

고분자 전해질 연료 전지에서 폴리이미드 강화 sPEEK 막 MEA의 내구성

이혜리 · 니일채* · 오성준* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전라남도 순천시 중앙로 255
*(주)CNL Energy
57922 전라남도 순천시 중앙로 255

(2016년 12월 29일 접수, 2017년 1월 31일 수정본 접수, 2017년 2월 13일 채택)

Durability of MEA Using sPEEK Membrane Reinforced with Poly Imide in PEMFC

Hye-Ri Lee, Il-Chai Na*, Sung-Jun Oh* and Kwon-Pil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 255, Jungang-ro, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

*CNL Energy Co, 255, Jungang-ro, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

(Received 29 December 2016; Received in revised form 31 January 2017; accepted 13 February 2017)

요 약

최근에 저가의 고분자 전해질 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC)용 비불소계 전해질 막 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 sulfonated poly (ether ether ketone) (sPEEK) 막의 내구성을 증가시키기 위해 PI 지지체를 이용한 강화 막을 제조하였다. 단일(비강화) 막전극합체(MEA)와 강화막 MEA의 내구성을 시험하기 위해 열화 가속화 기법을 이용하여 MEA 열화 실험을 진행하였다. 열화 전과 후에 I-V 분극곡선, 수소투과도, 전극 활성 면적, 막 저항과 부하 전달 저항을 측정하여 열화 전과 후를 비교하였다. 그 결과, 강화 MEA가 단일 MEA에 비해 수소투과전류밀도가 낮으며, 내구성이 높음을 확인하였다. 특히 열화 후 강화 MEA에서는 단일 MEA에서 나타난 쇼트 현상이 나타나지 않았다.

Abstract – Recently, there are many efforts focused on development of more economical non-fluorinated membranes for PEMFCs (Proton Exchange Membrane Fuel Cells). In this study, sulfonated poly (ether ether ketone) (sPEEK) membrane reinforced with poly imide was made to enhance of membrane durability. In order to test durability of single (un-reinforced) membrane and reinforced membrane MEA (Membrane and Electrode Assembly), degradation accelerated stress test was used. Before and after degradation, I-V polarization curve, hydrogen crossover current, electrochemical surface area, membrane resistance and charge transfer resistance were measured. As a result of experiments, hydrogen crossover current of reinforced MEA was lower than that of single MEA, therefor durability of reinforced MEA was higher than that of single MEA. There was not especially short phenomena in reinforced MEA after degradation accelerated stress test.

Key words: PEMFC, sPEEK, Degradation, Accelerated stress test, Durability, Reinforced MEA, Poly imide

1. 서 론

공해물질 배출이 없으며 높은 효율을 가지고 있는 연료전지는 청정에너지로써, 현재 문제가 되고 있는 에너지 및 환경 문제를 동시에 해결할 수 있는 대체에너지이다. 최근 국내외에서 연료전지의 상용화를 위한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다. 그 중에서 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 고체 고분자 막을 이용하여 비교

적 낮은 온도에서 구동되며 내연 기관에 비해 높은 효율을 나타내기 때문에 수송용 및 정치용으로 사용하기 적합하지만, 비싼 가격과 짧은 수명 등으로 인해 상용화가 저해되고 있다[1,2]. PEMFC 시스템에서 전해질 막과 전극의 가격이 전체 가격에서 큰 비중을 차지 하는데, 그 중 전해질 막이 고가인 이유는 제조 단가가 높은 불소계 막을 사용하기 때문이다. 이러한 이유로 PEMFC 시스템의 가격을 낮추기 위해 불소계 막을 대체할 제조단가가 낮은 탄화수소계 막을 이용하는 연구가 진행되고 있다.

PEMFC의 상용화를 위해서 정치형은 40,000시간, 수송용은 5,000시간 이상의 수명이 요구되고 있으나[3], 낮은 온도에서 구동되는 장점에도 불구하고 아직 목표 수명에 도달하지 못하고 있다.

†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.

특히 수송용 PEMFC는 잦은 On/Off 반복과 주행 중에 발생하는 진동 등의 영향으로 인해 그 수명은 더욱 짧아질 수밖에 없다[4-9]. PEMFC 시스템의 수명에 영향을 주는 요인은 구성 요소에 모두 존재하지만, 특히 장시간 구동 시 PEMFC 성능 저하에 많은 영향을 주는 요인은 고분자 전해질 막의 열화이다. 전해질 막은 열, 수축 팽창, 압력 등에 의한 물리적인 열화(chemical degradation)와 이온 오염, 라디칼 등에 의한 전기화학적 열화를 포함한 화학적인 열화(chemical degradation)에 의해 수명이 단축된다[3]. 이와 같은 열화에 의한 성능 저하는 불소계 막과 탄화수소계 막 모두에 적용되는데, 일반적으로 탄화수소 막이 불소계 막에 비해 내구성이 약해 이를 보완하려는 많은 연구들이 진행되고 있다[8]. PEMFC에 이용되는 고분자 전해질 막으로써 탄화수소계 막의 제조 및 성질에 대한 연구들[10-14]은 많이 진행되어 있으나, PEMFC의 운전 조건에서 열화 및 내구성 평가에 대한 연구는 많지 않다.

본 연구에서는 탄화수소계 고분자인 sPEEK (sulfonated poly(ether ether ketone), sPEEK) 막의 내구성을 향상시키기 위해 폴리이미드 지지체로 강화시킨 막의 성능과 내구성을 측정하였다. 내구성 평가는 막과 전극을 동시에 열화시키는 열화 가속화 실험(accelerated stress test, AST)을 이용하였다.

2. 실험

2-1. sPEEK 막 및 MEA 제조

sPEEK는 Poly(ether-ether-ketone) (PEEK, Victrex, 450PF)와 진한 황산(Samchun Chemical, 95%)을 1g : 25 ml의 비율로 원형 플라스크에 넣어 대기압, 25 °C 항온조 하에 60시간 동안 교반하여 술폰화시킨 후, 얼음물이 담긴 수조에 용액을 부어 고체가 된 고분자를 얻었다. 그 후, pH 5~6 사이가 될 때 까지 증류수 세척을 진행하고, 80 °C 오븐에서 하루 정도 건조시켜 sPEEK 고분자를 제조하였다[15-17].

sPEEK 막은 앞서 제조된 sPEEK와 Dimethylacetamide (DMAc, Samchun Chemical, 99.5%)를 sPEEK와 DMAc를 질량 기준 1:9로 하여 바이알에 넣고[16,17], 4~50 °C 핫플레이트에서 2~3시간 교반하여 모두 용해시킨 다음 유리판에 200 μm의 두께로 캐스팅한 뒤, 50 °C 오븐에서 4~6시간 건조 후 유리판에서 떼어내어 제조하였다[16,17]. sPEEK 막은 두께 20 μm막을 사용했다.

sPEEK MEA는 sPEEK 막 양면에 데칼 방법[18]을 이용하여 Pt/C 전극 입자를 코팅해 연료극과 공기극 모두 Pt 함량 0.4 mg/cm²로 제조하였다. 이 때, 전극 접착 온도는 120 °C 이었으며, 촉매와 막 사이의 접착제 역할을 하는 바인더는 불소계 바인더인 Nafion ionomer (5wt% Nafion resin solution, Aldrich)를 이용했다.

2-2. sPEEK MEA의 성능 및 전기화학적 특성 측정

MEA의 성능 및 전기화학적 특성은 I-V 분극곡선, 수소투과전류 밀도(Hydrogen crossover current density, HCCD), 전기화학적 표면적(Electrochemical surface area, ECSA), 막 저항(High frequency resistance, HFR) 및 부하전달 저항(Charge transfer resistance, CTR)을 측정하여 비교하였다[16,17].

I-V 분극 곡선은 연료극과 공기극에 각각 수소(1.5 Stoi.)와 공기(2.0 Stoi.)를 공급하고, 전류 변화에 따른 전압을 Loader로 측정하였다.

HCCD는 Potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용한 LSV (Linear sweep voltammetry) 방법으로 수소투과 전류(Hydrogen crossover current)를 측정해 비교하였다. LSV는 연료극과 공기극에 각각 수소(40 ml/min)와 질소(200 ml/min)를 공급하고, scan rate 1 mV/sec로 0~0.4 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다.

ECSA (Electrochemical surface area)는 Potentiostat을 이용한 CV (Cyclic voltammetry) 방법으로 측정하였다. CV는 LSV와 동일하게 가스를 주입하고, Scan rate 30 mV/sec로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하는데, 14cycle 후 측정된 값을 택했다.

막 저항 및 부하전달 저항은 임피던스 측정기(SI 1287, Solatron)를 이용해 측정하였다. 임피던스 측정은 연료극과 공기극에 각각 수소(93 ml/min)와 공기(296 ml/min)를 공급하고, 실험조건을 다르게 하여 DC current 1A, AC amplitude 100 mA, frequency 100,000 Hz ~ 0.1 Hz 범위에서 측정하였다. 이 때, 단위 전지 온도 70 °C, 상대습도 100%에서 측정하였다.

2-3. MEA 열화 가속화 실험

전기화학적 전해질 막과 전극 열화 동시 실험은 다음과 같이 실시하였다. 전극면적이 9 cm²인 MEA를 단위 전지에 체결하고 단위 전지 온도, 유량, 상대습도(RH) 등을 PEMFC Test Station (CNL Energy Co., Korea)을 이용하여 제어하였다. MEA의 열화 가속 운전은 단위 전지 온도 80 °C, 연료극 RH 30%, 공기극 RH 100%에서 OCV (30 sec)~0.6 V (10 sec) 사이클을 144시간까지 반복하였고, 144~280시간에서는 양극 모두 RH를 100%로 하고 다른 조건은 동일하게 진행하였다[17,19]. 이후 OCV 변화, I-V 분극곡선, HCCD, ECSA를 측정하여 MEA 열화 전후의 변화를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PI 지지체 강화 MEA와 단일 MEA의 성능 비교

내구성은 낮지만 성능이 높은 술폰화도(DS, Degree of Sulfonation) 0.51 sPEEK 고분자를 이용하고, PI 지지체로 강화된 MEA를 제조하여 성능 및 전기화학적 특성을 단일막 MEA와 비교하였다. Fig. 1의 I-V 분극 곡선에서 나타낸 것처럼 OCV는 0.991V로 강화 MEA가 단일 MEA에 비해 4.9%가 증가하였으며, 0.6V에서의 전류 밀도는 800.0 mA/cm²로 약 25%가 낮아졌다. 강화 MEA의 OCV 증가는

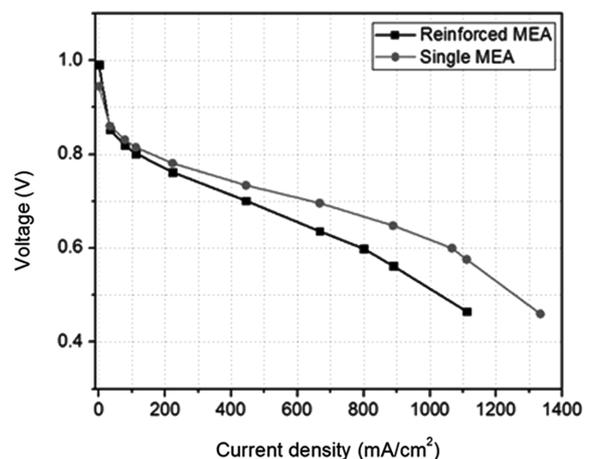


Fig. 1. I-V polarization curve of single and reinforced sPEEK MEA.

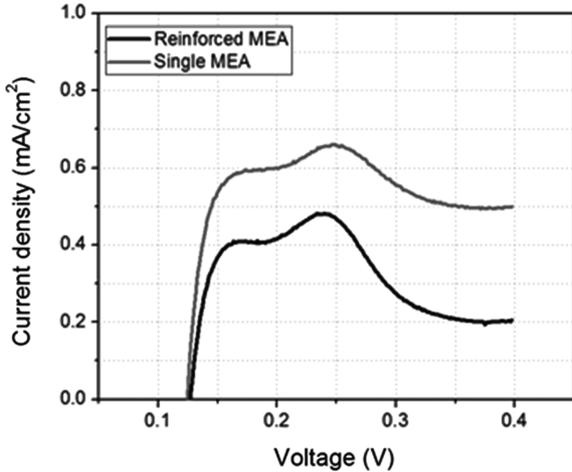


Fig. 2. Hydrogen crossover current density of single and reinforced sPEEK MEA.

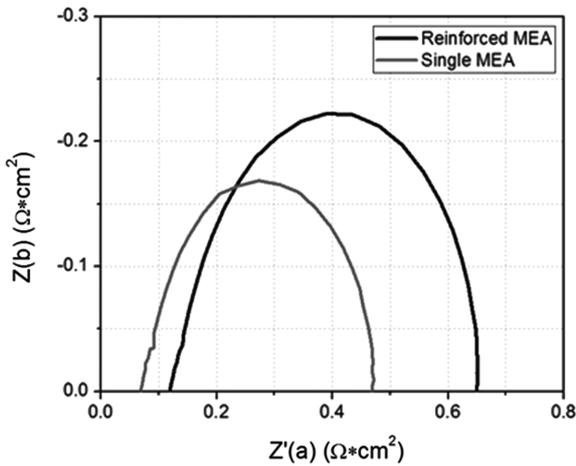


Fig. 3. Impedance of single and reinforced sPEEK MEA.

수소투과도 감소에 따른 결과이며, 전해질 막의 저항 증가와 전극의 부하 전달 저항의 증가에 의한 것임을 다음의 수소투과전류 그래프 (Fig. 2)와 임피던스 그래프(Fig. 3)를 통해 알 수 있다.

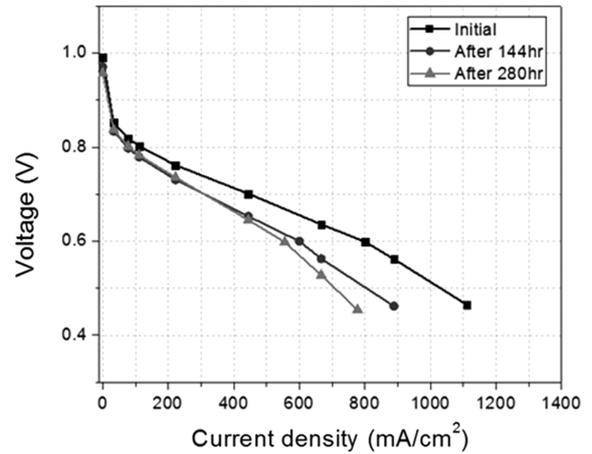
수소투과전류밀도를 측정하여 Fig. 2와 Table 1에 비교하였다. 강화 MEA의 수소투과전류밀도는 0.274 mA/cm²로 단일 MEA의 절반 정도의 값이다. 단일 막도 불소계 막에 비해 수소투과도가 낮지만, PI 지지체에 의해 수소투과도를 더 감소시켰고 그 결과 OCV가 감소한 것이다. 지지체로 강화시켜 물리적 내구성을 증가시킬 뿐만 아니라, 수소투과도가 낮을수록 PEMFC 구동 조건에서 수소투과로 인한 라디칼 형성이 적어지기 때문에 전해질 막의 전기화학적 내구성향상에 도움이 된다[19,20].

3-2. PI 지지체 강화 MEA와 단일 MEA의 내구성 비교

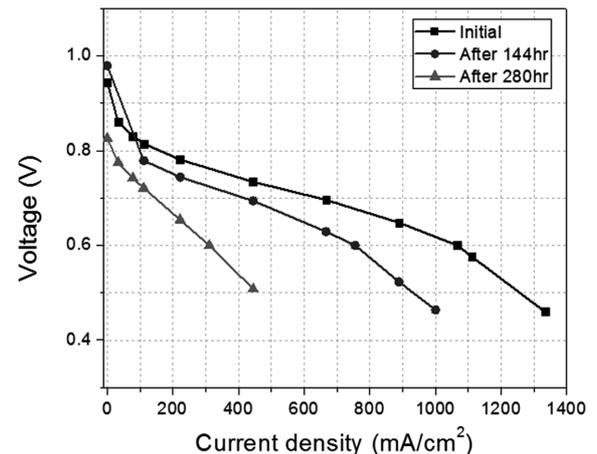
PI 지지체를 이용한 강화 MEA의 내구성을 비교하기 위해 열화 가속화 기법을 이용하여 단일 MEA와 같이 MEA 내구성 평가를 280시간 동안 진행하였다.

DS 0.51인 sPEEK 고분자와 PI 지지체를 이용하여 제조한 강화 MEA를 이용하여 막과 전극을 동시에 열화시키는 열화 가속화 기법으로 144시간 동안 MEA 내구성 평가 시험을 진행하였다. 열화 가속 운전은 단위 전지 온도 80°C, 상대습도는 연료극 30%, 공기극 100%에서 OCV (30 sec) ↔ 0.6V (10 sec)를 1cycle로 하여 144시간 반복한 후 중간 평가하였다. 이후 연료극의 상대습도를 100%로 바꾸어 136시간(누적 280시간) 동안 MEA 가속화 시험을 추가로 진행하고 성능 변화 및 전기화학적 특성 변화를 측정하였다.

단일 MEA는 280시간 동안 열화 가속 시험 후 OCV가 0.825 V로 약 17% 감소한 반면에 강화 MEA는 0.958 V로 3.3%가 감소하여 PI 지지체에 의해 막 내구성이 향상되었음을 보였다. 단일 MEA의 급격한 OCV 감소는 단락(short)현상에 의한 것으로 보이는데, 단락 현상은 탄화수소계 MEA에서 자주 발생하는 문제로 지지체에 의해 이런 문제를 해결했다. 0.6 V에서의 전류 밀도를 비교하면, 강화 MEA에서 144시간까지는 성능 감소가 단일 MEA보다 심했으나, 이후 성능 감소속도가 완만해져 280시간 후에는 약 550 mA/cm²로 25.0% 정도 감소하였다(Fig. 4(a)). 단일 MEA가 280시간 후 약



(a)



(b)

Fig. 4. I-V polarization curve of (a) reinforced and (b) single sPEEK MEA after MEA degradation.

Table 1. Performance and Electrochemical Properties of single and reinforced sPEEK MEA

	OCV (V)	Current density@0.6V (mA/cm ²)	HCCD@0.3V (mA/cm ²)	HFR (Ω·cm ²)	CTR (Ω·cm ²)
Single MEA	0.945	1066.7	0.555	0.068	0.400
Reinforced MEA	0.991	800.0	0.274	0.118	0.531

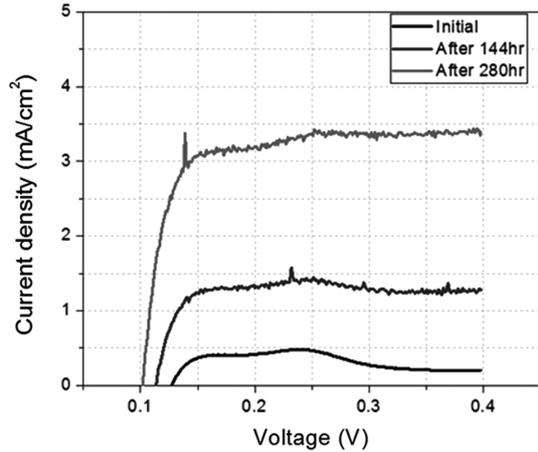
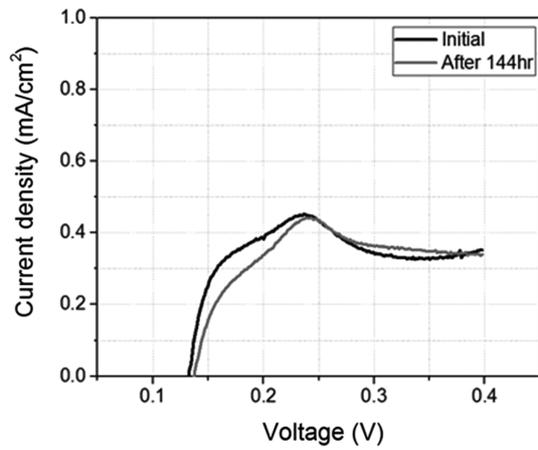
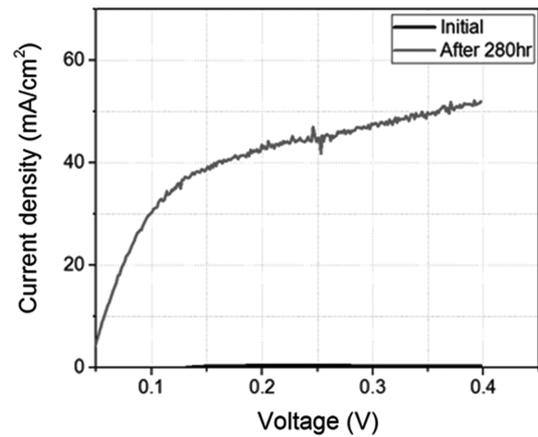


Fig. 5. Hydrogen crossover current density of reinforced sPEEK MEA after MEA degradation.



(a)



(b)

Fig. 6. Hydrogen crossover current density of single sPEEK MEA after MEA degradation for (a) 144 and (b) 280 hours.

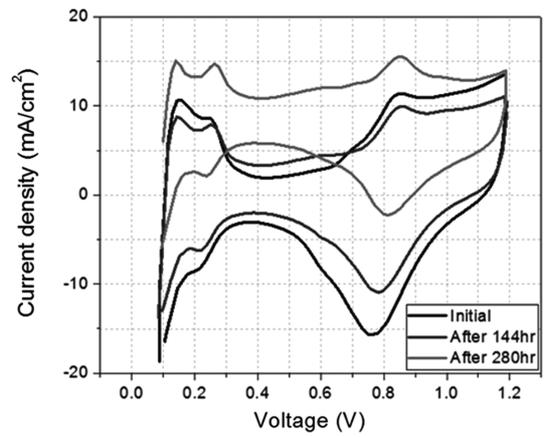
300 mA/cm²로 감소한 것(Fig. 4(b))에 비해 내구성이 많이 향상된 것을 확인할 수 있다. 단일 MEA는 막 열화가 심해지면서 단락 현상으로 후반부에 성능이 급격히 감소함을 보였다.

전해질 막의 수소투과도를 LSV로 측정한 결과 강화 MEA의 수소투과전류밀도는 280시간 후 약 11배 정도 증가(Fig. 5) 하였으나, 단일 MEA에서 나타난 단락현상(Fig. 6(b))은 나타나지 않았으며,

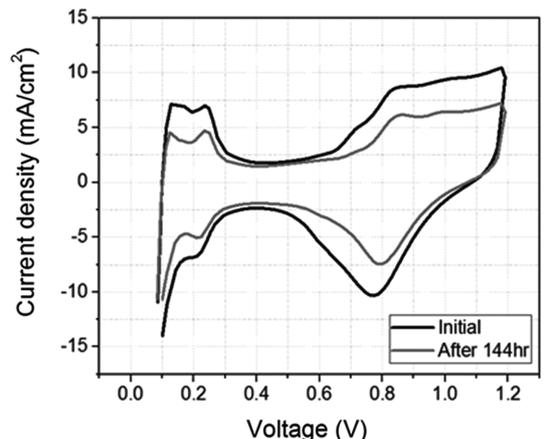
수소투과전류밀도만 증가한 형태를 보였다. 이는 막 열화가 진행되었으나 지지체가 중간에 위치해 연료극과 공기극의 전극이 서로 연결되어 전자가 막을 통해 이동하는 단락 현상을 막아주는 역할을 했기 때문으로 보인다. 수소투과전류 그래프의 기울기에 역수를 취하여 계산하는 단락 저항이 단일 MEA는 20 Ω·cm²로 DOE (Department of Energy)에서 정한(>1,000Ω·cm²) 목표에 못 미치지만 강화 MEA는 이 기준에 만족함을 확인할 수 있다.

강화 MEA의 열화 144, 280시간 후 전기화학적 표면적 측정 결과 각각 38.5, 56.1%로 감소함을 확인하였다(Fig. 7(a)). 단일 MEA의 경우 단락 현상으로 인해 280시간 후 전기화학적 표면적 측정이 불가능했다(Fig. 7(b)). 열화 144시간 후 결과를 비교해보면 강화 MEA가 단일 MEA에 비해 감소폭이 적어 전극 열화가 더 적게 나타났음을 보인다. 전기화학적 표면적이 감소한 이유는 두 가지로 볼 수 있는데, PEMFC 구동 조건에서 Pt 입자가 용해되어 큰 입자가 되어 표면적이 감소하는 것[21]과 막과 촉매 사이의 바인더로 사용한 Nafion 이오노머가 제 역할을 하지 못하여 접착력이 떨어지는 것[17]이다. 강화 MEA에서 전극열화가 감소한 이유는, 지지체가 있는 강화 MEA는 수축 팽창에 의한 MEA의 변화가 적기 때문에 막과 전극 사이의 접착력이 조금 더 유지될 수 있었기 때문으로 보인다.

강화 MEA의 열화 280시간 후 임피던스 분석 결과 막 저항과 부하 전달 저항이 초기 대비 각각 47.4, 13.2%가 증가하였다(Fig. 8(a)).



(a)



(b)

Fig. 7. Cyclic Voltammetry graph of (a) reinforced and (b) single sPEEK MEA after MEA degradation.

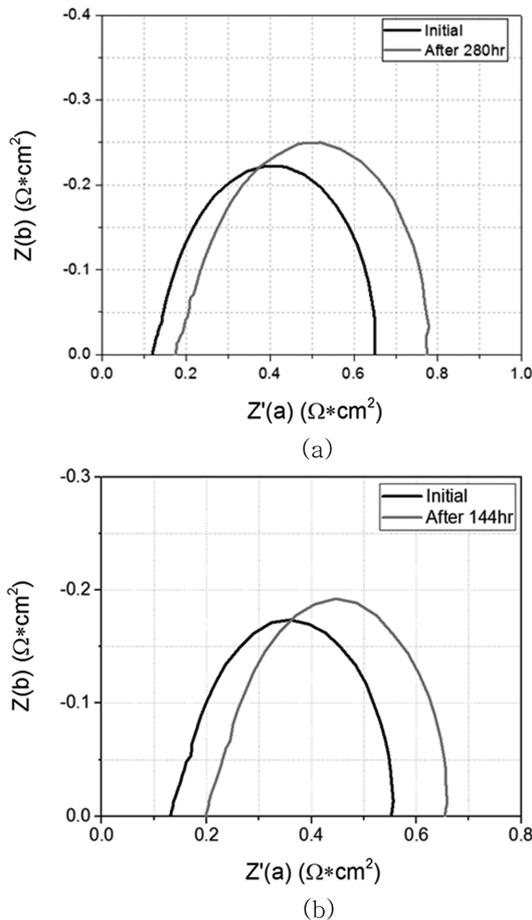


Fig. 8. Impedance of (a) reinforced DS 0.51 sPEEK and (b) single DS 0.43 sPEEK MEA after MEA degradation.

이 정도의 임피던스 변화는 Fig. 8(b)에 나타난 DS 0.43 단일막을 144시간 열화했을 때와 비슷하다. DS 0.43 단일막의 280 시간 후 임피던스는 단락에 의해 임피던스를 측정할 수 없었다. 임피던스 분석에 의하면 PI 강화에 의해 144시간의 내구성을 280시간으로 약 2배 향상시켰음을 보인 것이다.

4. 결 론

슬론화도 0.51인 sPEEK 고분자를 이오노머로 이용하고 PI 지지체로 강화된 MEA는 단일 MEA와 비교하여 OCV는 4.9%가 증가하였으며, 0.6 V에서의 전류 밀도는 800 mA/cm²로 25%가 낮아졌다. OCV 증가는 강화 막의 수소투과도가 단일 막에 비해 약 1/2로 감소하였기 때문이며, 성능 감소는 지지체에 의해 막 저항과 부하 전달 저항이 단일 막에 비해 각각 73.5, 32.8%가 증가한 것에 영향을 받았다.

전극과 막을 동시에 열화시키는 열화 가속화 기법에 의해 280시간 MEA 내구성을 평가한 결과, 단일 MEA는 OCV가 0.825 V로 약 17%가 감소한 반면 강화 MEA는 0.958 V로 약 3.3%가 감소하였고, 0.6 V에서의 전류 밀도 감소도 단일 MEA는 66.7%가 감소한 반면에 강화 MEA는 25%가 감소하여, PI 지지체를 이용한 강화에 의해 MEA의 내구성이 향상되었음을 보였다. 단일 MEA의 내구성 감소는 막의 수소투과도가 144시간 이후 급격히 증가하고 단락 저

항이 280시간 후 20Ω·cm²로 감소했기 때문인데, 강화 MEA는 PI 지지체가 단락 현상을 막아준 것이 강화 MEA의 내구성 향상에 주요했다.

감 사

이 논문은 2016년 순천대학교 학술연구비로 연구되었음.

References

- Williams, M. C., Strakey, J. P. and Surdoval, W. A., "The U. S. Department of Energy, Office of Fossil Energy Stationary Fuel cell Program," *J. Power Sources*, **143**(1-2), 191-196(2005).
- Perry, M. L. and Fuller, T. F., "A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century," *J. Electrochem. Soc.*, **149**(7), S59-S67(2002).
- Wilkinson, D. P. and St-Pierre, J., in: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.). *Handbook of Fuel Cell: Fundamentals Technology and Applications*, Vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 611-612(2003).
- 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**, 2872-2877(1993).
- Knights, S. D., Colbow, K. M., St-Pierre, J. and Wilkinson, D. P., "Aging Mechanism and lifetime of PEFC and DMFC," *J. Power Sources*, **127**, 127-134(2004).
- Luo, Z., Li, D., Tang, H., Pan, M. and Ruan, R., "Degradation Behavior of Membrane-electrode-assembly Materials in 10-cell PEMFC Stack," *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 1838-1854(2006).
- Pozio, A., Silva, R. F., Francesco, M. D. and Giorgi, L., "Nafion Degradation in PEFCs from End Plate Iron Contamination," *Electrochim. Acta*, **48**, 1543-1548(2003).
- Park, C. H., Lee, C. H., Guiver, M. D. and Lee, Y. M., "Sulfonated Hydrocarbon Membranes for Medium-temperature and Low-humidity Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs)," *Progress in Polymer Science*, **36**, 1443-1498(2011).
- Jeong, J. J., Shin, Y. C., Lee, M. S., Lee, D. H., Na, I. C. I., Lee, H. and Park, K. P., "Characteristics of Poly(arylene ether sulfone) Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(5), 556-560(2013).
- Gil, M., Ji, X., Li, X., Nab, H., Hampsey, J. E. and Lu, Y., "Direct Synthesis of Sulfonated Aromatic Poly(ether ether ketone) Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications," *J. Memb. Sci.*, **234**, 75-81(2004).
- Zhong, S., Liu, C., Dou, Z., Xi, L., Zhao, C., Fu, T. and Na, H., "Synthesis and Properties of Sulfonated Poly(ether ether ketone) Containing Tert-butyl Groups as Proton Exchange Membrane Materials," *J. Memb. Sci.*, **285**, 404-411(2006).
- Peixiang, X., Gilles, P., Michael, D., Serguei, D., Wang, K. and Serge, K., "Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(ether ether ketone) for Proton Exchange Membranes," *J. Memb. Sci.*, **229**, 95-106(2004).
- Lawrence, J. and Yamaguchi, T., "The Degradation Mechanism of Sulfonated Poly(arylene ether sulfone)s in An Oxidative Environment," *J. Memb. Sci.*, **325**, 633-640(2008).
- Colicchio, I., Wen, F., Keul, H., Simon, U. and Moeller, M.,

- “Sulfonated Poly(ether ether ketone)-silica Membranes Doped with Phosphotungstic Acid. Morphology and Proton Conductivity,” *J. Memb. Sci.*, **326**, 45-57(2009).
15. Zhao, C., Li, X., Wang, Z., Dou, Z., Zhong, S. and Na, H., “Synthesis of the Block Sulfonated Poly(ether ether ketone)s (S-PEEKs) Materials for Proton Exchange Membrane,” *J. Memb. Sci.*, **280**, 643-650(2006).
 16. Lee, H. R., Lee, S. H., Hwang, B. C., Na, I. C., Lee, J. H., Oh, S. J. and Park, K. P., “Characteristic of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) Membrane and Electrode Assembly (MEA) Using Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membrane,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(2), 181-186(2016).
 17. Lee, H. R., Lee, S. H., Hwang, B. C., Na, I. C., Lee, J. H., Oh, S. J. and Park, K. P., “Study on the Degradation of MEA Using Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membrane in Proton Exchange Membrane Fuel Cells,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(3), 305-309(2016).
 18. Jeong, J. H., Song, M. H., Chung, H. B., Na, I. C., Lee, J., H., Lee, H. and Park, K. P., “Performance and Durability of PEMFC MEAs Fabricated by Various Methods,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(5), 558-563(2014).
 19. 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).
 20. 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**(2), 487-491(2011).
 21. 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).