

직접 메탄올 연료전지용 막-전극 접합체의 설계 인자에 관한 연구

조재형^{†‡}, 황상엽[†], 김수길[†], 안동준[†], 임태훈[†], 하흥용^{†*}

[†]한국과학기술연구원 연료전지연구단
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1번지

[‡]고려대학교 화공생명공학과
136-701 서울시 성북구 안암동 5가 1번지

(2007년 11월 6일 접수; 2007년 11월 29일 채택)

Design Factors of Membrane Electrode Assembly for Direct Methanol Fuel Cells.

Jae Hyung Cho^{†‡}, Sang Youp Hwang[†], Soo-Kil Kim[†], Dong June Ahn[†],
Tae-Hoon Lim[†], and Heung Yong Ha^{†*}

[†]Center for Fuel Cell Research, Korea Institute of Science and Technology,
39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

[‡]Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University,
1 Anam-5-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

(Received for review November 6, 2007; Revision accepted November 29, 2007)

요 약

막-전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)의 설계인자 즉, 구성요소들이 직접 메탄올 연료 전지의 성능에 미치는 영향을 알아보았다. MEA에서의 촉매층과 고분자 분리막의 계면저항을 줄이기 위하여 직접 코팅법을 사용하여 제조한 MEA 구조와 조성의 최적화를 실시하였으며, 기체 확산층, 촉매량, 고분자 전해질 분리막의 두께가 직접메탄올 연료전지의 성능에 미치는 영향을 알아보고, 전기화학적 분석법을 사용하여 성능향상 요인을 분석하였다. 본 연구를 통해 직접코팅법으로 제조한 MEA의 구조와 조성에 따른 성능 변화 특성을 파악할 수 있었으며, 연료극과 공기극에 총 4 mg/cm² (Pt 기준)의 촉매를 사용하였을 때, 80℃ 1기압의 운전 조건하에서는 최고성능 147 mW/cm², 60℃, 1기압의 운전 조건하에서는 최고성능 100 mW/cm²을 확보하였다.

주제어 : 직접 메탄올 연료전지, 막-전극 접합체(MEA), 직접 코팅법, 임피던스, 촉매층

Abstract—Direct coating of catalyst layer on the Nafion[®] membrane has been optimized in the process of fabrication of membrane electrode assembly (MEA) to enhance the performance of direct methanol fuel cell (DMFC). In this method, the contact resistance at the interface of the catalyst layer and the membrane was found to be low. The effect of catalyst loading, thickness of membrane and the gas diffusion layer (GDL) with or without the presence of micro-porous layer (MPL) on the performance of the MEA was also investigated. The MEA fabricated by the above-mentioned method exhibited a performance of 147 mW/cm² and 100 mW/cm² at 80℃ and 60℃, respectively, with the catalysts loading of 4 mg/cm².

Key words : Direct methanol fuel cell (DMFC), Membrane electrode assembly(MEA), Fabrication, Gas diffusion layer (GDL), Impedance, Catalyst layer

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hyha@kist.re.kr

1. 서 론

직접 메탄올 연료전지(DMFC)는 휴대 전원용으로 사용하는 수 W 급에서 소형 차량용의 수 kW 급까지 현재 전 세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있다[1~3]. 직접 메탄올 연료전지는 수소를 연료로 사용하는 고분자 전해질 연료전지와 동일한 구조와 작동원리를 가지고 있지만 수소가 아닌 액상의 메탄올을 연료로 사용한다. 메탄올은 수소에 비해 에너지 밀도가 크고 운반, 저장이 간편하며, 안정한 화합물이라는 장점을 갖는다. 따라서 연료공급 체계가 단순하고 전체 장치가 간단하여 소형화가 가능하다는 장점이 있다[4~7].

직접 메탄올 연료전지의 주요 구성요소는 고분자 전해질 막(polymer electrolyte membrane)과 전극(anode, cathode), 기체 확산층(gas diffusion layer), 그리고 분리판(separator)으로 이루어져 있다. 연료극과 공기극의 두 전극을 고분자 전해질 막에 지지체코팅법(hot-pressing method)이나 직접코팅법(direct coating method) 등의 방법으로 부착시킨 것을 막-전극 접합체(MEA)라 한다. 이러한 MEA의 조성과 성능이 연료전지의 특성을 결정하는 가장 중요한 요소 중 하나이다[8].

MEA는 이온을 전달할 수 있는 전해질막과 전기화학반응이 일어나는 연료극, 공기극 그리고 반응물의 공급과 생성물의 배출을 원활하게 해주는 기체 확산층으로 구성되어 있다. MEA의 성능은 촉매의 종류, 전해질막의 두께, 이오노머의 함량, 기체 확산층의 구조, 분리판 유로의 구조, MEA 제조방법 및 각 구성요소간의 접촉저항 등에 의해 영향을 받는다.

본 연구에서는 직접 코팅법을 사용하여 MEA(CCM, catalyst coated membrane)를 제조하였다. 60°C, 1 기압의 운전 조건 하에서의 기체 확산층의 다공성박막(MPL, micro porous layer)의 유무의 영향, 정해진 촉매 사용량(Pt기준 총 4 mg/cm²) 하에서의 연료극 공기극의 촉매 사용량 비율, 고분자 전해질 분리막 두께, 그리고 메탄올 연료의 농도가 성능에 미치는 영향을 분석하였다. 이러한 여러 변수들을 최적화 하여 DMFC 성능을 향상시키는 것을 본 연구의 목적으로 하였다.

2. 실험

MEA를 제조하기 위해서 촉매와 이오노머(Nafion[®] solution)가 혼합된 잉크를 제조하였다. 연료극 촉매로는 Pt-Ru black (Johnson Matthey Co.)을, 공기극 촉매로는 Pt black (Johnson Matthey Co.)을, 그리고 촉매층 접착제로서 5 % Nafion[®] (Du Pont) 용액을 사용하였다. 촉매 잉크의 분산용매로서 물과 이소프로필알코올(isopropyl alcohol, IPA)을 사용하였고, 상온에서 촉매에 IPA를 혼합할 경우 급격한 산화로 인해 촉매가 연소하기 때문에 이를 방지하기 위하여 먼저 물과 촉매를 혼합하여 초음파 처리한 후 IPA와 혼합하였다. 촉매량은 백금량 기준으로 양쪽 전극 총 4 mg/cm²를 사용하였다. 삼상계면의 확보를 위하여 Nafion[®] 이오노머의 함량은 촉매량을 기준으로 연료극과 공기극 각각 10%를 사용하였다.

MEA의 제조는 스프레이를 이용하여 고분자 전해질막에 촉

매층을 담지시키는 직접 코팅법을 사용하였다. 촉매층이 입혀진 고분자 전해질 분리막은 촉매층과 고분자 전해질 분리막의 접촉을 원활하게 하기 위하여 140°C에서 8 MPa의 압력으로 가열압착을 하였다. 고분자 전해질 분리막은 Du Pont사의 Nafion[®] 115를 사용하였고, 두께의 따른 영향을 알아보기 위하여 Nafion[®] 115와 Nafion[®] 112를 비교 분석하였다.

다공성박막(MPL, micro porous layer)은 카본 블랙(carbon black, Vulcan XC-72R, Cabot)과 테프론 용액(Teflon emulsion, Du Pont)의 혼합액을 탄소종이(carbon paper, Toray TGPH 060)위에 도포하여 제조하였고, 이때 테프론 함량은 MPL 담지량의 20%이다. 연료극에는 MPL을 도포하지 않은 탄소종이를 사용하였다[9~10]. 탄소종이위에 MPL이 도포된 기체 확산층은 추가적인 가열압착을 하지 않고 단위전지 체결 시 함께 조립하였다.

전류인가와 전압을 측정하기 위한 실험 장치는 Smart II (Won-Atech, WPCI, KOREA)를 이용하여 단위전지 운전의 분극곡선을 측정하였다. 전해질 저항과 전하 전달 저항을 측정하기 위하여 임피던스 분석을 하였다. IM6 (Zahner, Germany)를 사용하여 1 A를 인가해 주고 100 mHz에서 1 kHz사이에서 갈바노스타트(Galvanostat) 모드로 임피던스를 측정하였다. 인가한 진폭(amplitude)은 ±50 mA였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 직접코팅법에 의한 막-전극 접합체 제조 기술

MEA는 촉매를 도포하는 방법에 따라 지지체 코팅법에 의한 MEA(CCS, catalyst coated substrate)와 직접 코팅법에 의한 MEA(CCM, catalyst coated membrane)로 구분된다. 지지체 코팅법은 기체 확산층 위에 촉매층을 입혀 전극을 제조한 다음, 고분자 전해질 분리막과 전극을 가열압착하여 MEA를 제조하는 방법으로 대면적의 MEA 제조에 유리하다. 직접 코팅법은 고분자 전해질 분리막에 촉매층을 직접 도포하여 MEA를 제조하는 방법으로, 촉매층과 고분자 전해질 분리막의 저항을 줄여 더 높은 성능을 나타내는 것으로 알려져 있다[5].

MEA 제조방법에 따른 기본적인 성능 변화를 알아보기 위하여 상기의 두 가지 방법을 이용하여 MEA 및 단위전지를 제작하고 운전 특성을 살펴보았다. 운전 온도는 직접 메탄올 연료전지의 운전 성능이 가장 안정한 온도로 알려진 80°C로 하였다[12]. 촉매 사용량을 포함한 모든 조건은 두 경우에 동일하다. Figure 1에 각각의 단위전지의 I-V 곡선을 도시하였다. 그림에 나타나 있는 것과 같이 CCS의 최고성능은 93 mW/cm²를 나타내었지만 CCM인 경우 130 mW/cm²로 CCS보다 37 mW/cm² 높았다. CCS는 MEA 제조 시 기체 확산층 안으로 촉매층이 스며들어가 실질적인 촉매 활성면적이 줄어드는 단점이 있지만, CCM은 고분자 전해질 분리막에 촉매층을 직접 도포함으로써 이러한 촉매의 손실을 방지할 수 있다[3, 13]. 또한, Figure 2의 임피던스 분석 결과에서 알 수 있듯이 CCM은 촉매층을 고분자 전해질 분리막에 직접 도포함

Table 1. Pt contents in the two electrodes (mg/cm²)

Anode		Cathode
Pt-Ru	Pt in Pt-Ru	Pt
2.5	1.5	2.5
3.0	1.8	2.2
3.3	2.0	2.0
3.5	2.1	1.9

으로써 기체 확산층에 촉매층을 도포한 CCS보다 촉매층과 고분자 전해질 분리막의 접촉저항이 더 작아 전체적인 셀 저항이 낮아짐을 알 수 있다. Figure 1의 I-V curve에서도 나타나 있듯이 ohmic 손실 구간의 기울기가 CCS보다 CCM이 더 낮은 것으로도 간접적으로 알 수 있다. 즉, CCM은 CCS에 비해 촉매 사용 효율이 높고, 막-전극 접촉저항이 작아서 보다 높은 전지 성능을 나타내게 된다. 따라서 이후의 모든 실험은 CCM 방법으로 제작된 MEA를 사용하여 진행되었다.

3.2. MPL의 함량에 따른 성능 변화

MPL의 유무가 직접 메탄올 연료전지 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 양 전극에 MPL을 도포하지 않은 것 (Figure 3에 "Both X"로 표기됨)과 각 한쪽의 전극에만 MPL을 도포한 것(Figure 3에 "Ca. X", 또는 "An. X"로 표기됨) 그리고 양 전극 모두 MPL을 도포한 기체 확산층(Figure 3에 "Both MPL O"로 표기됨)을 사용하여 MEA를 제작하고, 그 성능을 살펴보았다(Figure 3).

실험결과를 보면 연료극에만 MPL이 있는 경우의 최고 성

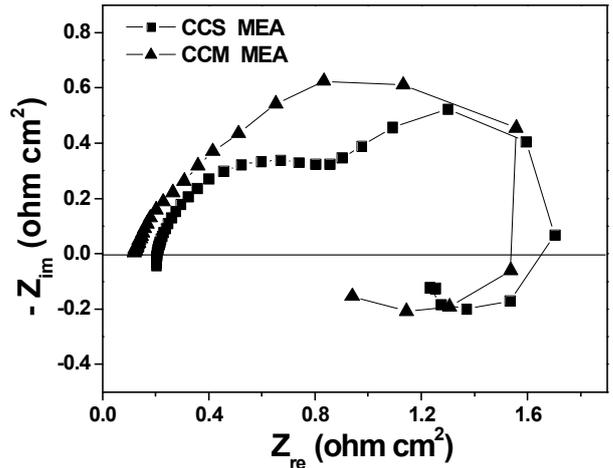


Figure 2. Impedance spectroscopy of catalyst coated membrane(CCM) and catalyst coated substrate(CCS) tested in Figure 1.

능은 75 mW/cm² 으로 양쪽 전극 모두 MPL이 없는 경우의 최고 성능 104 mW/cm² 보다 29 mW/cm² 만큼 낮았다. 또한 공기극에만 MPL이 있는 경우 최고 성능은 147 mW/cm²로 양쪽 모두 MPL이 없는 경우보다 최고 성능이 43 mW/cm² 증가하였다. 양쪽 모두 MPL이 있는 경우의 최고성능은 88 mW/cm²로 공기극에 소수성이 첨가된 MPL의 영향으로 연료극에만 MPL이 있는 경우보다 13 mW/cm² 더 향상된 성능을 보이고, 연료극의 MPL의 영향으로 공기극에만 MPL이 있는 경우보다 59 mW/cm² 성능 저하가 나타남을 알 수 있었다. 따라서 연료극에는 MPL이 없고 공기극에는 MPL이 있는 MEA가 유리함을 알 수 있었다. 연료로 수소를 사용하는 고분

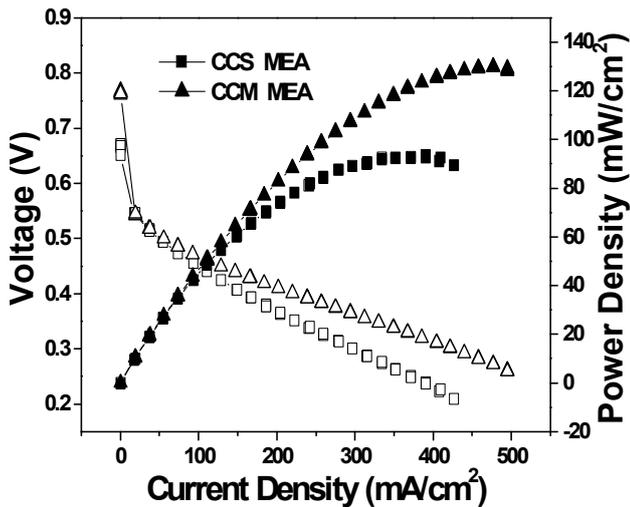


Figure 1. Single cell performance comparison between catalyst coated membrane(CCM) and catalyst coated substrate(CCS) under the operating conditions of 1 M MeOH 5 cc/min and dry air 1250 sccm at 80°C. The polymer electrolyte membrane was Nafion® 115.

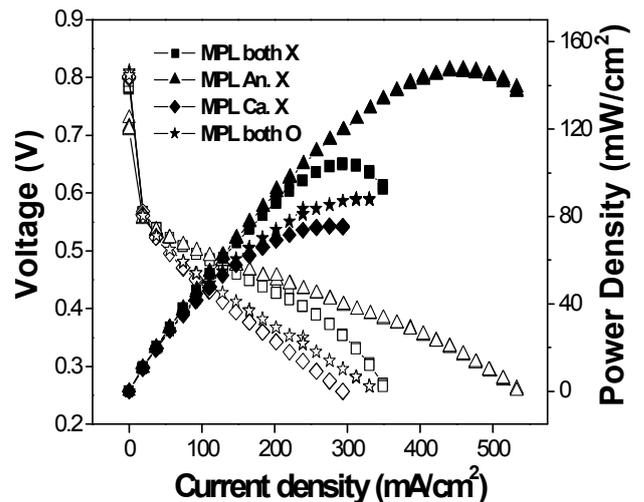


Figure 3. Effects of GDL with and without MPL on the cell performance under the operating conditions of 1 M MeOH 3 cc/min and dry air 300 sccm at 80°C and MPL loading amount is 1.4 mg/cm². The polymer electrolyte membrane was Nafion® 115.

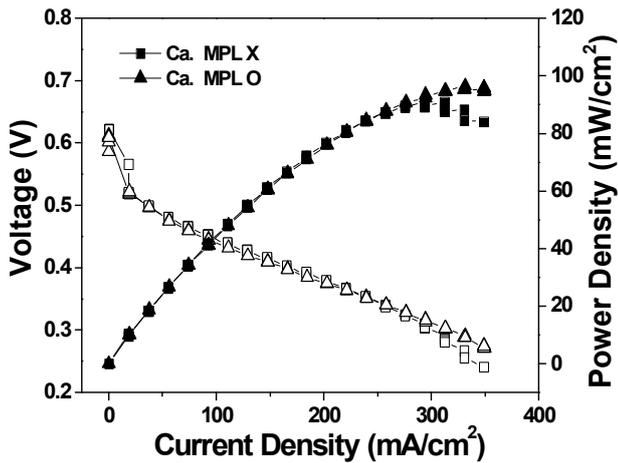


Figure 4. Effects of GDL with and without MPL at cathode on the cell performance under the operating conditions of 1 M MeOH 5 cc/min and dry air 1250 sccm at 60°C and MPL loading amount is 0.6 mg/cm². The polymer electrolyte membrane was Nafion[®] 115.

자 연료전지와는 달리 메탄올 수용액을 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료전지의 경우 연료극에 소수성이 첨가된 MPL은 메탄올의 공급과 생성된 CO₂의 제거가 원활하게 진행되지 않아 오히려 성능 저하의 요인이 된다[9~11]. 반면에 공기극의 경우 소수성을 첨가한 MPL은 고분자 전해질 연료전지와 같이 기체 반응물의 공급 및 생성된 물의 제거가 원활히 진행되어 성능 향상의 요인으로 작용한다[14].

일반적으로 소형 DMFC 스택은 약 60°C 부근에서 운전이 이루어지므로 본 연구에서도 60°C의 운전조건에 적합한 기체 확산층을 개발하기 위한 실험을 실시하였다[15~17]. 즉, 80°C에서 얻은 MPL의 영향에 대한 결과(Figure 3)를 바탕으로 60°C 운전조건하에서 MPL의 영향을 살펴보았다. Figure 4는 공기극 MPL의 존재가 단위전지 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 공기극에 0.6 mg/cm²의 MPL을 담지시킨 것과 MPL이 없는 단위전지의 성능을 비교하였다. 연료극과 공기극의 촉매량은 백금기준 총 4 mg/cm²(연료극 : Pt-Ru 3.3 mg/cm², 공기극 : Pt 2.0 mg/cm²)을 사용하였다. Ohmic 손실 구간까지는 두 전지의 성능이 비슷하지만 물질전달 손실 구간 즉, 고전류 영역에서는 공기극에 MPL을 형성시킨 단위전지의 성능이 더 우수한 것으로 나타났다. 따라서 적절한 기공을 가지고 있는 MPL을 공기극에 도입함으로써 DMFC의 저온 성능을 일정부분 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

MPL 유무의 효과를 60°C에서는 80°C에서보다 두드러지게 볼 수 없는데, 이는 60°C에서의 반응속도가 80°C의 반응속도보다 느리기 때문이다. 연료전지의 운전 온도가 상승하면 연료극과 공기극의 반응속도가 상승하여 전체적인 단위전지 성능이 증가하게 된다[12]. 즉, 운전 온도가 상승함에 따라 더 많은 전류를 인가할 수 있어, 60°C에서는 80°C에서 운전하는 만큼의 고전류를 인가하지 못하기 때문이다. 실제로 Figure 3과 Figure 4를 비교하면 양쪽 모두 350 mA/cm² 이하에서는

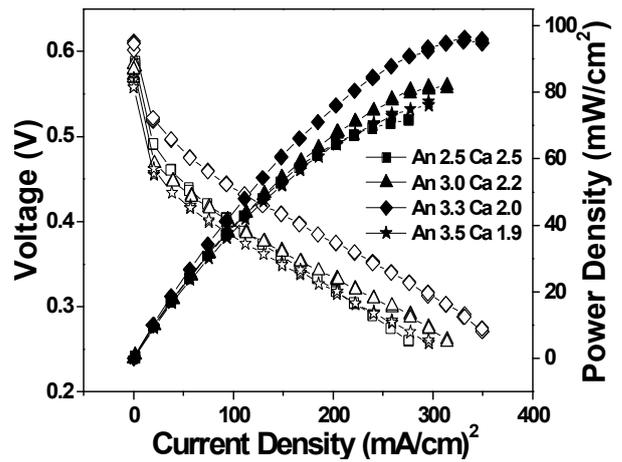


Figure 5. Effects of catalyst loading ratio on the cell performance under the operating conditions of 1 M MeOH 5 cc/min and dry air 1250 sccm at 60°C. The total catalyst amount is fixed to 4.0 mg/cm² on the basis of Pt. The polymer electrolyte membrane was Nafion[®] 115.

MPL의 영향이 크지 않다. 고전류 영역에서는 더 많은 물이 생성되어 공기극의 MPL 영향을 두드러지게 볼 수 있는 것이다.

3.3. 촉매량에 따른 성능 변화

Figure 5는 연료극과 공기극의 촉매 사용량을 백금기준 총 4 mg/cm²으로 고정하고 연료극, 공기극의 촉매 비율을 달리하여 실험한 결과다.(Table 1). 연료극의 Pt-Ru 촉매의 비율을 증가시키면 성능이 증가하며, 전지의 최고성능은 연료극에 Pt-Ru 촉매 3.3 mg/cm²(Pt 기준 2.0 mg/cm²), 공기극에 Pt 촉매 2.0 mg/cm² 일 때 나타났다. 연료극 3.5 mg/cm², 공기극 1.9 mg/cm²인 경우에는 성능이 더 이상 증가하지 않고 오히려 줄어들었다. 전체적으로 보면 공기극보다는 연료극의 백

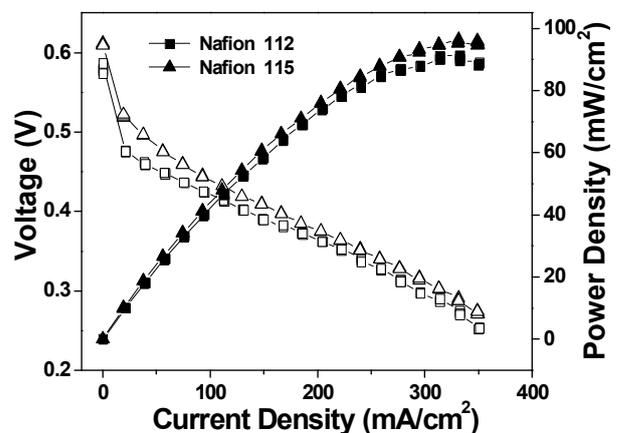


Figure 6. Effects of membrane thickness on the cell performance under the operating conditions of 1 M MeOH 5 cc/min and dry air 1250 sccm at 60°C. The polymer electrolyte membrane was Nafion[®] 115.

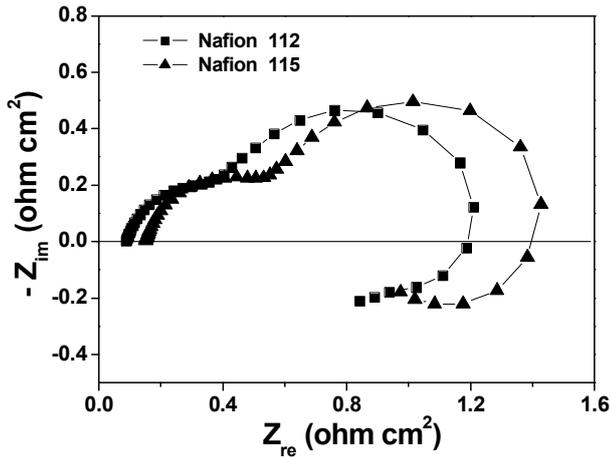


Figure 7. Impedance spectroscopy of Nafion[®] 112 and Nafion[®] 115 tested in Figure 6.

위전지 개회로 전압이 더 높게 나타났다.

Ohmic 손실 영역은 고분자 전해질막의 저항이 대부분을 차지하게 된다. Figure 7은 Nafion[®] 두께에 따른 임피던스 분석결과로서, 전해질막의 두께가 얇을수록 ohmic 저항이 작아짐을 알 수 있다. 이것은 Figure 6의 성능 그래프에서 ohmic 손실 영역의 분극곡선 기울기가 Nafion 112[®]의 경우에 더 작은 현상과 일치하는 것이다. 1 M MeOH를 공급할 경우 Nafion[®] 115의 경우 최고성능은 96 mW/cm²로 Nafion[®] 112의 91 mW/cm² 보다 높다. 하지만 이러한 성능 차이는 메탄올 농도 및 이에 따른 메탄올 크로스오버 양과 직접적인 상관관계가 있으며, 모든 메탄올 농도에서 Nafion[®] 112의 성능이 더 낮은 것은 아니다. Figure 8의 0.5 M 메탄올을 사용한 성능비교 결과를 보면, 0.5 M의 낮은 농도에서는 Nafion[®] 112의 최고 성능이 86 mW/cm²로 Nafion[®] 115의 76 mW/cm²보다 더 높게 나타났다. 이는 고분자 전해질막의

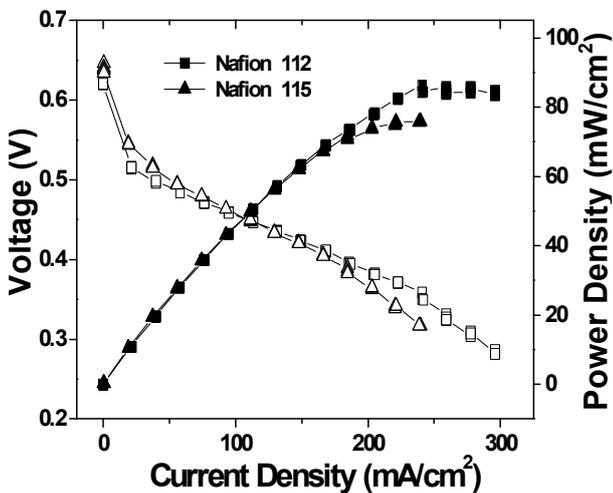
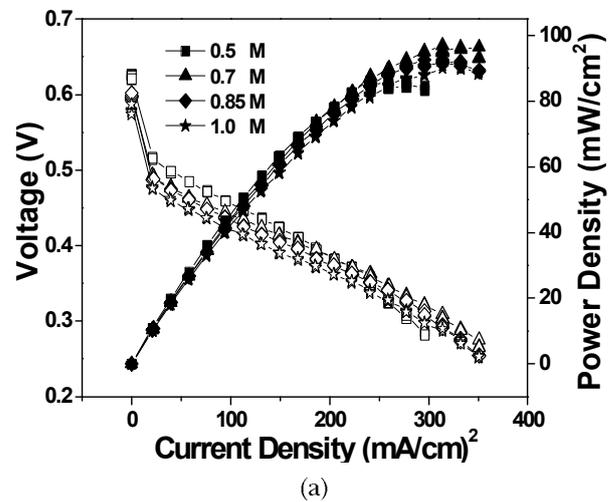


Figure 8. Effects of membrane thickness on the cell performance under the operating conditions of 0.5 M MeOH 5 cc/min and dry air 1250 sccm at 60°C. The polymer electrolyte membrane was Nafion[®] 115.

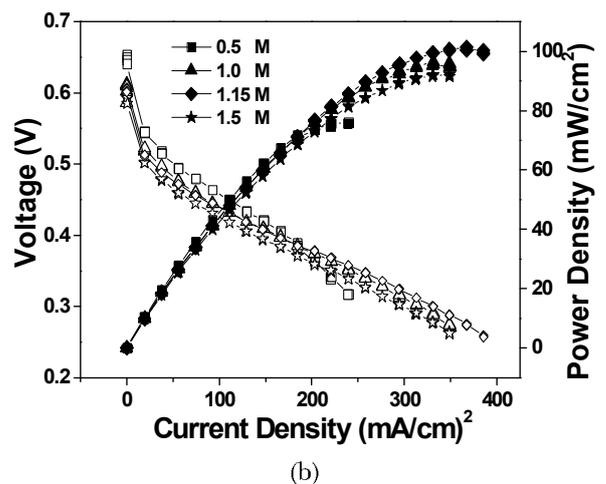


(a)

금량이 증가할 때 성능이 증가하였으나, 공기극 촉매량이 과도하게 감소하면 연료극의 촉매량이 충분하여도 성능이 감소하는 것으로 보인다.

3.4. 고분자 전해질막의 두께에 따른 성능변화

Figure 6은 Nafion[®] 두께가 MEA의 성능에 미치는 영향을 살펴본 것이다. 여기에 사용된 메탄올은 1.0 M 수용액이다. 일반적으로 Nafion[®] 112는 막의 두께가 2 mil (51 μm)로 Nafion[®] 115의 5 mil (127 μm)에 비해 40 % 수준이다. 얇은 고분자 전해질막은 메탄올 크로스오버가 크기 때문에 더 많은 메탄올이 공기극으로 넘어가 혼합전위를 발생시킨다. 그 결과로 개회로 전압(open circuit voltage)은 Nafion[®] 112일 경우 0.58 V, Nafion[®] 115는 0.61 V로 Nafion[®] 115를 사용한 단



(b)

Figure 9. Maximum cell performance at a given membrane thickness and corresponding MeOH concentration under the operating conditions of 5 cc/min MeOH and dry air 1250 sccm at 60°C. : (a) Nafion[®] 112, (b) Nafion[®] 115.

두께에 따른 최적 메탄올 농도가 존재함을 의미한다.

Figure 9는 고분자 전해질막의 두께에 따른 메탄올 농도의 효과를 보여주는 그림이다. 앞에서 살펴본 바와 같이 Nafion® 112의 경우 크로스오버를 최소화할 수 있는 저농도에서 높은 성능을 나타내고, Nafion® 115의 경우 상대적으로 고농도에서 우수한 성능을 나타낼 것으로 예상되어 Nafion® 112는 저농도에서, Nafion® 115는 고농도에서 성능을 중점적으로 살펴보았다. Nafion® 112 (Figure 9 a)에서는 0.7 M MeOH에서 91 mW/cm²의 최고 성능을 나타내었고 Nafion® 115 (Figure 9 b)에서는 1.15 M MeOH를 공급하였을 때 101 mW/cm²의 가장 높은 성능을 나타내었다.

이상에서 살펴본 바와 같이 고분자 전해질막의 저항을 감소시키려면 두께가 얇은 것이 유리하나, 메탄올크로스오버가 증가하는 문제 때문에 최적 농도가 존재하게 된다. 즉, 메탄올 농도가 높으면 두꺼운 전해질 막이 유리하고, 메탄올 농도가 낮으면 전해질 막의 두께가 얇아서 전해질막 저항이 낮은 것이 유리하다.

4. 결 론

직접 코팅법으로 MEA를 제조하고 기체 확산층, 촉매량, 전해질막, 및 메탄올 농도 등의 운전변수가 연료전지 성능에 미치는 영향을 살펴보았다. 물질 전달 향상을 위한 GDL의 조합은 연료극은 MPL이 없는 것이 유리하였고, 공기극은 0.6 mg/cm² MPL을 도포한 것이 유리하였다. 백금의 총 사용량을 4.0 mg/cm²으로 고정하였을 때, 연료극과 공기극의 촉매 비율은 연료극에 Pt-Ru 3.3 mg/cm², 공기극에 Pt 2.0 mg/cm²인 MEA의 성능이 가장 우수하였다. 즉, 반응속도가 느린 연료극 쪽의 촉매량이 큰 것이 유리하였으나, 공기극 촉매량이 너무 낮으면 성능이 감소하는 경향을 보였다. 따라서 연료극과 공기극의 촉매량 비율은 적절하게 조절되어야 한다. 고분자 전해질막의 두께에 따른 성능은 메탄올의 크로스오버와 전해질막의 저항에 의해 결정되었으며, 연료극에 공급되는 메탄올 수용액 농도에 따라 차이를 보였다. 가장 우수한 성능은 101 mW/cm²이며 이때의 MEA의 제조조건은 1) Nafion® 115를 고분자 전해질막으로 사용하고, 2) 총 촉매 사용량 4 mg/cm² 기준으로 연료극에는 Pt-Ru 촉매 3.3 mg/cm², 공기극에는 Pt 촉매 2.0 mg/cm²을 사용하고, 3) 공기극에 MPL이 0.6 mg/cm² 사용된 기체 확산층을 사용하여 직접 코팅법으로 제조한 MEA이다. 그러나 이러한 MEA의 제조조건과 조성은 사용된 촉매, 기체확산층, 전해질막의 종류와 특성에 따라 다르게 나타나므로, 구성요소의 특성에 따라 최적조건을 찾아야 한다.

감 사

본 연구는 2007년도 차세대 신기술 개발사업의 일환으로 진행되고 있는 DMFC용 고성능 MEA 및 전해질막 상업화 기반기술 개발(과제번호 : 10029900) 과제의 지원을 받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lu, G. Q., and Wang, C. Y., "Development of High Performance Micro DMFCs and a DMFC Stack," *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, **3**, 131~136 (2006).
2. Kim, D., Lee, J., Lim, T. H., Oh, I. H., and Ha, H. Y., "Operational Characteristics of a 50W DMFC Stack," *J. Power Sources*, **155**, 203~212 (2006).
3. Freya, T., and Linardib, M., "Effects of Membrane Electrode Assembly Preparation on The Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Performance," *Electrochim. Acta*, **50**, 99~105 (2004).
4. Wan, N., Mao, Z., Wang, C., and Wang, G., "Performance of an Integrated Composite Membrane Electrode Assembly in DMFC," *J. Power Sources*, **163**, 725~730 (2007).
5. Reshetenko, T. V., Kim, H. T., Lee, H., Jang, M., and Kweon, H. J., "Performance of a Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) at Low Temperature: Cathode Optimization," *J. Power Sources*, **160**, 925~932 (2006).
6. Wang, S., Sun, G., Wang, G., Zhou, Z., Zhao, X., Sun, H., Fan, X., Yi, B., and Xin, Q., "Improvement of Direct Methanol Fuel Cell Performance by Modifying Catalyst Coated Membrane Structure," *Electrochem. Commun.*, **7**, 1007~1012 (2005).
7. Knight, S. D., Colbow, K. M., St-Pierre, J., and Wilkinson, D. P., "Aging Mechanisms and Lifetime of PEFC and DMFC," *J. Power Source*, **127**, 127~134 (2004).
8. Song, S. Q., Liang, Z. X., Zhou, W. J., Sun, G. Q., Xin, Q., Stergiopoulos, V., and Tsiakaras, P., "Direct Methanol Fuel Cells: the Effect of Electrode Fabrication Procedure on MEAs Structural Properties and Cell Performance," *J. Power Sources*, **145**, 495~501 (2005).
9. Xu, C., Zhao, T. S., and Ye, Q., "Effect of Anode Backing Layer on the Cell Performance of a Direct Methanol Fuel Cell," *Electrochim. Acta*, **51**, 5524~5531 (2006).
10. Gogel, V., Frey, T., Zhu, Y. S., Friedrich, K. A., Jotissen, L., and Garche, J., "Performance and Methanol Permeation of Direct Methanol Fuel Cells: Dependence on Operating Conditions and on Electrode Structure," *J. Power Sources*, **127**, 172~180 (2004).
11. Zhang, J., Yin, G. P., Lai, Q. Z., Wang, Z. B., Cai, K. D., and Liu, P., "The Influence of Anode Gas Diffusion Layer on the Performance of Low-temperature DMFC," *J. Power Sources*, **168**, 453~458 (2007).
12. Ge, J., and Liu, H., "Experimental Studies of a Direct Methanol Fuel Cell," *J. Power Sources*, **142**, 56~69 (2005).
13. Lindermeir, A., Rosenthal, G., Kunz, U., and Hoffmann, U., "On the Question of MEA Preparation for DMFCs," *J. Power Sources*, **129**, 180~187 (2004).

14. Wang, X. L., Zhang, H. M., Zhang, J. L., Xu, H. F., Tian, Z.Q., Chen, J., Zhong, H. X., Liang, Y. M., and Yi, B.L., "Micro-porous Layer with Composite Carbon Black for PEM Fuel Cells," *Electrochim. Acta*, **51**, 4909~4915 (2006).
15. Dohle, H., Schmitz, H., Bewer, T., Mergel, J. and Stolten, D., "Development of a Compact 500 W Class Direct Methanol Fuel Cell Stack," *J. Power Sources*, **106**, 313~322 (2002).
16. Liu, Y., Xie, X., Shang, Y., Li, R., Qi, L., Guo, J., and Mathur, V. K., "Power Characteristics and Fluid Transfer in 40 W Direct Methanol Fuel Cell Stack," *J. Power Sources*, **164**, 322~327 (2007).
17. Valdez, T. I., Firdosy, S., Koel, B., and Narayanan, S. R., "Investigation of Ruthenium Dissolution in Advanced Membrane Electrode Assemblies for Direct Methanol Based Fuel Cell Stacks," *ECS Trans.*, **1**, 293~303 (2006).