

수전해용 Pt/공유가교 SPEEK-HPA 복합막/Pt-Ru MEA의 전기화학적 특성

황용구*, 우제영*, 이광문*, 정장훈**, 문상봉***, 강안수[†]

*명지대학교 화학공학과, **명지대학교 화학과, ***(주)엘켄텍

The Electrochemical Characteristics of MEA with Pt/Cross-Linked SPEEK-HPA Composite Membranes/Pt-Ru for Water Electrolysis

YONGKOO HWANG*, JEYOUNG WOO*, KWANGMUN LEE*,
JANGHOON CHUNG**, SANGBONG MOON***, ANSOO KANG[†]

*Department of Chemical Engineering, Myongji University

**Department of Chemistry, Myongji University, 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 electrocatalytic properties of heteropolyacids(HPAs) entrapped in covalently cross-linked sulfonated polyetheretherketone(CL-SPEEK/HPA) membranes have been studied for water electrolysis. The HPAs, including tungstophosphoric acid(TPA), molybdophosphoric acid(MoPA), and tungstosilicic acid(TSiA) were used as additives in the composite membranes. The MEA was prepared by a non-equilibrium impregnation-reduction(I-R) method, using reducing agent, sodium borohydride(NaBH₄) and tetraamineplatinum(II) chloride(Pt(NH₃)₄Cl₂). The electrocatalytic properties of composite membranes such as the cell voltage were in the order of magnitude CL-SPEEK/MoPA40 (wt%) > /TPA30 > /TSiA40. In the optimum cell applications for water electrolysis, the cell voltage of Pt/PEM/Pt-Ru MEA with CL-SPEEK/TPA30 membrane was 1.75 V at 80°C and 1 A/cm² and this voltage carried lower than that of 1.81 V of Nafion 117. Consequently, in regards of electrochemical and mechanical characteristics and oxidation durability, the newly developed CL-SPEEK/TPA30 composite membrane exhibited a better performance than the others, but CL-SPEEK/MoPA40 showed the best electrocatalytic activity (1.71 V at 80°C and 1 A/cm²) among the composite membranes.

KEY WORDS : Electrocatalytic heteropolyacids(헤테로폴리산의 전기화학적 촉매작용), Covalently cross-linked sulfonated polyetheretherketone(CL-SPEEK, 공유가교-술폰화 폴리에테르 에테르케톤), MEA(막 전극 접합체), Electrochemical surface areas(ESA, 전기화학적 활성표면적), Cell voltage(조전압)

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

1. 서 론

고분자 전해질 막을 이용한 수전해(polymer electrolyte membrane electrolysis: PEME)는 알칼리 수전해를 대체할 수 있는 기술로 고순도의 수소를 제조할 수 있으며, 소형화, 경제성 및 안정성이 높은 친환경 시스템으로써의 장점이 있다¹⁾.

현재까지 백금이 낮은 온도에서 높은 활성을 보이는 장점을 가지고 있어 전극촉매로서 가장 많이 사용되고 있으나, 양극(anode)에서 산소발생시 고가 및 높은 과전압을 나타내는 단점이 있다²⁾. 본 연구실에서는 양극에 전극촉매로 Pt에 루테튬과 TPA를 첨가시켜 공촉매로써 과전압을 감소시키는 성과를 보였다³⁾.

촉매의 함침-환원(impregnation-reduction, I-R) 방법에 대한 연구로는 Takenaka 등⁴⁾은 Nafion 125를 이용하여 최초로 T-T법(Takenaka-Torikai 방법)을 개발하였고 양극 과전압은 $\text{Ir} < \text{Rh} < \text{Pt-Rh} < \text{Pt-Ru} < \text{Pt} < \text{Pd}$ 의 순서이었고 양극과 음극의 과전압에 대한 영향을 연구하였다. Liu 등⁵⁾은 T-T 방법, 평형 및 비평형 I-R 방법으로 나누어 백금용액으로는 H_2PtCl_6 와 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 환원제로는 hydrazine과 NaBH_4 를 이용하여 함침-환원시켰으며 전기화학적 표면적 측정법과 I-V 분극 특성을 이용한 결과 수전해시 비평형 I-R 방법이 적합하다고 보고하였다. 권 등⁶⁾은 Pt 전극을 평형 및 비평형 함침-환원법으로 제조하여 환원시간과 환원제의 농도를 변화시켜 형태학적 및 전기화학적 분석을 통해 비평형 함침환원법의 적합성을 보고하였다. 또한 비평형 I-R 방법에 의해 제조된 MEA는 금속 cluster가 막 표면에 침착되어 있어 훌륭한 접착성과 내구성을 갖는다고 보고하였다⁷⁾.

Keggin 타입 HPA를 이용하여 촉매의 활성 및 백금을 대체한 연구로는 Herring 등⁸⁾이 TPA, TSiA, MoPA 및 MoPA에서 Mo 대신 V을 일부 치환시킨 18종의 Keggin, Wells-Dawson 및 Wells-Dawson sandwich 형태의 HPA를 이용하여 순환 전류법(CV)으로 HPA loading, OCV(open circuit voltage), power, 저항 및 Tafel plot를 발표하였다. Fricoteaux와 Savadogo⁹⁾는 수전해의 HER(hydrogen

evolution reaction)에서 TSiA를 Cu와 함께 탄소 종이에 전착(electrodeposition)시켜 전위-전류 밀도 관계를 얻었으며, 4전자 반응 및 반응기구를 확인함과 함께 산소의 과전압을 낮출 수 있는 방법을 확립하였다. 또한 Savadogo¹⁰⁾는 synergetic system을 정의하였고 active site의 영향을 광범위하게 연구하였으며 Ni-MoO₄²⁻이 전기화학촉매작용이 제일 높다고 보고하였다.

본 연구에서는 HPA의 복합 고분자의 제조에서 높은 수소이온(H⁺) 전도체 및 수전해 반응에서 촉매로서 역할을 고려한 이중효과 즉, synergy 효과를 기대하여 헥테로폴리산을 첨가제로 선택하였다. 본 연구실에서 제조한 CL-SPEEK 막에 HPA를 첨가한 CL-SPEEK/HPA 막을 제조하였다. 이 전해질에 음극에는 화학적으로 안정하고 수소 과전압이 낮은 Pt를, 양극에는 산소에 의한 과전압을 줄이기 위해 Pt-Ru 합금을 사용하여 함침-환원법으로 제조한 MEA를 CV측정 및 수전해 셀에서의 물 전기분해 시의 조건압을 통해 전기화학적 특성과 전압효율을 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 CL-SPEEK/HPA 복합막의 제조

제조된 SPEEK를 용매 NMP 및 DMAc에 완전히 녹인 뒤 HPA를 넣어 교반시킨다. 이때, HPA로 tungstophosphoric acid(TPA, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Fluka), molybdophosphoric acid(MoPA, Aldrich Chem. Co.), tungstosilicic acid(TSiA, Aldrich Chem. Co.)를 이용하였다. 다음 여과를 통해 불순물을 걸러내고 가교제로 diiodobutane을 넣어 교반시킨 후 casting을 하여 CL-SPEEK/HPA 복합막을 제조하였다.

2.2 Pt 음전극의 제조

금속촉매 시약은 Pt 양이온 화합물인 tetraammine-platinum chloride hydrate ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 98% pure, Aldrich)를 사용하였고, Pt 시약의 환원제로는 sodium borohydride(NaBH_4 , 98% pure,

Aldrich)를 사용하였다. CL-SPEEK/HPA 복합막을 본 연구실에서 제작한 반응기 셀⁶⁾에 고정된 다음, 5 mM Pt(NH₃)₄Cl₂ 수용액을 반응기 셀에 넣고 1시간 동안 담가 Pt 이온의 농도가 대부분 막 표면에 분포하는 비평형 함침-환원법이 이루어지게 하였다. Pt 수용액을 제거한 후 90분 동안 환원제 NaBH₄의 농도를 0.8 M로 환원하였다³⁾.

2.3 Pt-Ru 양전극의 제조

금속촉매 시약은 Pt 양이온 화합물인 Pt(NH₃)₄Cl₂와 Ru 화합물인 ruthenium chloride hydrate (RuCl₃ · nH₂O, 99.98% pure, Aldrich)를 사용하였으며 금속촉매의 환원제로는 NaBH₄를 사용하였다. 제조된 Pt 음전극의 반대편에 5 mM Pt(NH₃)₄Cl₂ 수용액을 넣고 1시간동안 함침시킨 후 40분 동안 10 mM로 RuCl₃의 농도로 고정시켜 침투시킨 후 수용액을 제거한 후 90분 동안 환원제 NaBH₄의 농도를 0.8 M로 환원하였다³⁾.

2.4 Pt/PEM/Pt-Ru MEA의 특성 분석

제조된 MEA는 SEM(scanning electron microscope, Horiba EMAX)을 통해 단면에서 함침된 Pt의 분포 상태와 형태를 조사하였고, 함침된 막의 단면에서의 Pt-Ru 성분의 분석과 농도분포는 EDX(Energy Dispersive X-ray, Horiba EMAX)를 통해 분석하였다. CV를 이용하여 식 (1)에 의해 전기화학적 활성표면적(ESA)을 측정하였다¹¹⁾.

$$ESA = \frac{Q_{ads/des} [\mu C cm^{-2}]}{Q_{norm} [\mu C cm^{-2}] \times electrode\ loading [g]} \quad (1)$$

여기서 Q_{ads/des}은 전기화학분석을 통해 흡착 또는 탈착에 수반된 전하량이며 Q_{norm}은 정규화(normalization)를 위한 상수로 Pt에 대해 210 μC/cm²라는 값을 갖게 되는데 이는 다결정 Pt 표면에서의 수소의 흡착에 필요한 전류의 양이다.

또한 제조된 MEA 전극을 수전해에 적용하기

위해서 전극중심에 manifold path가 있는 순도 99% 이상의 Ti cell frame, Teflon gasket tape(ASF-110, Chukoh Chem., Ltd.) 그리고 Ti mesh 사이에 고정한다. 이는 MEA 전극에 전류를 고르게 공급하며, 생성된 기체들을 분리하고 배출하는 급전체 역할을 한다. 전원 공급 장치로 DC power supply (Hewlett Packard, 6541A)를 사용하여, 정전류법으로 조건압¹²⁾을 측정하였으며, 엔탈피에 기초한 전압효율을 계산하여 비교하여 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Pt/PEM/Pt-Ru 전극표면의 특성

Fig. 1은 Pt/PEM/Pt-Ru 전극의 표면(a)과 단면(b)의 SEM사진이다. 비평형 I-R 방법으로 제조된 막 표면에 촉매 층이 고르게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 표면은 넓고 고른 판형태의 촉매 층이 형성되어 있었다. 각각 5,000배(상) 및 100,000배(하)로 확대해 본 결과 3차원적인 입체 구조를 가지며, 단면 사진에서 촉매 층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 Pt/PEM/Pt-Ru 막-전극의 양극 표면

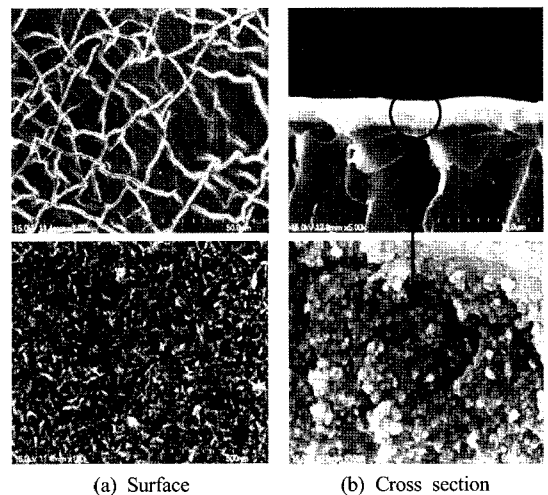


Fig. 1 SEM image of the surface and the cross section of Pt/PEM/Pt-Ru electrocatalysts prepared by nonequilibrium I-R method.

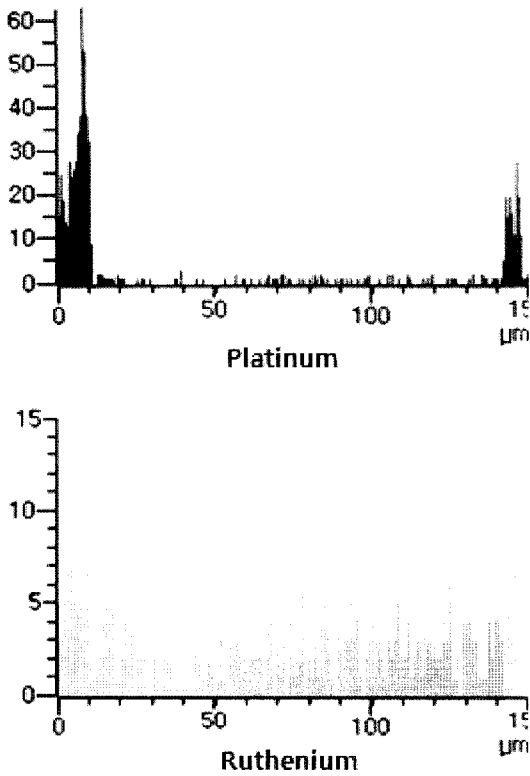
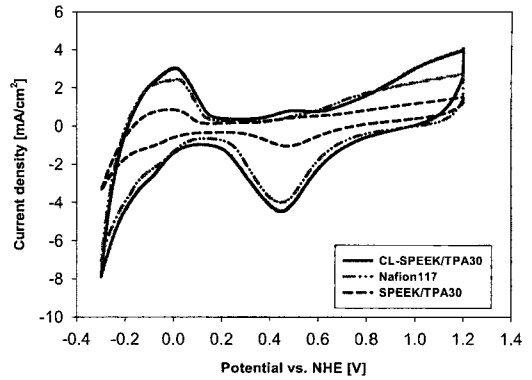


Fig. 2 EDX pattern of Pt (a) and Ru (b) electrocatalyst; Pt $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$: 5mM, RuCl_3 : 10mM, NaBH_4 : 0.8M, reduction time: 90min, loading time: 40min.

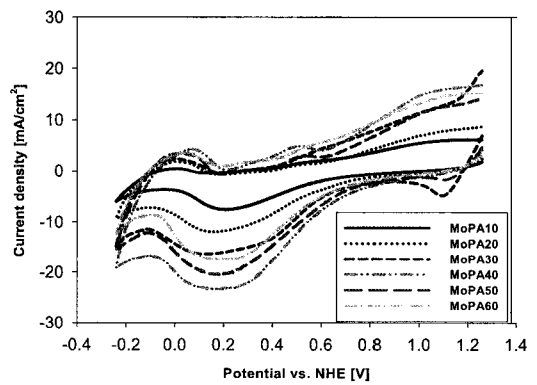
에서의 루테늄의 분포를 측정하기 위한 EDX 실험 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 백금은 표면에 집중적으로 침적되어 있는 반면, 루테늄은 막 전체에 고르게 분포하고 있었으며, 분포한 질량 비율은 84 : 16로 루테늄이 낮은 것을 확인할 수 있었다.

3.2 Pt/PEM/Pt-Ru의 CV 특성

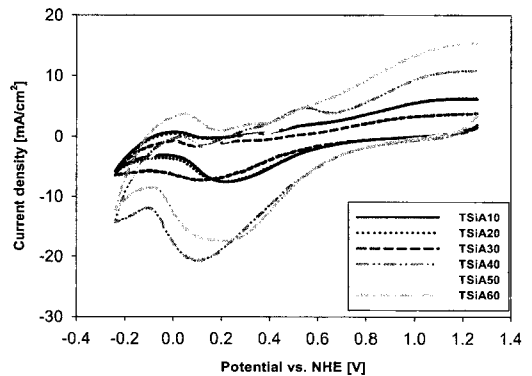
Fig. 3의 (a)는 가교시키지 않은 SPEEK/TPA30 막, 공유가교시킨 CL-SPEEK/TPA30막 및 Nafion 117의 음극에서 CV를 비교한 것으로 산화, 환원 peak를 나타내었으며 전극의 활성면에서 CL-SPEEK/TPA30이 Nafion 117 보다 좋은 결과를 나타내었고 가교시킨 막이 비 가교막 보다 우수하였다. CV를 통해 얻은 전기량과 백금 담지량으로 전기화학



(a) Nafion117, SPEEK/TPA30 and CL-SPEEK/TPA30 at cathode of Pt/PEM



(b) CL-SPEEK/MoPA at anode of PEM/Pt-Ru



(c) CL-SPEEK/TSIA at anode of PEM/Pt-Ru

Fig. 3 Cyclic voltammograms of Pt/PEM/Pt-Ru electrocatalysts prepared by nonequilibrium I-R method; geometrical area: 1.0 cm^2 , scanrate : 10 mV/s.

적 활성 표면적(ESA)을 계산하였고³⁾, 전극의 단위 면적당 유효 백금 면적을 의미하는 거칠기 인

Table 1 Amount of Pt loading, electricity, ESA and roughness factor of Pt/PEM electrocatalysts prepared by nonequilibrium I-R method

PEM	Pt loading [mg/cm ²]	Electricity [mC/cm ²]	ESA [m ² /g]	Roughness factor [cm ² -Pt/cm ²]
Nafion 117	1.21	138.9	22.48	272.05
SPEEK/TPA30	1.01	71.8	10.11	102.19
CL-SPEEK/TPA30	1.31	157.5	23.46	307.33

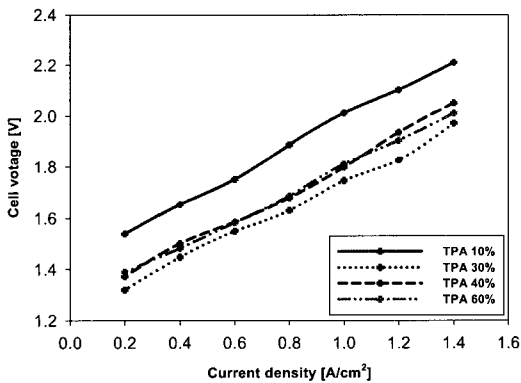


Fig. 4 Cell voltage-current density relations of Pt/CL-SPEEK, TPA/Pt-Ru; RuCl₃: 10 mM, reduction time: 90 min, 80°C.

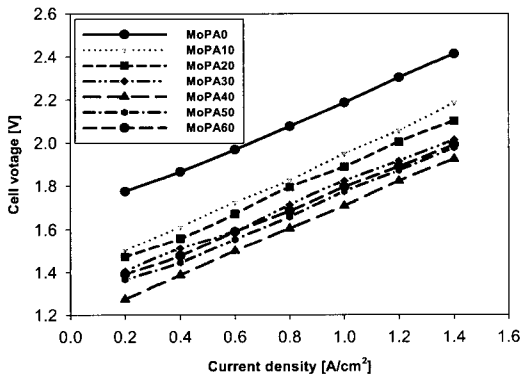


Fig. 5 Cell voltage-current density relations of Pt/CL-SPEEK, MoPA/Pt-Ru; RuCl₃: 10 mM, reduction time: 90 min, 80°C.

자(roughness factor)를 Table 1에 나타내었다. CV로부터 수소이온의 흡착 피크에서 면적을 계산하여 전기량을 구한 결과 공유가교 결합한 CL-

SPEEK/TPA30막으로 제조한 전극이 157.5 mC/cm²으로 SPEEK/TPA30은 물론 Nafion 117 보다 높은 전기량을 보였다. 전기량이 증가한다는 것은 전류량이 크다는 것을 말하고 이는 반응속도가 빠르다는 것을 보여주는 것이다. 즉, 수소 흡착 피크의 면적이 크다는 것은 반응 속도가 빠르다는 것이므로 면적이 클수록 성능이 우수한 전극이라고 할 수 있다. 공유가교 결합한 CL-SPEEK/TPA30막으로 제조한 전극의 활성 표면적은 23.46 m²/g으로 Nafion 117막으로 제조한 전극의 활성 표면적 22.48 m²/g보다 우수한 전극 특성을 보였다.

Liu 등^{5,13)}에 의하면 좋은 Pt/PEM 복합체의 조건은 낮은 전기 저항에 필수적인 입자간의 접촉성이 좋고 다공성의 구조를 가지며, 높은 활성비표면적을 갖는 전극과 막 사이의 양호한 접촉성 그리고 막 표면에서의 금속의 침적 등이라고 보고하였다. 따라서 담지 특성, 형태학적 특성 그리고 전기 화학적 특성으로부터 위의 조건에 부합되는 수전해용 MEA 제조방법은 비평형 함침-환원법이고, 고분자 전해질 막은 공유가교 결합한 CL-SPEEK/TPA30 복합막이 우수한 특성을 보였다.

(b)와 (c)는 CL-SPEEK/MoPA와 CL-SPEEK/TSiA 복합막의 양극에 Pt-Ru을 침적시킨 막의 CV 곡선을 HPA의 농도 변화에 대하여 나타낸 것이다. MoPA와 TSiA 복합막 모두 비슷한 결과를 나타내었으며, 0 ~ 40 wt% 범위에서 전기량이 증가하였으나 40 ~ 60 wt% 범위에서는 서서히 감소하였다. 이 결과는 막의 이온전도도의 증가와 Pt-Ru의 ESA의 증가는 밀접한 관계에 있음을 나타내었다¹⁴⁾. 그러나 수소이온의 흡착 피크에서 MEA 전극의 성능을 평가할 수 있는 ESA는 Ru과 Pt가 혼재되어 있기 때문에 산출할 수 없었다.

3.3 Pt/PEM/Pt-Ru의 조전압 특성

Fig. 4는 TPA의 첨가 wt%에 따른 조전압 특성을 나타낸 실험 결과이다. TPA의 농도가 30 wt% 일 때, 전류밀도 1.0 A/cm²에서 1.75 V로 전압 특성이 가장 좋았다. TPA 농도가 증가 할수록 수전

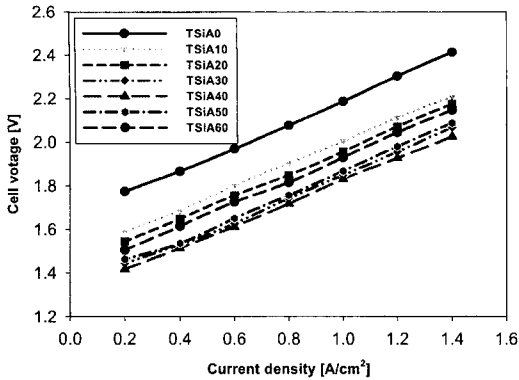


Fig. 6 Cell voltage-current density relations of Pt/CL-SPEEK, TSiA/Pt-Ru; RuCl₃: 10 mM, reduction time: 90 min, 80°C.

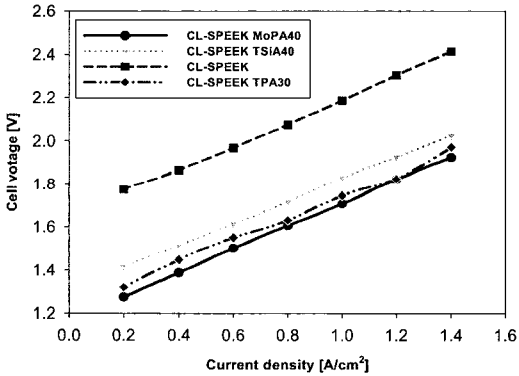


Fig. 7 Cell voltage-current density relations of Pt/CL-SPEEK, MoPA/Pt-Ru, Pt/CL-SPEEK, TSiA/Pt-Ru, Pt/CL-SPEEK/Pt-Ru, Pt/CL-SPEEK, TPA/Pt-Ru; RuCl₃: 10 mM, reduction time: 90 min, 80°C.

해의 조전압이 감소하는 경향을 보였으며, 30 wt%이후의 농도에서는 비슷한 조전압 결과를 나타내었다.

Fig. 5는 MoPA의 첨가 wt%에 따른 조전압 특성을 나타낸 것이다. MoPA의 농도가 40 wt%일 때, 전류밀도 1.0 A/cm²에서 1.71 V로 전압 특성이 가장 좋았으며, Fig. 3 (b)의 CV에 의한 ESA의 증가 및 이온전도도와 밀접한 관계를 나타내었다. MoPA 농도가 증가 할수록 수전해의 조전압이 감소하며, 40 wt%에서 최저 전압을 나타낸 다음 40 ~ 60 wt% 범위에서는 약간씩 증가하는 모습을 보였다. HPA촉매는 고분자 matrix에 고정화 (entrap)

Table 2 Cell voltage and voltage efficiencies of Pt/Nafion/Pt, Pt/CL-SPEEK-HPA/Pt-Ru composite electrodes at optimum conditions for water electrolysis

MEA	Electrocatalyst loadings [mg/cm ²]	Cell Voltage [V], at 1A/cm ²	Voltage efficiency [%]
Pt/Nafion/Pt	1.31	1.85	80.5
Pt/CL-SPEEK-T PA30/Pt-Ru	1.40	1.75	84.8
Pt/CL-SPEEK-M oPA40/Pt-Ru	1.40	1.71	86.7
Pt/CL-SPEEK-T SiA30/Pt-Ru	1.24	1.83	80.9

되어 있어서 Pt-Ru-HPA의 공촉매(co-catalyst)로 작용하기 때문에 synergetic effect를 나타내었다.

Fig. 6은 TSiA의 첨가 wt%에 따른 특성을 나타낸 것으로 40 wt%에서 조전압이 가장 낮게 나타내었다. 이 결과 TSiA의 경우 Fig. 3 (c)의 CV에서 알 수 있는 바와 같이 ESA와 촉매 작용이 수전해시 조전압에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 농도에 대한 영향은 MoPA와 비슷한 경향을 나타내었으나 MoPA와 TPA보다 높은 조전압 특성을 나타내었다.

Fig. 7은 CL-SPEEK막에 첨가제 TPA, MoPA 및 TSiA를 첨가하였을 경우와 첨가하지 않은 경우를 비교한 것으로 no addition > TSiA > TPA > MoPA의 순서로 조전압이 낮아졌다. 이것은 Stanis 등^{8,15)}이 여러 종류의 HPA의 0.2 A/cm²에서의 power를 발표하였는 바 본 연구와 일치하였다. HPA를 무첨가(CL-SPEEK)의 경우 전류밀도 1 A/cm²에서 조전압 2.19 V이었으나 CL-SPEEK/MoPA40의 경우 1.71 V로 0.48 V의 전압차가 발생하였는데 이것은 MoPA에 의한 이온전도도의 증가와 촉매 작용임을 알 수 있었으며, 물의 이론 분해전압 1.23 V와 이온교환 막에 의한 전압 강하 0.15 V¹⁴⁾를 고려 할 때 MoPA의 촉매작용이 더욱 크게 작용한 것으로 생각한다. 즉, Fig. 5에서 언급한 바와 같이 Pt-Ru-HPA의 공촉매 및 HPA첨가에 의한 이온전도도의 상승에 기인한 시너지 효과로 생각한다.

3.4 Pt/PEM/Pt-Ru의 전압효율

Table 2에서 CL-SPEEK/HPA를 이용한 비평형 I-R 방법으로 제조한 Pt/PEM/Pt, Pt/PEM/Pt-Ru 및 TPA, MoPA, TSiA 전극의 엔탈피를 기초로 한 전압 효율을 나타내었다. CV 및 조건압 등의 전기화학 특성을 통해 최적의 수전해용 막-전극 접합법 및 제조 조건을 확인하였으며, Pt/CL-SPEEK/MoPA40/Pt-Ru 전극의 전압효율은 86.7%로 가장 우수한 특성을 보여 수전해 셀에 적용 가능성을 확인하였다.

4. 결 론

Pt시약 농도 5 mM 1시간, Ru 농도 10 mM 40분, 환원제 농도 0.8 M 90분의 조건에서 전기화학 적 및 MEA의 형태학적 분석 결과 비평형 I-R 방법이 표면에 백금 입자들이 고밀도로 형성되어 촉매의 활성을 높인다는 것을 확인할 수 있었다. 위의 조건을 이용하여 CL-SPEEK에 MoPA, TPA 및 TSiA 등의 HPA를 첨가하여 막을 제조한 결과, Pt/PEM/Pt-Ru 촉매의 활성은 조건압 1.71, 1.75 및 1.83 V로 CL-SPEEK/MoPA40 > CL-SPEEK/TPA30 > CL-SPEEK/TSiA40의 순서로 촉매의 활성이 감소되었다. 따라서 공유가교 결합한 CL-SPEEK/MoPA40의 촉매 특성(40 wt%시 조건압 1.71 V)이 가장 우수하다는 것을 확인하였으며, 전압효율 또한 86.7%로 가장 우수한 특성을 보였다.

그러나 MoPA와 TSiA의 경우 Fenton 실험 결과 산화 내구성이 각각 23 hrs 및 38 hrs으로 낮아 SPEEK와 HPA의 고정화(immobilization)가 확실하게 되지 않는다는 단점이 있다¹⁴. 따라서 산화 내구성 및 인장강도 등을 종합하여 볼 때 CL-SPEEK/TPA30 전해질 막(산화 내구성 48 hrs)을 사용하고 양극촉매로 Pt와 Ru를 이용하여 Pt/PEM/Pt-Ru MEA를 제조하는 것이 가장 적절하다고 생각된다. 이상의 결과, 작동 온도 80°C 및 전류밀도 1 A/cm²에서 조건압이 1.75 V로 가장 좋으며,

이 때 전압효율은 84.8 %이다. 따라서 공유가교 결합한 CL-SPEEK/TPA30막과 양극에서 Pt-Ru 촉매를 이용하여 수전해 셀에 적용 가능성을 확인하였으며 Pt-Ru-HPA의 공촉매 및 HPA첨가에 의한 이온전도도의 상승에 기인한 시너지 효과로 생각할 수 있었다.

후 기

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

참 고 문 헌

- 1) P. Millet, F. Andolfatto and R. Durand, “Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer” *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 21, No. 2, 1996, pp. 87-93.
- 2) J. O. Bockris, “Comprehensive treatise of electrochemistry”, Plenum press, New York, Vol. 2, 1981.
- 3) I. Y. Jang, O. W. Kweon, K. E. Kim, G. J. Hwang, S. B. Moon, and A. S. Kang, “Covalently cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone)/tungstophosphoric acid composite membranes for water electrolysis application”, *J. Power Sources*, Vol. 181, No. 1, 2008, pp. 127-134.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) 권오환, 김경언, 장인영, 황용구, 정장훈, 문

- 상봉, 강안수, “수전해용 Pt/PEM/Pt-Ru MEA의 전기화학적 특성”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol 19, No. 1, 2008, pp. 18-25.
- 7) P. Millet, M. Pineri and R. Durand, “New solid polymer electrolyte composites for water electrolysis”, J. Appl. Electrochem., Vol. 19, No. 2, 1989, pp. 162-166.
- 8) R. J. Stanis, Mei-Chen Kuo, A. J. Rickett, J. A. Turner and A. M. Herring, “Investigation into the activity of heteropolyacids towards the oxygen reduction reaction on PEMFC cathodes”, Electrochimica Acta, Vol. 53, No. 28, 2008, pp. 8277-8286.
- 9) P. Fricoteaux and O. Savadogo, “Electrocatalytic parameters of the electrodeposition of copper with silicotungstic acid (STA)”, Electrochimica Acta, Vol. 44, No. 17, 1999, pp. 2927-2940.
- 10) O. Savadogo, “On the concept of synergetic systems of composite or modified materials and their electrocatalytic properties: (1) General approach”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 27, No. 2, 2002, pp. 157-169.
- 11) M. Soggaard, M. Odgaard, and E. M. Skoi, “An Improved Method for the Determination of the Electrochemical Active Area of Porous Composite Platinum Electrodes”, Solid State Ionics, Vol. 145, No. 31, 2001. pp. 31-35.
- 12) 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.
- 13) F. Liu and C. Y. Wang, “Variations in Interfacial Properties During Cell Conditioning and Influence of Heat-Treatment of Ionomer on the Characteristics of Direct Methanol Fuel Cells”, Electrochim. Acta, Vol. 50, 2005, pp. 1413-1422.
- 14) 황용구, “수전해용 SPEEK 전해질 막의 제조시 HPA 첨가제의 영향”, 명지대학교 대학원, 박사학위논문, 용인, 2008, pp. 122-126.
- 15) Mei-Chen Kuo, B. R. Limogesa, R. J. Stanis, J. A. Turner and A. M. Herring, “The use of the heteropoly acids, $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$, $H_7[P_2W_{17}O_{61}(FeIII-OH_2)]$ or $H_{12}[(P_2W_{15}O_{56})_2Fe_4III(H_2O)_2]$, in the anode catalyst layer of a proton exchange membrane fuel cell”, J. Power Sources, Vol. 171, No. 2, 2007, pp. 517-523.