

새로운 전극 바인더(sPEEK/Nafion)를 도입한 직접 메탄올 연료전지의 성능 : 바인더 함량의 영향

정호영 · 박정기[†]

한국과학기술원 생명화학공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
(2007년 2월 16일 접수, 2007년 3월 22일 채택)

Performance of Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) based on New Electrode Binder (sPEEK/Nafion): Effect of Binder Content

Ho-Young Jung and Jung-Ki Park[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering (BK21 Graduate Program), Korea Advanced Institute of Science and Technology,
373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
(Received 16 February 2007, accepted 22 March 2007)

요 약

술폰화한 폴리(에테르에테르케톤)(sPEEK)과 나피온(Nafion) 아이오노머를 혼합한 새로운 전극 바인더를 제조하여 DMFC 용 음극 바인더로서 적용 가능성을 고찰하였다. 새롭게 제조한 혼합 바인더는 높은 수소 이온 전도도와 메탄올 전달 속도 및 낮은 용해도와 우수한 기계적 물성을 나타냈다. 이를 도입한 음극에서 혼합 바인더 함량에 따른 셀 성능을 고찰하였으며, 10 wt% 혼합 바인더를 도입한 음극으로 구성된 셀이 가장 우수한 성능을 나타냈다.

Abstract – A new electrode binder mixed with sulfonated poly (ether ether ketone) (sPEEK) and Nafion is prepared and investigated as an anode binder for direct methanol fuel cell (DMFC). The mixed binder (95 wt% sPEEK/5 wt% Nafion) shows high proton conductivity and methanol transport rate as well as no dissolution and brittleness. The effect of content as an anode binder on the performance of the cell with the given cathode is investigated. The unit cell with the anode containing 10wt% mixed binder showed the highest cell performance.

Key words: Poly(ether ether ketone), Nafion, Binder, Electrochemical Activity, Fuel Cell

1. 서 론

최근 정보통신 기술의 급속한 발달은 휴대용 전자 기기의 고성능, 고기능성 및 장시간 연속 사용 특성을 요구하고 있다. 따라서 이들에게 에너지를 공급해주는 장치가 전자기기 제품의 성능을 좌우하는 핵심 기술 요소가 되고 있다. 이러한 기술적 요구는 향후 휴대용 전자 기기의 전원으로 기대되는 직접 메탄올 연료전지에 관한 연구를 더욱 활발하게 하고 있으며, 그 결과 성능에 가장 큰 영향을 주는 촉매와 고분자 전해질 막 관련 기술이 최근 크게 발전하였다.

특히, 고분자 전해질 막 관련 기술은 수소 이온 전도도와 화학적, 기계적 안정성 등이 우수한 나피온 막(DuPont)을 비롯하여, 최근에는 술폰화된 폴리(에테르에테르케톤)(poly(ether ether ketone)), 폴리(아릴렌에테르설폰)(poly(arylene ether sulfone)), 폴리이미드(polyimide) 등이 나피온 대체막으로 많이 연구되고 있다[1-3]. 이들 대체막은 나

피온 막의 문제점인 높은 메탄올 투과도와, 고온(80 °C 이상)에서의 낮은 수소 이온 전도도 및 높은 제조 단가 등을 크게 개선하여 직접 메탄올 연료전지의 상업화를 더욱 가속시키고 있다. 그럼에도 불구하고, 직접 메탄올 연료전지 상용화를 위해서는 성능, 크기, 소음, 수명(장기 안정성) 등의 기술 향상이 더욱 요구된다. 이 중에서 장기 안정성은 촉매와 고분자 막 등의 소재 자체의 장기 안정성뿐만 아니라 이들이 이루는 계면의 안정성에 의해 크게 영향을 받는다. 따라서 고분자 전해질 막과 촉매를 담지한 전극간의 계면 안정성 향상 기술은 직접 메탄올 연료전지의 장기 안정성, 즉, 연료전지 수명을 효과적으로 증가시킬 수 있는 중요한 기술 중 하나이다.

막과 전극간의 계면 안정화 기술의 선행 연구는 전극과의 상용성(compatibility) 향상을 위한 고분자 전해질 막 표면 개질 방법[4], 유리전이 온도 강하를 통한 MEA 접합성 향상이나 함수율 제어를 통한 치수 안정성 향상과 같은 막 자체 특성을 개선하는 방법[5], 그리고 전해질 막과 상용성이 우수한 고분자를 전극 바인더로 도입하는 방법[6] 등이 있다. 전극 바인더를 제어하는 방법은 계면 안정성

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jungpark@kaist.ac.kr

뿐만 아니라 전극 구조도 함께 제어할 수 있어 효과적으로 성능을 향상시킬 수 있다는 장점때문에 최근 관심이 대두되고 있다. 그러나, 기존에 전극 바인더로 많이 이용되는 나피온 아이오노머는 캐스팅(recast Nafion) 후에 크랙 발생이 심하고, 연료로 공급되는 메탄올 용액에 대하여 용해되는 특성이 있다[7-11]. 또한 나피온 아이오노머는 상기의 대체막들과 상용성이 낮아 셀 구동시 막과 전극간의 계면 탈리가 발생하여 계면 안정성이 크게 저하되어 셀 성능이 급격히 감소한다[6]. 따라서 직접 메탄올 연료전지의 성능 및 장기 안정성 향상을 위해서 새로운 전극 바인더에 관한 연구가 필요하다.

이러한 문제를 해결하고자, 최근에 용해도 및 크랙 발생이 없고 대체막(술폰화된 폴리에테르에테르케톤, sPEEK)과 상용성이 우수한 새로운 전극 바인더를 개발하였다. 새로운 전극 바인더는 sPEEK 막과 상용성을 고려하여 sPEEK 고분자를 전극 바인더 물질의 기본 매트릭스로 하였으며 여기에 연료(메탄올) 전달 특성이 우수한 나피온 아이오노머를 소량 도입함으로써 전극 촉매에 연료 물질 전달이 용이한 새로운 혼합 바인더를 제조하였다[12]. 그러나, 새로운 전극 바인더가 도입된 셀은 우수한 장기 구동 특성에도 불구하고, 초기 성능이 만족스럽지 못하였다. 이에 본 연구에서는 새로운 대체 바인더를 도입한 셀의 초기 성능을 향상시키고자, 전극 내 바인더의 함량에 따른 셀 성능 변화를 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시약 물질

술폰화 반응을 위한 PEEK 및 진한 황산(95%)과 디메틸아세트아마이드(DMAC), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 이소프로필 알코올(IPA), 메탄올 등의 시약은 알드리치(Aldrich)에서 구입하였으며, 나피온 용액(5 wt%)은 듀폰에서 구하였다.

2-2. PEEK의 술폰화 반응

PEEK(Mw: 20,000~30,000)를 90 °C 진공 오븐에서 24시간 건조한다. 진한 황산 50 cc를 반응기(100 cc)에 넣고 50 °C로 유지시킨 후 미리 건조해 둔 PEEK 2 g을 넣고 교반기로 강하게 돌리면서 약 6시간 동안 반응시킨다. 이후 술폰화된 PEEK(sPEEK)는 과량의 증류수에서 침전시켜 회수한다. 회수된 sPEEK는 필터링 후에 수차례 증류수에서 세척한다. 이렇게 얻은 sPEEK를 50 °C 오븐에서 24시간 건조한 후, 진공오븐에서 추가로 24시간 더 건조한다. sPEEK의 술폰화 정도(degree of sulfonation, DS)는 ¹H NMR 방법으로 결정한다[1]. 본 실험에 사용한 sPEEK의 DS는 47%를 사용하였다.

2-3. 혼합 바인더와 이를 도입한 음극 및 MEA 제조

제조한 sPEEK를 DMAC에 녹여 5 wt% 용액을 제조한다. sPEEK 용액(5 wt%)과 나피온 용액(5 wt%)을 95 : 5의 질량 비율로 섞고 교반하여 혼합 바인더(5 wt%) 용액을 제조한다.

음극 제조를 위한 촉매 슬러리는 백금/루테튬 촉매와 위에서 제조한 혼합 바인더를 촉매 대비 0, 5, 10, 20 wt% 기준으로 함께 섞은 다음 초음파로 분산시킨다. 이들 촉매 슬러리는 점도 조절을 위하여 추가로 DMAC를 소량 첨가할 수 있다. 제조한 촉매 슬러리는 음극 제조를 위하여 카본 페이퍼(TGP-H-30, Toray)에 5 mg cm⁻² 촉매 함량으로 도포한 후 80 °C에서 건조한다.

본 실험을 위해 양극은 백금 블랙 촉매와 sPEEK 용액(5 wt%)으로 촉매 슬러리를 제조한 후 음극과 동일한 과정으로 카본 페이퍼(TGP-H-30, Toray)에 5 mg cm⁻² 촉매 함량으로 도포한 후 80 °C에서 건조한다. 또한 본 실험에 사용한 고분자 전해질 막은 위에서 제조한 sPEEK를 NMP 용매에 15 wt%로 녹인 후 유리판 위에서 캐스팅하였다. 이후 50 °C에서 24시간 건조 후 증류수 중에서 펠링(peeling)하고 다시 140 °C 진공 오븐에서 24시간 건조하여 수소 이온 전도성 고분자 전해질 막을 제조한다.

위에서 제조한 고분자 전해질 막을 사이에 두고 양극과 음극을 서로 마주보게 정렬한 다음 핫-프레스(hot-press)로 158 °C에서 열가압하여 MEA를 완성하였다. 제조한 MEA 성능 확인을 위하여 셀킷트에 장착한 후 음극에는 2 M 메탄올 용액을 1 cc min⁻¹으로 공급하고, 양극에는 산소를 200 cc min⁻¹으로 공급한다. 셀 구동 온도는 30 °C로 설정하였다.

2-4. 바인더 특성 실험

혼합 바인더의 용해도 실험은 다음과 같이 진행하였다[11]. 바인더 막을 80 °C 진공 오븐에서 건조한 후, 중량을 측정한다. 2 M 메탄올 용액에 담그고 24시간 동안 초음파 처리한다. 남은 고형물을 필터로 거른 후 진공 오븐에서 건조하여 중량을 측정한다. 용해도는 백분율로 계산한다.

바인더 막의 메탄올 전달 속도는 투과도 실험을 통하여 확인하였다[13]. 투과도 장치 한쪽 셀에는 2 M 메탄올 용액을 채우고, 다른 한쪽은 초순수를 채운 후, 초순수를 채운 셀에서의 메탄올 농도 변화를 RI detector(BISCHOFF)로 확인한다.

2-5. 전기 화학 실험

혼합 바인더가 도입된 음극의 전기적 활성을 확인하기 위하여 cyclic voltammetry(CV) 실험을 Solartron Analytical 1470 Cell Test System으로 실시하였다[14, 15]. 셀 구동 온도 30 °C에서 실시한 CV 실험은 0.001~1.2 V 범위에서 scan rate 10 mV sec⁻¹로 진행하였다.

바인더 막의 수소 이온 전도도는 EIS(electrochemical impedance spectroscopy)로 확인하였다. 임피던스 스펙트럼은 주파수 영역 1 Hz에서 10⁶ Hz 범위에서 측정되었다. 본 실험에서 바인더 막의 수소 이온 전도도 측정을 위하여 사용된 방법은 in-plane 방식이었다[16].

2-6. 미세 구조 분석

표면 상분리 관찰은 AFM(Di 3100)으로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

새롭게 제조한 혼합 바인더가 DMFC 전극에 적용 가능한지 확인하기 위하여 바인더의 수소 이온 전도 특성을 살펴보았다. 기존 나피온 바인더, 순수한 sPEEK 바인더, 그리고 새롭게 제조한 혼합 바인더(95 wt% sPEEK/5 wt% Nafion)의 수소 이온 전도도를 Table 1에 정리하였다. 혼합 바인더는 기존 나피온 바인더나 sPEEK 바인더보다 높은 수소 이온 전도도를 나타냈다. 수소 이온 전도도는 함수량과 밀접한 관계가 있으며, 이는 함수량에 따라 수소 이온의 해리도와 이동도에 크게 영향을 주기 때문이다. Table 1에서 알 수 있듯이, 혼합 바인더는 순수한 sPEEK 바인더보다 함수량이 높은 것을 확인할 수 있다. 혼합 바인더의 함수량이 높은 이유는 바인더 막

Table 1. Proton conductivities of various binder membranes at 30 °C (fully hydrated state)

Binder	Nafion binder	sPEEK(DS47%) binder	Mixed binder [95 wt% sPEEK (DS47%) / 5 wt% Nafion]
Proton conductivity (S cm^{-1})	0.039	0.047	0.087
Water uptake (%)	19	40.6	56.6
Dissolution (dissolution, %)	18	0	0
2M methanol transport rate ($10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	2.1	1.6	1.8

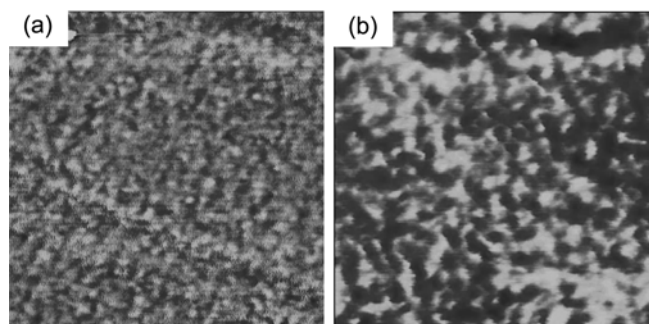


Fig. 1. TM-AFM images of (a) sPEEK binder membrane (b) mixed binder membrane.

구조의 차이에서 찾을 수 있다. Fig. 1은 순수한 sPEEK 바인더 막과 혼합 바인더 막 표면의 친수기·비수기 상분리 상태를 TM-AFM (tapping mode atomic force microscopy)으로 확인한 결과이다. 바인더 막들의 AFM 상은 상대습도 45%, 실온에서 이루어졌으며, $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ 크기로 관찰하였다. AFM 상에서 어두운 부분은 친수기들이 이루는 영역이고, 밝은 부분은 비수기들이 이루는 영역을 나타낸다[17]. Fig. 1의 TM-AFM 상의 명암 차이를 통해 sPEEK 바인더 막보다 혼합 바인더 막에서 친수성과 비수성의 상분리가 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. 또한 친수성 영역간의 연결도 혼합 바인더가 더욱 우수함을 알 수 있다. 따라서 혼합 바인더에서 친수기·비수기 상분리가 잘 일어날 뿐만 아니라, 발달된 친수성 영역들은 흡수량 증가 요인으로 작용하였으며, 이로 인해 수소 이온 전도도가 향상되었음을 알 수 있다.

전극 바인더의 특성 중 용해도(dissolution)는 DMFC 장기 구동에서 매우 중요한 변수이다. 기존 나피온 바인더는 연료로 공급되는 메탄올 용액에 대하여 일부 용해 특성이 있는 것으로 보고되었다 [7-11]. 그러나 Table 1에 나타냈듯이, 혼합 바인더는 용해도가 나타나지 않았다. 이는 혼합 바인더가 과량의 sPEEK에 기초하여 나피온 바인더보다 높은 결정성을 갖기 때문임을 Fig. 2의 wide-angle x-ray diffraction(WAXD) data로 확인할 수 있다. 메탄올 용액에서 위와 같은 낮은 용해 특성은 DMFC의 장기 구동시 전극 촉매를 지지해주고, 촉매의 석출을 억제한다. 그리고, 촉매/바인더 및 전극바인더/전해질 막간의 계면 접착력을 유지시켜 계면 저항 증가를 억제함으로써 셀 성능 감소를 최소화할 수 있다. 또한 나피온 바인더는 캐스팅 후 크랙 발생이 매우 심하지만, 혼합 바인더는 캐스팅 후에 매우 안정적임을 Fig. 3에서 알 수 있다. 나피온 바인더가 크랙 발생이 심한 이유는 분자량에 기인하기보다 미세 구조상 마이셀(micelle)간의 interaction이 약하기 때문이다[18]. 나피온 바인더의 크랙 발생은 전극 내에서도 나타날 것으로 예상되며, 이는 용해도를 증가시킬 뿐만 아니라, 계면 접착력을 감소시켜 셀의 계면 저항을 크게 증가시킨다. 따라서 혼합 바인더의 캐스팅 후 막 상태는 기존 나피온 바인더에

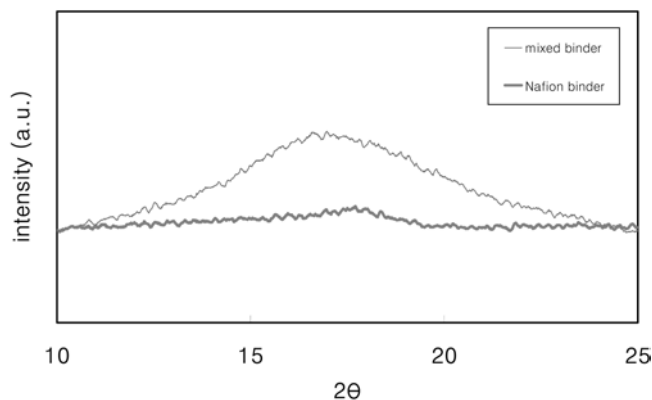


Fig. 2. WAXD of mixed binder and Nafion binder.

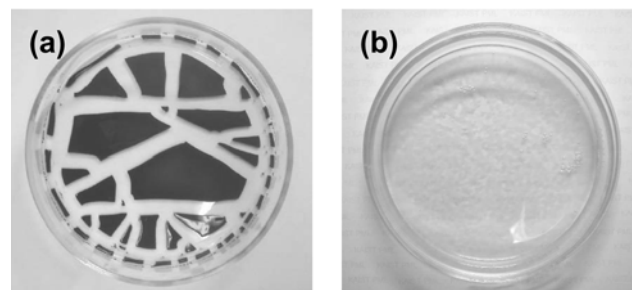


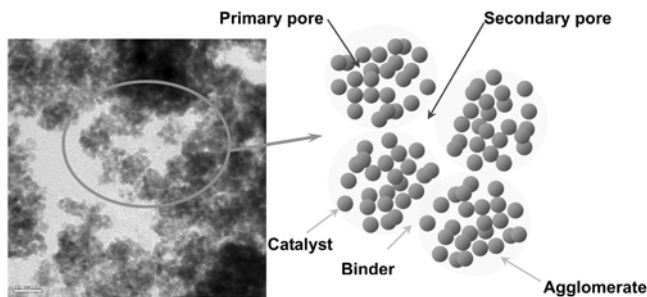
Fig. 3. After casting binders (a) Nafion binder (b) mixed binder.

비해 장기 구동시 더욱 안정할 것으로 예상된다.

최근 나피온 막의 높은 메탄올 투과도와 높은 제조 단가 문제를 해결하고자 sPEEK과 같은 탄화수소계 고분자 막에 대한 연구가 활발하다. 그러나 sPEEK 막은 기존 나피온 바인더와 상용성(compatibility)이 낮아 셀 구동시 막과 전극간의 탈리가 발생함을 관찰할 수 있다[6]. 따라서, 전극 바인더는 전해질 막과 상용성(compatibility)을 가져야 한다. sPEEK 막은 sPEEK 바인더와 상용성이 우수하여 계면 탈리 발생 가능성이 적다. 그러나, sPEEK는 나피온에 비해 메탄올 전달 특성이 현저히 떨어짐을 Table 1에서 알 수 있다. sPEEK 막과 상용성을 유지하면서 메탄올 전달 특성을 개선하고자 소량의 나피온을 도입하였던 혼합 바인더는 sPEEK 바인더보다 메탄올 전달 특성이 13% 정도 개선됨을 Table 1에서 확인할 수 있다. 이는 Fig. 4의 전극 기공 구조상[11, 19, 20, 21] 촉매 agglomerate 간에 이루어진 2차 기공(secondary pore)에 전달된 메탄올이 바인더와 함께 aggregation된 촉매 agglomerate 내를 통과하여 촉매들간에 이루는 1차 기공(primary pore)까지 더 빠르게 전달될 수 있다는 의미이다. 즉, 바인더의 높은 메탄올 전달 속도는 메탄올 용액을 전극 촉매에 빠르게 접촉시켜 줌으로써 원활한 전기화학 반응을 유도하고, 결과적으로 셀 성능을 향상시켜줄 수 있으며

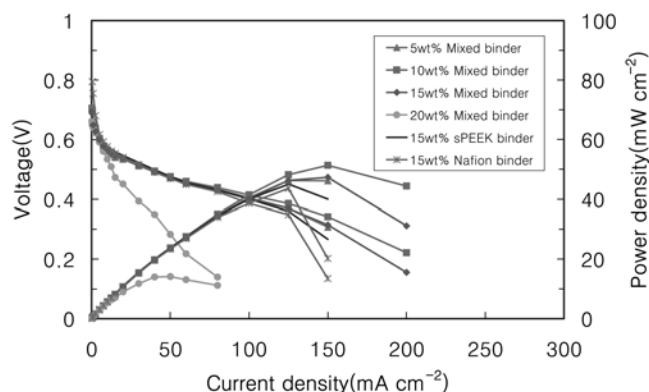
Table 2. Electrochemical activities of anodes with respect to the binder content

Binder content (wt%)	sPEEK binder (15 wt%)	Mixed binder (5 wt%)	Mixed binder (10 wt%)	Mixed binder (15 wt%)	Mixed binder (20 wt%)
Charge (mC)	313.99	343.38	355.3	315.09	277.64

**Fig. 4. Schematic of pores in the electrode.**

로 바인더 제조시 중요한 특성이라고 할 수 있다.

위에서 고찰한 내용을 바탕으로 혼합 바인더를 DMFC 음극에 적용하여 적절한 바인더 함량을 구하고자 전극 내 바인더 함량에 따라 전극을 제조하였고, CV 기법을 통해 위에서 제조한 전극의 columbic charge를 확인하였다. Table 2에 나타냈듯이, 전극의 전기 화학적 활성은 혼합 바인더 함량 10 wt%를 도입한 전극의 charge량이 가장 높은 것으로 나타나 전극 내에서 적절한 혼합 바인더의 양은 10 wt%임을 확인할 수 있었다. 위에서 제조한 음극으로 셀 성능을 확인하기 위하여 MEA를 구성하고 연료를 연속 공급하면서 셀을 구동하였다. 비교를 위하여 sPEEK 바인더와 통상적으로 직접 메탄올 연료전지에서 가장 많이 사용되는 나피온 바인더를 각각 15 wt% 도입한 셀도 함께 고찰하였다. 연료 공급 14일 경과 후 30 °C에서의 셀 성능을 나타낸 Fig. 5의 결과를 살펴보면, 기존 나피온 바인더보다 sPEEK 바인더가 도입된 셀의 성능이 높았으며, 이는 전극 바인더로써 나피온보다 sPEEK가 sPEEK 막과의 상용성이 더 우수하기 때문이다[6]. 즉, 막과 전극간의 우수한 상용성은 셀 저항을 감소시켜 셀 성능을 향상시키게 된다. 또한, sPEEK 바인더는 나피온 바인더보다 더 높은 수소 이온 전도도, 낮은 용해도 및 우수한 기계적 물성 등을 가진 것도 셀 성능을 향상시킨 이유가 된다. sPEEK 바인더와 혼합 바인더가 각각 15 wt% 도입된 셀 성능 비교 결과에서는 혼합 바인더가 도입된 셀의 성능이 우수함을 알 수 있

**Fig. 5. Performance of unit cell with various anode binder (at 30 °C after 14 days continuous fuel supply).**

다. 이는 혼합 바인더가 sPEEK 바인더보다 더 높은 수소 이온 전도도 및 메탄올 전달 속도를 가지기 때문에 음극에서 메탄올 전달 및 프로톤 전달 측면에서 보다 유리했기 때문이다. 음극에 도입한 혼합 바인더 함량에 따른 셀 성능의 변화에서는 10 wt% 혼합 바인더를 도입한 셀 성능이 가장 우수한 것으로 나타났다. 이는 10 wt% 혼합 바인더를 도입한 전극이 5, 15, 20 wt% 혼합 바인더를 도입한 셀보다 전기 화학적 활성이 높았기 때문이다.

4. 결 론

새롭게 개발한 혼합 바인더(95 wt% sPEEK/5 wt% Nafion)는 기존 나피온 바인더보다 수소 이온 전도도, 용해도 및 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 sPEEK 고분자 전해질 막에 대하여 상용성 측면에서 우수한 특성을 가진 것으로 확인되었다. 또한 혼합 바인더는 sPEEK 바인더보다 높은 메탄올 전달 속도를 가지고 있어 음극에서 일어나는 메탄올 산화 반응에 유리하다. 이를 바탕으로 혼합 바인더를 음극에 도입하여 혼합 바인더 함량에 따른 전극의 전기 화학적 활성을 확인한 결과 전극 내에서 적절한 혼합 바인더 함량은 10 wt%임을 알 수 있었다. 높은 전기화학적 활성은 셀 성능과 밀접한 관계를 가지고 있으며, 셀 성능 확인결과, 음극에 10 wt% 혼합 바인더를 도입한 셀이 가장 우수하게 나타났다.

참고문헌

- Kaliaguine, S., Mikhailenko, S. D., Wang, K. P., Xing, P., Robertson, G. and Guiver, M., "Properties of SPEEK Based PEMs for Fuel Cell Application," *Catalysis Today* **82**, 213-222(2003).
- Harrison, W. L., Hickner, M. A., Kim, Y. S. and McGrath, J. E., "Poly(Arylene Ether Sulfone) Copolymers and Related Systems from Disulfonated Monomer Building Blocks: Synthesis, Characterization, and Performance-A Topical Review," *Fuel Cells* **5**(2), 201-212(2005).
- Miyatake, K., Zhou, H., Matsuo, T., Uchida, H. and Watanabe, M., "Proton Conductive Polyimide Electrolytes Containing Trifluoromethyl Groups: Synthesis, Properties, and DMFC Performance," *Macromolecules* **37**, 4961-4966(2004).
- Cho, K. Y., Jung, H. Y., Choi, N. S., Sung, S. J., Park, J. K., Choi, J. H. and Sung, Y. E., "A Coated Nafion Membrane With a PVdF Copolymer/Nafion Blend for Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs)," *Solid State Ionics* **176**(39-40), 3027-3030(2005).
- Lin, J. C., Ouyang, M., Fenton, J. M., Kunz, H. R., Koberstein, J. T. and Cutlip, M. B., "Study of Blend Membranes Consisting of Nafion and Vinylidene Fluoride-Hexafluoropropylene Copolymer," *J. Appl. Pol. Sci.* **70**, 121-127(1998).
- Jung, H. Y., Cho, K. Y., Sung, K. A., Kim, W. K. and Park, J. K., "The Effect of Sulfonated Poly(ether ether ketone) as an Electrode Binder for Direct Methanol Fuel Cell," *J. Power Sources*, **163**(1), 56-59(2006).
- Moore, R. B. and Martin, C. R., "Chemical and Morphological

- Properties of Solution-Cast Perfluorosulfonate Ionomers," *Macromolecules* **21**, 1334-1339(1988).
8. Moore, R. B. and Martin, C. R., "Procedure for Preparing Solution-Cast Perfluorosulfonate Ionomer Films and Membranes," *Anal. Chem.* **58**, 2569-2570(1986).
9. Siroma, Z., Fujiwara, N., Ioroi, T., Yamazaki, S., Yasuda, K. and Miyazaki, Y., "Dissolution of Nafion Membrane and Recast Nafion Film in Mixtures of Methanol and Water," *J. Power Sources* **126**, 41-45(2004).
10. Zook, L. A. and Leddy, J., "Density and Solubility of Nafion: Recast, Annealed, and Commercial Films," *Anal. Chem.* **68**, 3793-3796(1996).
11. Jung, H. Y., Cho, K. Y., Lee, Y. M., Park, J. K., Choi, J. H. and Sung, Y. E., "Influence of Annealing of Membrane Electrode Assembly (MEA) on Performance of Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)," *J. Power Sources*, **163**(2), 952-956(2007).
12. Jung, H. Y., Sung, K. A., Kim, W. K., Jung, Y. C., Ha, H. Y. and Park, J. K., "New Electrode Binder for Anode of DMFC," in preparation (2007).
13. Kim, Y. S., Hickner, M. A., Dong, L., Pivovar, B. S. and McGrath, J. E., "Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Copolymer Proton Exchange Membranes: Composition and Morphology Effects on the Methanol Permeability," *J. Membrane Science* **243**, 317-326 (2004).
14. Jiang, R., Kunz, H. R. and Fenton, J. M., "Investigation of Membrane Property and Fuel Cell Behavior with Sulfonated Poly(ether ether ketone) Electrolyte: Temperature and Relative Humidity Effects," *J. Power sources* **150**, 120-128(2005).
15. Dinh, H. N., Ren, X., Garzon, F. H., Zelenay, P. and Gottesfeld, S., "Electrocatalysis in Direct Methanol Fuel Cells; in-situ Probing of PtRu Anode Catalyst Surfaces," *J. Electroanalytical Chemistry* **491**, 222-233(2000).
16. Vielstich, W., Lamm, A. and Gasteiger, H. A., *Handbook of Fuel Cells*, Vol. III, 527(2003).
17. Kim, Y. S., Dong, L., Hickner, M. A., Pivovar, B. S. and McGrath, J. E., "Processing Induced Morphological Development in Hydrated Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Copolymer Membranes," *Polymer* **44**, 5729-5736(2003).
18. Gebel, G., Aldebert, P. and Pineri, M., "Structure and Related Properties of Solution-Cast Perfluorosulfonated Ionomer Films," *Macromolecules* **20**, 1425-428(1987).
19. Siroma, Z., Sasakura, T., Yasuda, K., Azuma, M. and Miyazaki, Y., "Effects of Ionomer Content on Mass Transport in Gas Diffusion Electrodes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Electroanalytical Chemistry* **546**, 73-78(2003).
20. Passalacqua, E., Lufrano, F., Squadrito, G., Patti, A. and Giorgi, L., "Nafion Content in the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells: Effects on Structure and Performance," *Electrochimica Acta* **46**, 799-805(2001).
21. Nordlund, J., Roessler, A. and Lindbergh, G., "The Influence of Electrode Morphology on the Performance of a DMFC Anode," *J. Applied Electrochemistry* **32**, 259-265(2002).