

## PEMFC MEA 제조 방법에 따른 성능 및 내구성

정재현 · 송명현\* · 정희범\*\* · 나일채\*\*\* · 이정훈\*\*\* · 이 호\*\*\* · 박권필†

순천대학교 화학공학과  
 540-742 전남 순천시 매곡동 315  
 \*순천대학교 전기제어공학과  
 540-742 전남 순천시 매곡동 315  
 \*\*순천대학교 기계공학과  
 540-742 전남 순천시 매곡동 315  
 \*\*\*(주)CNL Energy  
 540-742 전남 순천시 매곡동 315

(2014년 3월 7일 접수, 2014년 4월 8일 수정본 접수, 2014년 4월 12일 채택)

## Performance and Durability of PEMFC MEAs Fabricated by Various Methods

Jaehyeun Jeong, Myunghyun Song\*, Hoibum Chung\*\*, Ilchai Na\*\*\*, Junghoon Lee\*\*\*, Ho Lee\*\*\* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea  
 \*Department of Electric Control Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea  
 \*\*Department of Mechanical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea  
 \*\*\*CNL Energy Co, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea

(Received 7 March 2014; Received in revised form 8 April 2014; accepted 12 April 2014)

### 요 약

고분자 전해질 연료전지의 성능과 내구성에 미치는 막 전극 접합체(MEA) 제조방법의 영향에 대해 연구하기 위해 닥터 블레이드 방법, 스프레이 방법, 스크린 프린트 방법 그리고 스크린 프린트+스프레이 방법에 의해 MEA를 제조하였다. 제조된 MEA를 체결한 단위전지의 성능을 측정해 각 MEA의 초기 성능을 비교하였다. 10초간 0.6V 일정한 전압 유지 후 0.9 V에서 10초간 유지하는 전극 열화 가속 시험(AST)을 각 MEA 적용해 내구성을 시험하였다. 전극 열화 가속 시험 6,000 사이클 전 후 I-V 곡선, 임피던스, 순환 전압측정법(CV), 선형스weep 전기량측정법(LSV), 투과전자현미경(TEM) 등을 측정하였다. 닥터 블레이드 방법에 의해 제조한 MEA의 초기 성능이 제일 높았고, 스크린 프린트+스프레이 방법에 의해 제조한 MEA가 제일 낮은 열화 속도를 보였다.

**Abstract** – To study the effects of fabrication methods on the performance and durability of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs), membrane-electrode assemblies (MEAs) were fabricated using a Dr blade method, a spray method, screen print method and screen print + spray method. The performance of single cells assembled with the prepared MEAs were initially measured and compared. Electrode accelerated stress testing (AST) involving a potentiostatic step-wave with 10 s at 0.6 V followed by 30 s at 0.9 V was applied to test durability of MEAs. Before and after 6,000cycles of the AST, I-V curves, impedance spectra, cyclic voltammograms, linear sweep voltammetry (LSV) and transmission electron microscope (TEM) were measured. Under the operating conditions, the Dr Blde MEA exhibited the highest initial performance. After electrode accelerated stress testing, screen print + spray MEA showed lowest degradation rate.

Key words: PEMFC, Fabrication, MEA, Performance, Degradation

### 1. 서 론

고분자전해질 연료전지의 MEA 개발과정에서 고려해야할 점으로 주로 성능을 중요시 했지만 내구성도 매우 중요하다[1]. 막과 전극

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

그 자체의 특성이 MEA 성능과 내구성을 좌우하지만 MEA 제조 방법도 성능과 내구성에 많은 영향을 미친다. 즉 MEA의 성능을 높이기 위해서는 3상 계면을 잘 형성할 수 있는 제조 방법이 중요하고 내구성 측면에서는 같은 Pt/C 촉매지만 촉매 담지 방법에 따른 백금 입자 성장 속도의 변화 등이 MEA 제조방법에 영향을 받는다[2].

지금까지는 MEA 내구성에 대해서 전극과 막 요소들에 대해서만 연구되어져 왔으나 MEA 제법에 의한 내구성 영향도 검토되어야 한다. MEA 제법에 의한 열화 또는 내구성에 영향을 미치는 것은 전

해질 막 열화보다는 전극열화라고 할 수 있다[3]. 물론 MEA 제법에 따라 막 열화에도 영향을 줄 수 있다. 전기화학적 막 열화과정은 전극 촉매 상에서 수소와 산소가 만나 라디칼을 형성하고 이 라디칼이 막을 공격해 막 열화가 발생하는 것이므로 전극촉매가 라디칼을 잘 발생할 수 있게 MEA를 제조하면 막 열화 속도가 높을 수 있다[4]. 그러나 MEA 제조방법에 따른 막 열화 영향은 미미하므로 본 연구에서는 MEA 제법이 전극 열화에 미치는 영향에 대해서 연구하고자 한다. 많은 연구자들이 전극 열화는 백금의 용해, 응집(agglomeration), 이동(migration), 금속착체 및 금속산화물 형성에 의한 촉매 표면적 감소라고 하였다[5-9]. 그리고 전극 열화 과정에서 백금 입자 성장을 볼 수 있는데 입자 성장 메커니즘은 1) 작은 백금입자가 이오노머 상에서 용해되어 큰 입자위에 재 석출되어 입자가 성장한다는 Ostwald ripening 메커니즘[10], 2) 카본 지지체 상에서 random cluster-cluster 충돌에 의해 백금 입자의 덩어리(agglomeration)가 발생한다는 메커니즘[11], 3) cluster의 Gibbs 자유 에너지를 최소화하기 위해 백금입자가 성장한다는 메커니즘[12]이다.

MEA 제조방법은 GDL(Gas diffusion layer)이나 고분자 막에 촉매 층을 접합시키는 방법인데 스프레이, 스퍼터링, 스크린 프린팅, 전착(electrodeposition), 코팅(Dr Blade coating, Slot die coating) 등 다양한 방법이 있다. 스프레이 방법은 전극용액을 고분자 막이나 GDL 상에 스프레이하면서 건조시켜 Pt/C 입자를 분산 접합시키는 방법이고, 스퍼터링 방법은 금속 촉매를 스퍼터링에 의해 카본 층에 직접 접합시키는 방법이며, 스크린 프린팅방법은 전극 용액을 폴리 이미드와 같은 전사(decals)막상에 스크린 프린팅에 의해 코팅한 후 이온 전도성 막에 전사시키는 방법이다. 그리고 전착방법은 백금 촉매를 전착에 의해 GDL층에 석출(deposition)시켜 전극을 제조하는 방법이고, Dr Blade와 같은 코팅 방법은 Dr Blade, Slot die 장치를 이용해 일정 두께의 전극 층을 필름 상에 연속적으로 코팅해 MEA를 대량 생산할 수 있는 방법이다. 본 연구에서는 스프레이 방법, Dr Blade 방법, 스크린 프린팅 방법 등에 의해 MEA를 제조한 다음 초기 성능을 비교하고 또 이들 MEA를 전극열화 가속 모드에서 구동한 후 내구성을 평가하여 MEA 제법이 전극 내구성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. MEA 제조방법

닥터 블레이드를 이용하여 고분자전해질 연료전지용 막전극 접합체를 제조한 방법은 다음과 같다. 백금계 촉매로, 입자 크기가 2~4 nm 인 백금이 카본 블랙에 40중량% 담지된 Pt/C(Alfa Aesar, 42204) 촉매를 사용하였으며, Nafion 이오노머가 5% 에탄올에 용해된 나피온 이오노머 용액을 사용하였다. Pt/C 촉매 : 물 : 이소프로필알코올 : 나피온 이오노머 용액을 1 : 3 : 6.5 : 8의 중량비로 혼합하여 균일한 상태가 될 때까지 교반하여 촉매 용액을 제조하였다. 전사 필름으로 폴리이미드 필름을, 전해질 막으로 Nafion 211을 사용하였다. 두께가 50  $\mu\text{m}$ 가 되도록 블레이드 높이를 조절하고, 제조된 촉매 용액을 폴리이미드 필름 위에 코팅하였다. 애노드용 및 캐소드용 모두 0.4 mg/cm<sup>2</sup>의 Pt가 로딩되도록 전사 필름 상에 코팅하였다. 이후, 전해질 막 양쪽에 촉매층이 형성된 전사 필름을 각각 위치시킨 후, 130 °C의 온도 150 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 10분 동안 열간 압착해서 막-전극 접합체를 제조하였다.

스프레이 도포를 이용하여 MEA를 제조하기 위해 Pt/C 촉매 : 물 : 이소프로필알코올 : 나피온 이오노머 용액을 1 : 1.3 : 12 : 8의 중량비로 혼합하여 균일한 상태가 될 때까지 교반하여 촉매 용액을 만들었다. 전해질 막을 열판 위에 고정시켜 80 °C로 가열한 후, 스프레이건에 제조된 촉매 용액을 채우고, 전해질 막과 스프레이건의 촉매 용액 배출구간 10 cm의 거리 및 1.1 bar 압력으로 촉매 용액을 전해질 막 상에 분사하여, 막-전극 접합체를 형성하였다. 애노드용 및 캐소드용 모두, Pt 로딩량이 0.4 mg/cm<sup>2</sup>이 되도록 촉매층을 형성하였다.

스크린 프린팅을 이용하여 MEA를 제조하기 위해 Pt/C 촉매 : 물 : 이소프로필알코올 : 나피온 이오노머 용액을 1 : 1.43 : 8 : 8.6의 중량비로 혼합하여 균일한 상태가 될 때까지 교반하여 촉매 용액을 제조하였다. 전사 필름으로 폴리이미드 필름을 사용하였으며, 전해질 막으로 Nafion 211을 사용하였다. 망 크기(pore size)가 30  $\mu\text{m}$ 인 스크린을 사용하고, 스크린 프린터를 이용해 애노드용 및 캐소드용으로, 0.4 mg/cm<sup>2</sup>의 Pt가 로딩되도록 전사 필름에 촉매 용액을 스크린 프린팅하였다. 이후 방법은 닥터 블레이드 방법과 동일하게 진행하였다.

스크린프린팅 + 스프레이 MEA는 스크린 프린터를 이용해 애노드용 막-전극 접합체를 위해 0.07 mg/cm<sup>2</sup>의 Pt가 로딩되도록 전사 필름에 스크린 프린팅용 촉매 용액을 스크린 프린팅하고, 캐소드용 막-전극 접합체를 위해 0.15 mg/cm<sup>2</sup>의 Pt가 로딩되도록 전사 필름에 스크린 프린팅용 촉매 용액을 스크린 프린팅하였다. 이후 상기 방법과 동일한 스프레이 방법으로 애노드에 제1촉매층과 제2촉매층의 총 Pt 로딩량이 0.1 mg/cm<sup>2</sup>이 되도록 제2촉매층을 형성하였으며, 캐소드에 제1촉매층과 제2촉매층의 총 Pt 로딩량이 0.2 mg/cm<sup>2</sup>이 되도록 제2촉매층을 형성하였다.

### 2-2. 가속 열화 실험 및 성능 분석

전극의 열화 가속 운전은 전지 온도 80 °C, anode RH 100%, cathode RH 100%에서 0.9~0.6 V를 6,000cycle 반복하였다. 전압변화는 계단(step)식으로 주었고 0.9, 0.6V 각 전압에서 체류시간은 30초였다.

전극 열화 후 전기화학적 방법에 의해 측정된 MEA의 특성은 전기화학적 표면적(Electrochemical surface area, ECSA), 임피던스에 의한 막 저항 및 부하전달 저항(Charge transfer resistance, CTR) 측정 등이었다.

ECSA는 Potentiostat를 이용한 Cyclo voltammetry(CV)로 측정하였다. CV는 anode와 cathode에 각각 수소(40 ml/min)와 질소(200 ml/min)를 공급하고, 셀 온도 70 °C, 상대습도 100%에서 scan rate 30 mV/sec로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하는데, 16 cycle 후 측정된 값을 택했다.

막 저항 및 부하전달 저항은 Impedance Analyser(Solatron, SI 1287)를 이용해 측정하였다. 임피던스 측정은 anode와 cathode에 각각 수소(93 ml/min)와 공기(296 ml/min)를 공급하고, 셀 온도 70 °C, 상대습도 100%, DC current 1A, AC amplitude 100 mA, Frequency 10,000 ~ 0.1 Hz 범위에서 측정하였다. 막을 통한 수소 투과도 측정을 위한 LSV 측정은 anode와 cathode에 각각 수소(40 ml/min)와 질소(200 ml/min)를 공급하고, 셀 온도 70 °C, 상대습도 100%에서 scan rate 1 mV/sec로 0~0.5 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다.

전극의 Pt 입자 변화는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope JEM-2100F(200 kV), JEOL)을 통해 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. MEA 제법에 따른 초기 성능 비교

MEA 제법에 따른 I-V 성능을 Fig. 1에 나타냈다. Dr Blade 법, 스프레이 법, 스크린+Spray 방법은 모두 anode와 cathode Pt 함량이 모두  $0.4 \text{ mg/cm}^2$  인데 스크린 프린팅 방법만 anode는  $0.1 \text{ mg/cm}^2$ , cathode는  $0.2 \text{ mg/cm}^2$ 이다. Dr Blade 법의 성능이 제일 높고 스프레이 방법의 성능이 제일 낮는데 스프레이 방법은 스크린 방법의 2배 이상 Pt를 사용했는데도 스크린 방법보다 성능이 낮다. 프린팅 방법에 의해 저백금 촉매 MEA를 개발하고자 하였는데, 기존의 전극들은 cathode와 anode 백금 함량을 동일하게 만든 반면 스크린 프린팅 방법에서는 차이를 뒀다. 이것은 cathode의 ORR 반응(산소 환원 반응)이 속도가 느린 율속 단계이므로 anode보다 2배 많은 양을 담지 시킨 것이다. 스크린 프린팅방법의 성능이 Dr Blade 방법보다는 낮지만 Dr Blade 방법의 백금 37.5%로 성능 90.9%를 올릴 수 있어서 경제성 있는 방법이라고 할 수 있다. 그리고 Rajalakshmi 등[13]이 스크린 프린팅 방법으로 제조한 MEA는  $0.6 \text{ V}$ 에서  $450 \text{ mA/cm}^2$  전류밀도를 보인 것에 비해 본 연구 결과는 약 2배의 높은 값을 얻었다.

MEA 제법차이에 따라 성능 차이가 발생한 것은 같은 양의 Pt 촉매가 전극에 담지 되더라도 MEA 제법에 따라 산화와 환원 반응이 일어날 수 있는 3상 계면 면적에 차이가 발생했기 때문이다. 그리고 전극 활성 면적을 전기화학적으로 쉽게 측정하기 위해 사용하는 CV의 ECSA가 3상 계면 면적과는 일치하지 않는다는 것을 Fig. 2와 Table 1에서 볼 수 있다. 스크린 프린팅 방법에서 ECSA가 Dr Blade 법, 스프레이 방법의 1/2도 안되지만 Dr Blade 법과 비슷한 성능을 보이고 스프레이 방법보다는 오히려 성능이 더 높다.

고분자 막에 Pt/C 입자를 스크린 프린팅한 다음 그 위에 스프레이 한 스크린+스프레이 방법에 의해 ECSA가 증가하면서 성능이 약간 증가한 효과가 있음을 보이고 있다. 스크린 프린팅한 다음 스프레이 했을 때 ECSA 증가 효과는 매우 크나 성능증가에 필요한 3상계면 증가 효과는 약함을 나타낸 것이다.

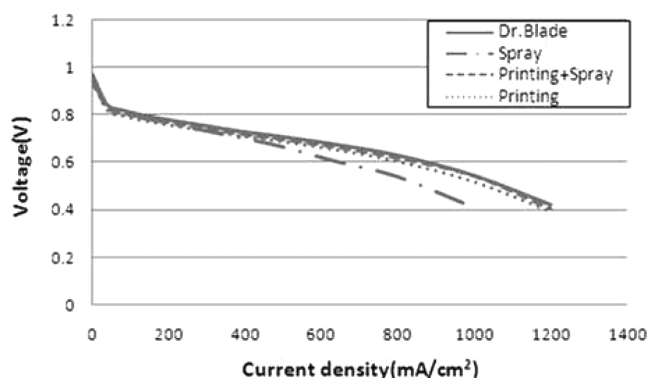


Fig. 1. I-V curves of MEAs fabricated by various methods.

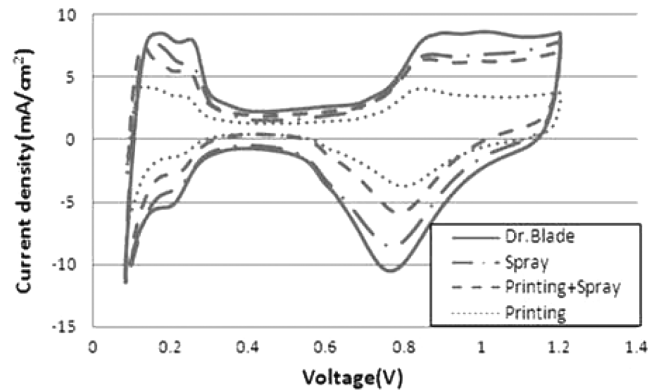


Fig. 2. Cyclic voltammograms of MEAs fabricated by various methods.

Table 1. Comparison of initial performance and E.C.S.A by MEA Fabrication

	Blade	Spray	Print	Print+Spray
OCV (V)	0.942	0.973	0.946	0.938
Current density (mA/cm²) at 0.6 V	880	640	800	840
E.C.S.A (m²/g)	37.0	39.2	17.0	29.6

#### 3-2. MEA 제법에 따른 내구성 비교

MEA 제조방법에 의해 영향을 받을 수 있는 내구성은 백금 촉매 입자 성장에 의해 성능이 감소하는 전극 내구성이라고 보고, 전극내구성을 테스트하는 전극 열화 가속 운전 모드로 실험한 후 MEA 열화 정도를 MEA 제법에 따라 비교하였다.

폴리이미드 막에서 Nafion 막으로 전사하는 Dr Blade 법과 스크린 프린팅 법에 의해 제조한 MEA가 전극 열화 가속 시험 후 성능 감소( $0.6 \text{ V}$ 에서 전류밀도 감소)가 스프레이 방법에 비해 크다(Table 2). Dr Blade와 스크린 프린팅 방법은 전사 후에 hot pressing 하지만 스프레이 방법은 hot pressing 하지 않았다. Prasanna 등[2]의 연구에서 hot pressing에 의해 MEA 내구성이 감소하였는데, 본 연구에서도 hot pressing에 의해 Pt 입자 성장 속도가 증가한 결과라고 본다. 스크린 프린팅 방법에 의해 제조한 MEA 전극 면 위에 전극 용액을 스프레이 한 스크린 + 스프레이 MEA의 전극 열화 가속 운전 후에 성능 감소가 23.8%로 내구성이 향상되었다. 스크린 후에 스프레이 함으로써 Pt 입자 배열이 재구성 되어 Pt 입자가 이온화되고 환원 석출, agglomeration 되어 입자 성장되는 일련의 과정에 영향을 줬기 때문이라고 본다.

6,000Cycle 가속 시험 후 임피던스 측정한 결과를 Fig. 3에 비교하였다. 막 저항 및 접촉저항을 나타내는 HFR(High Frequency Resistance)의 변화는 작아 MEA 제법에 따라 막의 내구성에 미치는 영향은 무시할 만하였다. 전극 열화 과정에서 전하전달 저항(Charge Transfer

Table 2. Comparison of OCV and Performance after Electrode degradation

MEA	Initial OCV (V)	After OCV (V)	Initial Current Den. (mA/cm²)	After Current Den. (mA/cm²)	Current Den. Decrease (%)
Blade	0.942	0.941	880	640	27.3
Spray	0.973	0.970	640	480	25.0
Print	0.942	0.912	800	560	30.0
Print + Spray	0.938	0.922	840	640	23.8

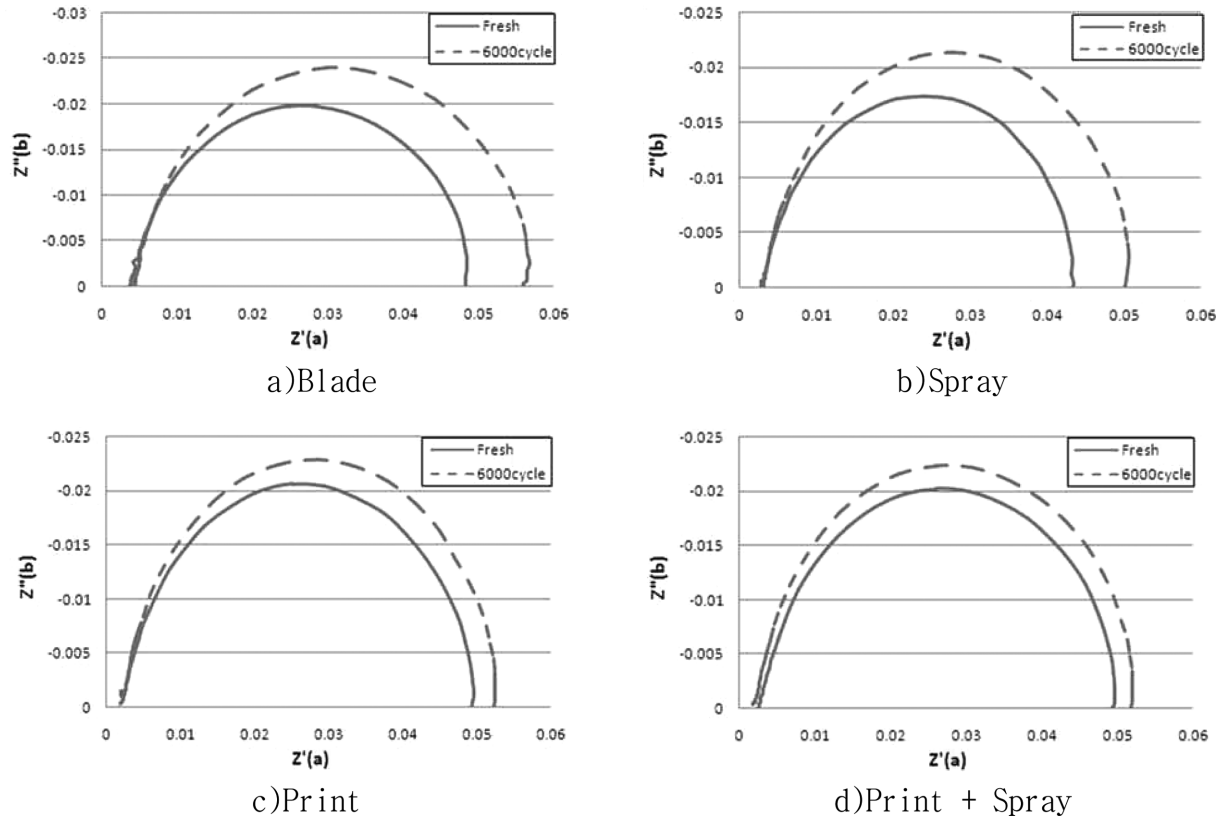


Fig. 3. Impedance of MEAs fabricated by various methods after electrode degradation.

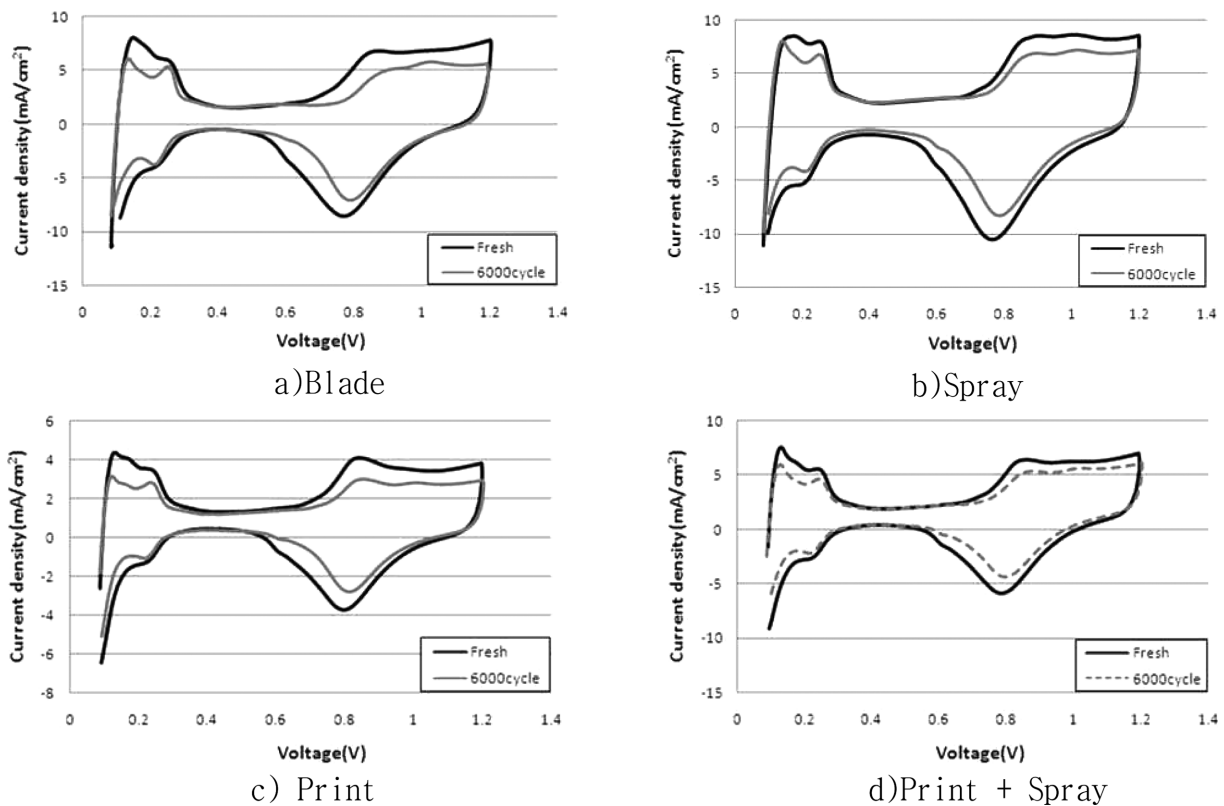


Fig. 4. Cyclic voltammograms of MEAs fabricated by various methods after electrode degradation.

resistance) 변화는 Print > Blade > Spray > Print + Spray 순으로 전극열화에 의한 성능감소 순서와 동일하다. 스크린 프린팅 방법만

으로는 내구성이 제일 낮았지만 스프레이 방법과 결합하여 전극 열화 과정에서 전자전달저항을 잘 유지함으로써 내구성을 향상시켰다.

**Table 3. Change of Electrochemical Surface Area (E.C.S.A) after electrode degradation test ( $\text{m}^2/\text{g}$ )**

	Blade	Spray	Print	Print + Spray
Fresh	37.0	39.2	17.1	29.6
After 6,000cycle	24.4	31.3	10.8	20.6
Decrease(%)	33.9	20.3	36.6	30.4

Fig. 4와 Table 3에 6,000사이클 가속 운전 후 CV와 ECSA를 비교하였다. 스프레이 방법에 의한 MEA의 ECSA는  $39.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 상용 MEA의 ECSA와 비슷하다. 프린트 방법으로 제조한 MEA의 ECSA 감소가 제일 커 I-V 성능 감소가 제일 컸던 것과 동일하다. 내구성 향상을 위해 프린팅 후 스프레이(Printing + Spray)한 결과 MEA의 ECSA 감소율이 작아졌다.

Fig. 5에 전극 가속 시험 후 백금 입자 크기를 확인하기 위해 TEM 분석한 결과를 보였다. TEM 분석한 시편은 스크린 프린팅한 MEA로, 초기에 백금입자는 2~4 nm인데 약 7~9 nm까지 입자가 성장하였다. 백금 입자 성장에 의해 활성 면적이 감소하고 이에 따라 성능 감소가 있었음을 사진으로 확인하였다.

Fig. 6은 전극 열화 전후 LSV를 통해 전해질 막의 수소 투과 전류를 측정하였다. 스프레이 MEA의 경우 전극열화 전후 수소 투과

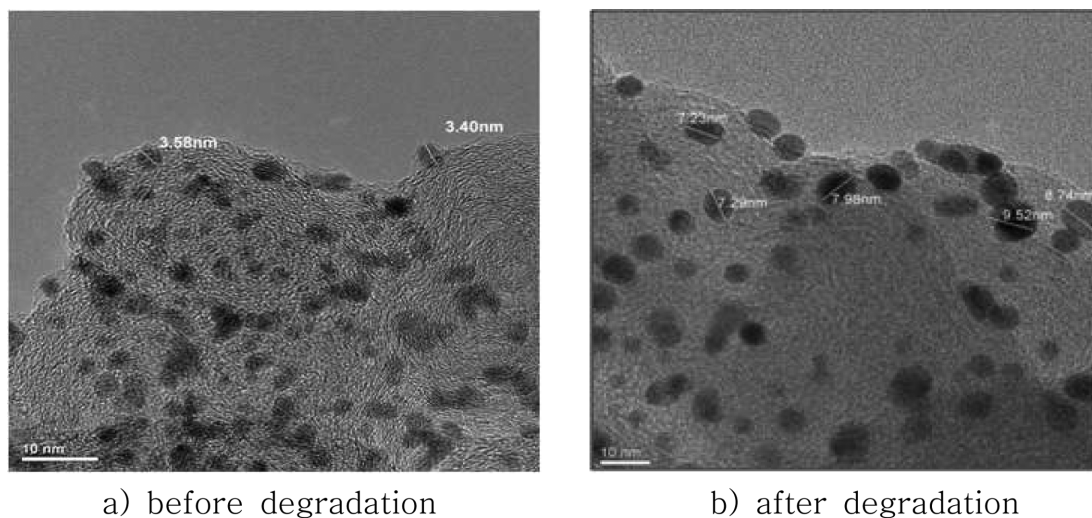
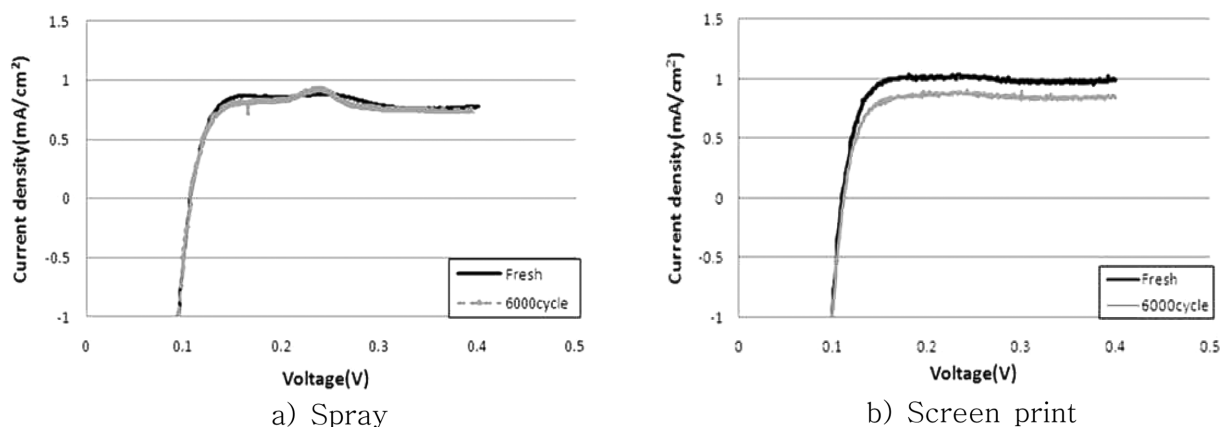
전류 변화가 거의 없다. 그러나 스크린 프린팅한 MEA는 전극열화 후 수소 투과 전류가 감소하였다. 이것은 스크린 프린팅한 MEA는 전극열화 과정에서 촉매 활성 면적의 감소가 커서 LSV 측정 중에 수소가 cathode로 투과되더라도 산화하지 못하고 그냥 지나가는 현상 때문이다[4]. 그래서 스크린 프린팅한 MEA도 열화과정에서 막 열화는 없다고 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

PEMFC의 MEA 제조 방법에 따른 MEA 초기 성능과 내구성에 대해 실험한 결과를 다음과 같이 정리하였다.

Dr Blade 법, 스프레이 법, 스크린 프린팅 법, 스크린+Spray 방법으로 MEA를 제조하였는데 Dr Blade 법이 제일 높은 초기 성능을 보였고 스프레이 방법이 제일 낮은 초기 성능을 보였다. 다른 MEA 제법은 anode와 cathode Pt 함량이 모두  $0.4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 인데 스크린 프린팅 방법만 anode는  $0.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ , cathode는  $0.2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 으로 제조한 저백금 MEA로 0.6 V에서  $800 \text{ mA}/\text{cm}^2$  전류밀도를 얻었다.

전극 열화 가속 실험에 의해 각 MEA의 내구성을 평가하였는데 성능 감소 순서가 Print > Blade > Spray > Print + Spray 순이었다. 이순서는 전극열화에 의한 전하 전달 저항 증가 순서와 동일하여 MEA

**Fig. 5. TEM images of MEA fabricated by screen print method before and after electrode degradation.****Fig. 6. LSV change of MEAs made by spray method and screen print method after electrode degradation.**

성능 감소가 전극의 전하 전달 능력의 감소 때문임을 보였다. 스크린 프린팅 방법의 MEA가 전극 열화속도가 제일 높았지만 스프레이 방법을 추가하여 전극열화 속도를 제일 작게 만들었다. 즉 3상 계면에서의 백금 입자 성장 속도를 Print + Spray 방법이 감소시킨 결과라고 본다.

## 감 사

본 연구는 산업통상자원부의 출연금으로 수행한 차세대소재퓨전 그린테크놀로지 지역혁신센터사업의 연구결과입니다.

## References

1. Endoh, E., Terazono, S., Widjaja, H. and Takimoto, Y., "Degradation Study of MEA for PEMFCs under Low Humidity Conditions," *Electrochem. Solid-state Lett.*, **7**, A209-A211(2004).
2. Prasanna, M., Cho, E. A., Lim, T. H. and Oh, I. H., "Effects of MEA Fabrication Method on Durability of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Electrochim. Acta*, **53**, 5434-5441(2008).
3. Lee, H., Kim, T. H., Sim, W. J., Kim, S. H., Ahn, B. K., Lim, T. W. and Park, K. P., "Pinhole Formation in PEMFC Membrane After Electrochemical Degradation and Wet/dry Cycling Test," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 487-491(2011).
4. Song, J. H., Kim, S. H., Ahn, B. K., Ko, J. J. and Park, K. P., "Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 68-72(2013).
5. Wilson, M. S., Garzon, F. H., Sickafus K. E. and Gottesfeld, S., "Surface Area Loss of Supported Platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2872(1993).
6. Cheng, X., Chen, L., Peng, C., Chen, Z., Zhang, Y. and Fan, Q., "Catalyst Microstructure Examination of PEMFC Membrane Electrode Assemblies vs. Time," *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A48(2004).
7. Schulze, M., Schneider, A. and Gulzow, E., "Alteration of the Distribution of the Platinum Catalyst in Membrane-electrode Assemblies During PEFC Operation," *J. Power Sources*, **127**, 213(2004).
8. Xie, J., Wood, D. L., More, K. L., Atanassov, P. and Borupa, R. L., "Microstructural Changes of Membrane Electrode Assemblies during PEFC Durability Testing at High Humidity Conditions," *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1011(2005).
9. Cheng, T. T. H., Rogers, E., Young, A. P., Ye, S., Colbow, V. and Wessel, S., "Effects of Crossover Hydrogen on Platinum Dissolution and Agglomeration," *J. Power Sources*, **195**, 7985-7988(2011).
10. Watanabe, M., Tsurumi, K., Mizukami, T., Nakamura, T. and Stonehart, P., "Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2659-2668(1994).
11. Akita, T., Taniguchi, A., Maekawa, J., Siroma, Z., Tanaka, K., Kohyama, M. and Yasuda, K., "Analytical TEM Study of Pt Particle Deposition in the Proton-exchange Membrane of a Membrane-electrode-assembly," *J. Power Sources*, **159**, 461-467(2006).
12. Zhai, Y., Zhang, H., Xing, D. and Shao, Z., "The Stability of Pt/C Catalyst in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/PBI PEMFC During High Temperature Life Test," *J. Power Sources*, **164**, 126-133(2006).
13. Rajalakshmi, N. and Dhathathreyan, K. S., "Catalyst Layer in PEMFC Electrodes - Fabrication, Characterisation and Analysis," *Chem. Eng. J.*, **129**, 31-40(2007).