화합물인 tetraammineplatinum chloride hydrate ($Pt(NH_3)_4Cl_2$, Aldrich, 98%)를 사용하였고, 환원제로는 sodium borohydride($NaBH_4$, Aldrich, 98%)를 사용하였다. 전처리를 통해 불순물을 제거한막을 5mM의 $Pt(NH_3)_4Cl_2$ 수용액에 1시간 담근 후 백금 시약을 제거하고, pH 13으로 조정된 환원제 $NaBH_4$를 사용하여 0.8 M의 농도로 90분 동안 환원하였다[6]. 환원이 끝난 막은 황산에 담가 H^+형으로 변환 후 건조하여 질량을 측정하여 담지량을 조사하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 이용하여 Pt의 전기화학적 활성표면적(electrochemical active surface area, ECA)을 측정하였고, 제조된 전극은 수전해 셀에 적용하여 물 전기분해 시의 조전압과 전류밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

고체 고분자 막에 도입된 치환기를 확인하기 위해서 FT-IR을 이용하여 공유 가교 결합된 PEEK의 각 단계의 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 네 단계를 통해 제조되는 공유가교막 중 첫 번째 단계인 술폰화는 1080 cm^{-1} 부근의 SO_3 대칭 신축진동을 통해 PEEK고분자에 술폰기가 도입됨을 확인하였다. 두 번째 단계로 설핀기가 치환된 PEEK-SO_2Cl은 1385~1360 cm^{-1} 부근의 SO_2 비대칭 신축진동이 확인되어 설핀기가 도입되었음을 확인하였다[7]. 부분환원 이후 리튬화 하는 세 번째 단계의 -SO_2Li 도입 여부는 980~960 cm^{-1} 부근의 S=O대칭 신축진동을 통해 확인하였다[8]. 마지막 단계인 가교제 1,4-diiodobutane과 리튬과의 공유가교는 980~960 cm^{-1} 부근의 피크가 가교를 통해 사라지게 됨으로 공유가교 되었음을 확인 할 수 있었다.

열적 안정성 특성을 측정하기 위한 TGA 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 단순히 술폰화 시킨 PEEK막은 200℃ 부근에서 술폰산기의 분해에 의한 첫 번째 질량감소를 보였다[9]. 그러나 공유가교 결합한 SPEEK막은 술폰산기의 일부가 설핀화 및 리튬화를 통하여 가교제와 공유 결합하여 -SO_2-CH_2-를 형성하게 되어 300℃ 부근에서 첫 번째 질량감소가 발생하여 열적 특성이 향상되는 결과를 보였다.

PEEK의 고분자 backbone의 분해에 의한 두 번째 질량 감소는 400℃부근에서 발생하였으며, 수

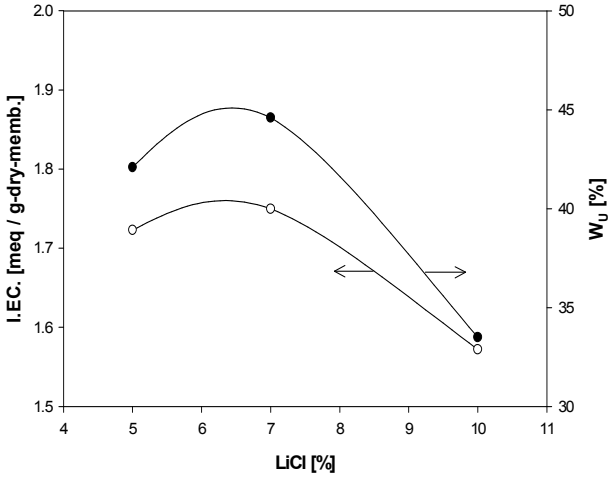

Fig. 6 Ion exchange capacity and water content of covalently cross-linked SPEEK membranes in accordance with LiCl contents

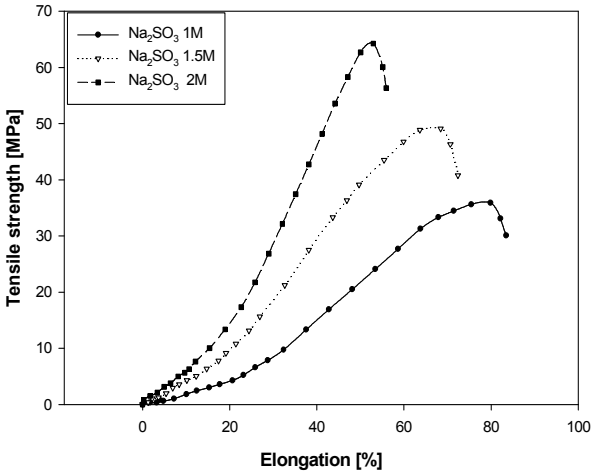

Fig. 7 Tensile strength-elongation curves of covalently cross-linked SPEEK membrane in accordance with Na_2SO_3 concentrations

전해용 고분자 전해질 막으로서 안정한 열적 특성을 나타내었다.

부분환원도에 따른 특성을 알아보기 위하여 Na_2SO_3 용액을 각각 1, 1.5 및 2 M로 변화를 주어 실험한 막들의 이온전도도를 Fig. 4에 나타내었다. Na_2SO_3용액을 1 M 첨가하여 제조한 막은 이온전도도가 상온과 80℃에서 0.088 및 0.12 S/cm로 가장 높게 나타났다. Na_2SO_3의 함량이 줄어들수록 이온전도도는 증가하는 경향을 보였는데 이는 $-SO_2Cl$ 작용기가 $-SO_2Li$로 상대적으로 적게 치환되어 가교에 참여하는 리튬의 비율이 낮아졌기 때문에 전기전도도등 전기화학적 특성은 향상되었다. 그러나 낮은 가교 비율 때문에 고온에서의 swelling 특성이 낮아져 막의 내구성을 고려하면, 2 M의 Na_2SO_3 용액으로 부분환원 시킨 막이 적합하였다.

이에 상대적으로 기계적 특성이 우수한 2 M의 Na_2SO_3 용액으로 부분 환원시킨 막의 최적의 리튬화도에 따른 특성을 알아보기 위하여 LiCl 용액을 각각 5, 7 및 10 wt%로 변화를 주어 제조한 막들의 각 온도별 이온전도도를 Fig. 5에 나타내었다. 리튬화제 LiCl을 7 wt% 첨가하여 제조한 막은 이온전도도가 상온과 80℃에서 0.087 및 0.116 S/cm로 가장 높게 나타났다. 이와 같은 현상은 polyimide에 amine을 가교제로 사용한 Miyatake 등[10]의 연구결과에서도 확인할 수 있었으며, proton(또는 hydronium ion)이 가교에 의하여 친수성 channel이 더욱 접근되어 proton(또는 hydronium ion)이 더욱 효율적으로 이주(migration)하기 때문이라고 밝혔다. LiCl의 함량을 10 wt% 이상 첨가하면 이온전도도는 줄어드는 경향을 보였는데, 이는 $-SO_2Cl$ 작용기가 $-SO_2Li$로 상대적으로 많이 치환되어 가교에 참여하는 리튬의 비율

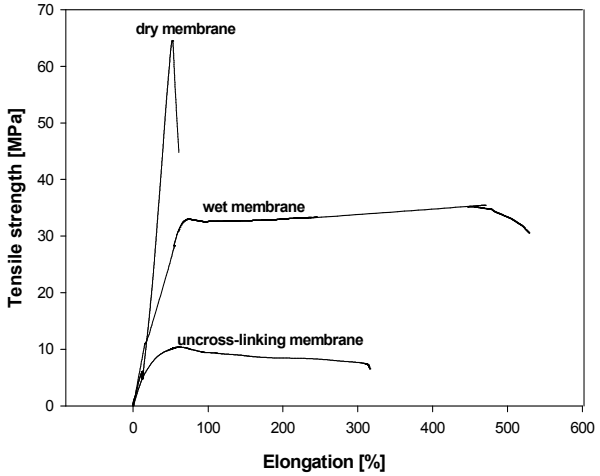

Fig. 8 Tensile strength-elongation curves of covalently cross-linked SPEEK membrane in accordance with 2M Na_2SO_3 concentrations of dry and wet and uncross-linked membranes

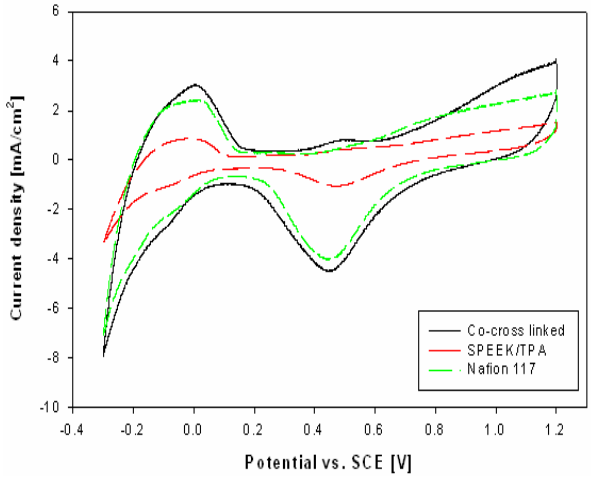

Fig. 9 Cyclic voltammograms of Pt/PEM electrocatalysts prepared by nonequilibrium I-R method; geometrical area : 1.0 cm^2, scan rate : 10 mV/s

이 높았기 때문에 전기화학적 특성은 감소하였다.

Fig. 6은 2 M의 Na_2SO_3 용액으로 부분환원 시켰을 때 LiCl의 함량에 따른 이온교환용량 및 함수율의 그래프이며, 각각 1.75 meq/g-dry-memb. 및 44.6%이었다. 이온전도도 결과와 같이 LiCl 7 wt% 이하에서는 높은 이온교환용량과 함수율을 보였으며, LiCl 10 wt% 첨가한 막에서는 상대적으로 낮은 결과를 보였다. 단순히 술폰화한 SPEEK 막은 40% 이상의 함수율을 지니면 팽윤현상이 발생하였지만 공유가교 결합한 SPEEK막은 고분자

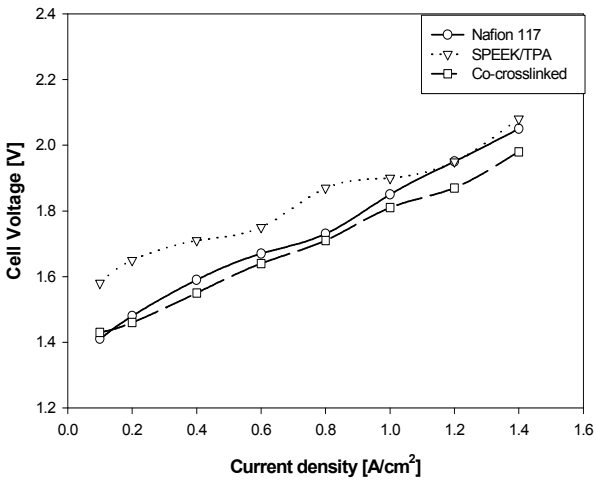

Fig. 10 Comparison of the cell performance using Nafion 117 and covalently cross-linked SPEEK at 80℃

매트릭스가 강화되어 40% 이상의 함수율에서도 팽윤현상이 발생하지 않았다. 따라서 공유가교 결합을 통해 기계적 특성이 향상되었으며 많은 수분과 이온 교환기를 함유하고 있어서 높은 이온전도도 특성을 보였다[11]. 일반적으로 술폰화한 탄화수소계 고분자 막은 이온교환용량과 함수율이 높으면 전기화학특성은 향상되지만 고온에서 쉽게 가수분해 되는 특징을 보인다.

그러나 본 연구에서 공유가교 결합한 고분자막은 공유 가교결합을 통해 고분자 매트릭스의 기계적 특성이 향상되어 고온에서 완전히 가수분해 되지 않았으며, 함수율을 높게 유지할 수 있어 이온전도도가 향상되는 결과를 보였다.

Fig. 7과 Fig. 8은 Na_2SO_3 함량에 따른 공유가교 결합된 막 및 Na_2SO_3 2 M, LiCl 7 wt%로 제조된 막의 건조, 습윤 상태에서의 연신율과 인장강도를 나타낸 그래프이다. 인장강도와 연신율 실험은 상온과 50±5% 상대습도에서 측정하였다.

Na_2SO_3 함량이 2M로 제조된 막의 인장강도는

Table 1 The physical and electrochemical properties of SPEEK membrane and covalently cross-linked SPEEK(CL-SPEEK} membranes in accordance with 2 M Na_2SO_3 concentration and 7 wt% LiCl content

Property		SPEEK	CL-SPEEK
Thickness [㎛]		169	170
Conductivity [S/cm]	25℃	0.027	0.087
	80℃	swelling	0.116
I.E.C. [meq/g-dry-memb.]		1.71	1.75
Water uptake [%]		42.31	44.6
Tensile strength [MPa]		10.42	64.25
Elongation [%]		316.2	61.1
Oxidative stability (h:min)		6:32	29:41
Thickness change [%]		13	13
Linear expansion [%]		14	15

64.25 MPa을 나타내었다. Na_2SO_3 함량이 증가할수록 연신율은 감소하였으나 인장강도는 점차 증가하였다. 이는 공유가교결합도가 증가하여 고분자 매트릭스가 연성에서 취성의 형태로 변하였기 때문이다. Na_2SO_3 2M과 LiCl 7 wt% 첨가하여 제조한 건조 및 습윤막의 인장강도는 각각 64.25 및 35.26 MPa이었고 건조한 Nafion 117막의 인장강도 43 MPa보다 높은 값으로 공유가교 결합을 통하여 기계적 특성이 향상되는 결과를 보였다.

습윤 상태에서는 취성은 감소하고 연성이 증가하여 인장강도는 저하되지만 연신율이 증가되어 유연한 막이 되었고, 물의 전기분해는 습윤 상태에서 작동하므로 수전해 셀에 적합한 기계적 특성을 나타내었다. 그 외 막 두께, 전도도, 함수율, 산화안정성, 두께 및 선형 변화율 등을 Table 1에 나타내었으며, 순수한 SPEEK 막보다 공유가교 결합한 SPEEKK 막에서 그 특성이 크게 향상되었다.

Fig. 9는 비평형 I-R 방법으로 제조한 공유가교 결합한 고분자 전해질 막과 Nafion 117의 Pt/PEM MEA의 CV를 나타내었다. 공유가교 결합한 SPEEK 막으로 제조한 MEA가 64.54 mC/cm^{2}으로 높은 전기량을 보였으며, 전류량이 증가한다는 것은 같은 시간동안 반응을 시킨 경우에 흐른 전류량이 크고 이는 전극의 반응속도가 빨라 우수한 전극을 의미한다. 수소 흡착/탈착 과정에서 흐른 전하의 총 몰 수는 Pt 표면에서 수소의 단분자층 흡착에 필요한 전류의 양인 비례상수 210 μC/cm^{2}를 이용하여 전기화학적 활성표면적 ECA(m^2-Pt/g-Pt)을 계산할 수 있다. 공유가교 결합한 SPEEK 막으로 제조한 MEA의 활성 표면적은 23.46 m^2/g으로 Nafion 117막으로 제조한 MEA의 활성 표면적 22.48 m^2/g보다 우수한 특성을 보였다. Liu 등[12]에 의하면 훌륭한 Pt/PEM 복합체의 조건은 낮은 전기 저항을 갖기 위한 내부 입자간의 접촉성이 좋고, 다공성의 구조를 가지며, 높은 활성비표면적을 갖는 전극과 막 사이의 양호한 접촉성 그리고 막 표면에 인접한 곳에서의 금속의 침적 등이라고 보고하였다.

Fig. 10은 함침-환원법으로 제조한 전극을 수전해 셀에 적용한 전류-전압 그래프이다. 백금시약 농도 및 함침 시간은 각각 5 mM과 1시간이고, 환원제 농도 및 환원 시간은 각각 0.8 M과 90분이었을 때 Nafion 117과 공유 가교 결합된 SPEEK막의 백금 담지량은 1.21 및 1.31 mg/cm^{2}이었으며, 1 A/cm^{2}에서의 물 전기분해 전압은 각각 1.85와 1.81 V로서 공유 가교 결합된 막은 수전해용 고체 고분자 전해질 막으로서의 사용 가능성을 확인하였다.

4. 결 론

SPEEK를 이용하여 공유가교 결합한 고체 고분자 전해질 막을 제조하였으며, LiCl의 양에 따른 실험결과 7 wt%를 첨가한 막이 가장 우수하였다.

LiCl 7 wt% 막에 이온전도도는 상온과 80℃에서 0.087 및 0.116 S/cm이고, 이온교환용량 및 함수율은 각각 1.75 meq/g-dry-memb. 및 44.6%를 나타내었으며, 건조 및 습윤막의 인장강도는 각각 64.25 및 35.26 MPa로 수전해 셀에 적합한 기계적 특성을 보였다. 제조된 막을 비평형 함침-환원법으로 전극을 제조하여 수전해 셀에 적용한 결과 공유 가교 결합한 PEEK막의 백금 담지량은 1.31 mg/cm^{2}이었으며 80℃, 1 A/cm^{2}에서의 물 전기분해 전압은 1.81 V로 Nafion 117막의 1.85 V 보다 우수하여 수전해용 고체 고분자 전해질 막으로서의 사용 가능성을 확인 하였다.

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) 新エネルギー産業技術綜合開發機構, “水素利用國際クリーンエネルギー システム技術(WE-NET) subtask4, 水素製造技術の開發”, NEDO-WE-NET 954 成果報告書, 1995,

www.nedo.go.jp.

2) J. M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa and N. Ogata, "Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells", Solid state Ionics, Vol. 147, 2002, p. 189.
3) C. Arnold and R. A. Assink, "Structure-Property Relationships of Anionic Exchange Membranes for Fe/Cr Redox Storage Batteries", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 29, 1984, p. 2317.
4) G. J. Hwang and H. Ohya "Preparation of anion-exchange membrane based on block copolymers Part 1. Amination of the chloromethylated copolymers", J. Membr. Sci. Vol. 140, 1998, pp. 195-203.
5) N. Fujiwara, K. Yasuda, T. Ioroi, Z. Siroma and Y. Miyazaki, "Preparation of platinum-ruthenium onto solid polymer electrolyte membrane and the application to a DMFC anode", Electrochimica Acta, Vol. 47, 2002, pp. 4079-4084.
6) 장두영, 장인영, 권오환, 김경언, 황갑진, 강안수, "함침-환원법으로 제조된 수전해용 Pt-SPE 전극촉매의 특성", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 17, No. 4, 2006, pp. 440-447.
7) G. Socrates, "Infrared Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts", 2nd ed., Wiley, New York, 1994.
8) U. Zoller, in: S. Patai (Ed.), "Synthesis of Sulfinic Acids" Wiley, New York, 1990.
9) S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, and M. D. Guiver, “Proton Conducting Composite Membrane from Polyether ether ketone and Hetero-polyacids for Fuel Cell Applications”, J. Membr. Sci., Vol. 173, 2000, pp. 17-34.
10) K. Miyatake, N. Asano, T. Tombe, and M. Watanabe, "Effect of Cross-linking on Polyimide Ionomer Membranes", Electrochem. Vol. 75, No. 2, 2007, pp. 122-125.
11) F. C. Ding, S. J. Wang, M. Xiao, X. H. Li, and Y. Z. Meng, "Fabrication and properties of cross-linked sulfonated fluorine-containing poly(arylene ether ketone) for proton exchange membrane", J. Power sources, Vol.170, No. 1, 2007, pp. 20-27.
12) 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.