

장기운전에 의한 직접메탄올 연료전지 스택의 성능 열화 분석

김상경[†] · 현민수* · 이병록 · 정두환 · 백동현 · 임성엽

한국에너지기술연구원 연료전지연구단
305-343 대전시 유성구 가정로 102
*(주) LS산전 선행기술연구소
431-080 경기도 안양시 동안구 호계동 533번지
(2011년 2월 6일 접수, 2011년 2월 26일 채택)

Diagnosis of Performance Degradation of Direct Methanol Fuel Cell Stack after Long-Term Operation

Sang-Kyung Kim[†], Min-soo Hyun*, Byungrok Lee, Doohwan Jung, Dong-Hyun Peck and Seongyop Lim

Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, 102 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Advanced Technology R&D Center, LS Industrial Systems Co., Ltd., 533, Hogye-dong, Dongan-gu, Anyang-si, Gyeonggi-do 431-080, Korea

(Received 6 February 2011; accepted 26 February 2011)

요 약

50 cm²의 활성면적을 가진 셀을 이용하여 5-셀 DMFC 스택을 제작하고 4 A의 부하로 4,000 시간 운전한 후 성능 감소 및 성능 감소 원인을 분석하였다. 4,000 시간 운전 후 10 A에서 스택의 전력 밀도가 28.7% 감소하였으며 다섯 개의 셀 중 두 개는 거의 성능저하가 일어나지 않았고 두 개는 약 40%의 성능 저하, 한 개는 약 60%의 성능 저하를 보였으며 각 셀별 성능저하의 정도의 차이는 스택 내에서의 위치와 상관관계가 없었다. 스택 내의 다섯 셀 중 가장 성능감소가 심하였던 셀의 경우 연료극 촉매층의 Pt 입자 크기가 증가하였으며 연료가 들어가는 쪽의 Pt 입자의 크기 증가가 더 심하였다. 그러나 4,000 시간 장기운전 후 공기극 촉매층에서는 Pt 입자 크기의 변화는 거의 없었다. 스택 내의 모든 셀에서 4,000 시간 운전 후 연료극 촉매에서 공기극 촉매로의 루테늄의 크로스오버가 SEM-EDX로 관찰되었으며 특히 성능감소가 심하였던 셀의 경우 공기극 촉매층에서 Ru/Pt의 비율이 가장 컸다.

Abstract – 5-cell DMFC stack was fabricated and operated with the load of 4 A for 4000 hrs. After 4000 hrs operation peak power density of the stack reduced by 27.3%. Two of the five cells did now show performance degradation, the performance of other two was reduced by 40% and the performance of the other decreased by 60%. The amount of performance degradation of each cell by long-term operation did not correlate with the position in the stack. Platinum particle size in the anode catalyst layer of the MEA with the strongest degradation increased and the increase was severer on the position of methanol inlet than on the position of methanol outlet. However, platinum particle size in the cathode catalyst layers did not changed for all the MEA's. Ruthenium crossover from the anode catalyst layer to the cathode catalyst layer through the membrane was observed after 4,000 hrs operation by SEM-EDX and it occurred for all MEA's regardless of the degree of performance degradation. Atomic ratio of ruthenium to platinum in the cathode catalyst layer was the highest in the MEA with the strongest performance degradation

Key words: Direct Methanol Fuel Cell, Stack, Long-time Operation, Performance Degradation

1. 서 론

연료전지는 연료를 이용하여 전기를 생산하는 발전장치의 일종으로 연료의 화학에너지를 직접 전기에너지로 변화시키기 때문에 효율이 높고 친환경적이다[1-3]. 연료전지의 여러 형태 중에서 직접메탄올 연료전지(Direct methanol fuel cell, DMFC)는 대부분의

연료전지가 수소를 연료로 하는 것과 달리 액체인 메탄올을 연료로 하기 때문에 무거운 수소통이나 개질 시스템을 포함하지 않으므로 휴대가 간편하고 연료 주입이 용이하며 시스템이 간단한 등의 장점이 있다. 그러나 수소를 연료로 하는 연료전지에 비하여 출력 밀도가 낮기 때문에 비교적 작은 출력을 요구하는 노트북 등 수십 W 급의 휴대 전자기기용에서부터 물류 운반용 팔레트 트럭 등 수 kW 급의 소형 이동체용 전원 등으로의 적용이 가능하며 이러한 분야에의 응용을 위한 연구개발이 진행되어 왔다. 연료전지는 여러 장점에도 불구하고 아직 완전한 상용화가 이루어지지 않고 있

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ksk@kier.re.kr

*이 논문은 KAIST 입전기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

으며 그 이유는 가격이 높고 충분한 내구성이 확보되지 않았기 때문이다.

DMFC에 대한 연구개발은 메탄올 산화용 고효율 연료극 촉매 개발[4-8], 메탄올 산화 내성을 지닌 산소 환원용 공기극 촉매 개발[9-12], 메탄올 크로스오버가 적은 전해질 막 개발[13-15] 등의 재료에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔으며 DMFC 스택이나 시스템에 대한 연구개발도 발표되었다[16-18]. Kim 등[16]은 50W급 DMFC 스택을 제작하여 메탄올 농도, 유량과 메탄올-공기 흐름 방향 등의 다양한 운전조건하에서 스택의 운전 특성을 보고하였다. Park 등[17]은 5 W급 스택에 대하여 공기극의 유로를 사형, 평형, 사각점으로 제작하여 물질 전달과 물 제거 특성을 연구하였다. Park 등[18]은 메탄올 크로스오버를 줄이기 위하여 탄화수소계 막을 이용하여 제작한 MEA를 이용하여 10-셀 DMFC 스택을 제작하고 외부에서의 가열 없이 영하의 온도에서 시동하고 운전하였다. DMFC의 스택에 관한 연구는 주로 여러 가지 운전 변수에 대한 운전 특성 분석이나 성능 향상을 위한 재료나 설계에 관한 것으로 스택의 내구성에 대한 연구는 거의 발표되지 않았다.

본 연구에서는 직접메탄올 연료전지 스택의 장기 운전에 대한 내구성을 알아보기 위하여 5-셀 DMFC 스택을 제작하고 4000 시간 동안 운전한 후 성능 감소의 원인을 분석하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 직접메탄올 연료전지 스택의 제작 및 운전

스택의 제작을 위하여 사용된 막전극 집합체(Membrane-electrode assembly, MEA)는 (주)LG화학에서 제공받았으며 전극면적은 50 cm²(10×5 cm²)이고 Nafion 115 전해질막과 Pt black, PtRu black 촉매가 사용되었다. 분리판은 2.5 mm 두께의 탄소복합체에 serpentine 형태를 유로를 가공하여 사용하였으며 유로의 폭은 1 mm, 깊이는 0.8 mm로 하였다. 상기의 MEA 5장을 분리판을 이용하여 Fig. 1과 같이 직렬로 연결하여 5-셀 스택을 제작하였다. 연료인 메탄올 수용액이 들어가는 부분의 MEA를 MEA 1번으로 하여 다섯 장의 MEA에 대하여 순서대로 번호를 붙였다.

제작한 스택의 성능을 측정하기 위하여 1 M 메탄올 수용액과 공기를 이용하여 각각 당량비 2에서 전압-전류 곡선을 얻었다. 셀 간의 성능 차이를 확인하기 위하여 전류를 변화시키면서 일정전류에서 각 셀의 전압을 측정하였다. 액체 공급 펌프 및 기체 공급 펌프에 부과되는 차압을 측정하기 위하여 연료극 및 공기극의 당량비 변화시키면서 차압을 측정하였다.

스택의 내구성 및 성능 열화에 대하여 진단하기 위하여 4 A(80 mA/cm²)의 일정 전류를 부과한 상태에서 4000 시간 동안 운전하였다. 이때 외부에서 열을 가하지 않았으며 1 M 메탄올 수용액과 공기를 이용하여 각각 당량비 2와 2.5에서 운전하였다.

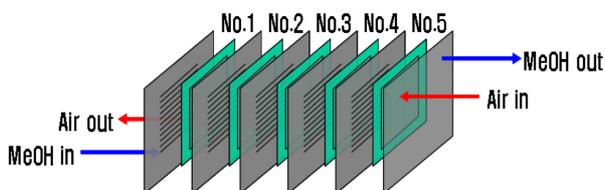


Fig. 1. Diagram of 5-cell stack.

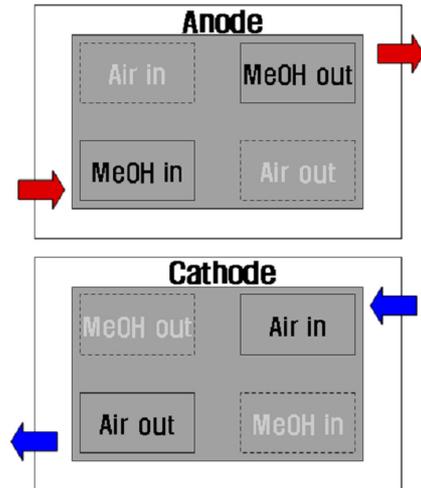


Fig. 2. Position in the used anode and cathode catalyst layer for XRD measurement.

2-2. 장기 운전 후 성능열화 분석

4 A의 전류를 가하여 일정전류 모드로 4000 시간 운전 후 초기 성능과 비교하기 위하여 스택의 전압-전류 곡선, 셀별 I-V 곡선, 일정 전류에서의 각 셀의 전압을 측정하였다.

스택을 해체하여 사용한 MEA에 대하여 연료극과 공기극 촉매층 각각에 대하여 연료 입구와 출구, 공기 입구와 출구로 나누어 위치 별로 XRD를 측정하였다(Fig. 2). 또한 MEA의 단면에 대하여 전해질막과 가까운 쪽의 연료극 촉매층 및 공기극 촉매층에 대하여 SEM-EDX 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

제작한 스택의 성능을 Fig. 3에 나타내었다. 1 M 농도의 메탄올 수용액과 공기를 스택에 주입하였으며 유량은 해당 전류에 대하여 각각 당량비 2가 되도록 하였다. 일정 전류에서 셀별 전압을 보면 OCV일 때나 4 A(80 mW/cm²), 10 A(200 mW/cm²)일 때 모두 셀 간에 큰 차이 없이 고른 성능을 나타냄을 알 수 있다. 설계한 분리판의 매니폴더와 유로를 통하여 스택으로 공급되는 연료나 공기가 고르게 잘 분배되고 있고 스택의 제작에 사용된 다섯 장의 MEA 간의 성능 차이가 거의 없음을 확인할 수 있다. 30 분 동안 10 A의 전류를 증가시키면서 전압-전류 곡선을 얻었다. 최고 성능은 17 W(68 mW/cm²) 이상, 셀당 전압 0.4 V에 해당하는 2 V에서는 10 W(40 mW/cm²)의 성능을 나타내었다.

스택을 운전시 외부에서 가열하지 않았으며 스택의 온도는 전압 손실에 의한 스택의 발열과 메탄올 크로스오버에 의한 발열에 의하여 상승하며 Fig. 3의 전압-전류 곡선을 얻기 위한 실험을 하는 중의 스택 온도 상승을 Fig. 4에 나타내었다. 초기 OCV 상태에서 스택의 온도는 27도씨이며 1 A의 전류를 가한 후 42도씨까지 온도가 상승하고 이후로 30분 동안 10 A의 전류를 부과하여 스택의 온도가 60도씨에 이를 때 까지 선형적으로 증가하였다. OCV나 부과된 전류가 낮을 때에는 주로 크로스오버된 메탄올이 공기극에서 산화되는 반응에 의하여 스택의 온도가 상승하며 비교적 큰 전류가 부과되었을 때는 스택의 전압강하에 의한 손실에 의하여 온도가 상승한다[19].

스택 내에서의 압력 특성은 스택 주변기기의 사양을 결정하는데

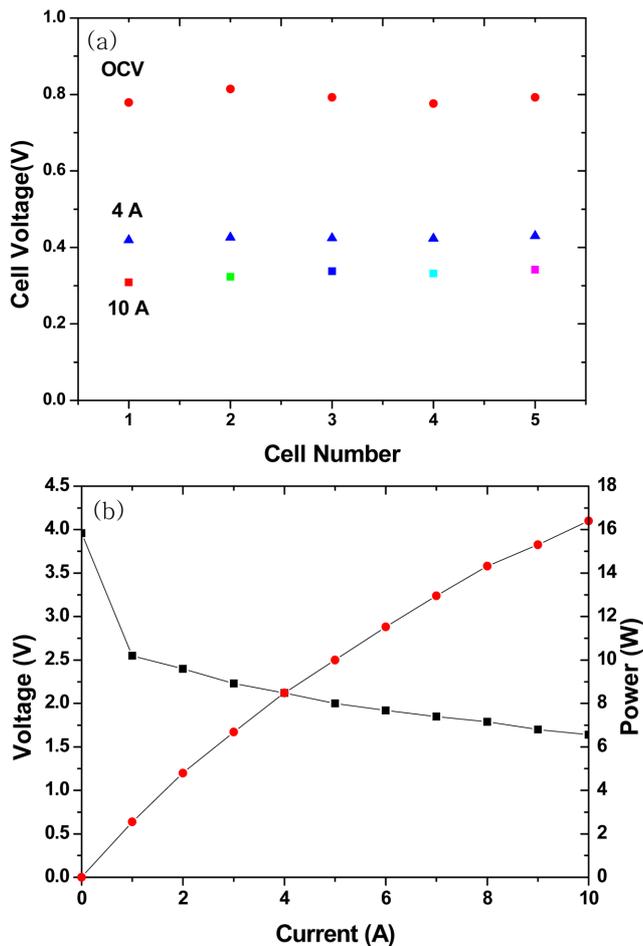


Fig. 3. (a) cell voltage at OCV, 4 A, and 10 A, (b) I-V-P curves of 5cell short stack: stoichiometry of methanol and air $\lambda=2$, 1 M - methanol solution.

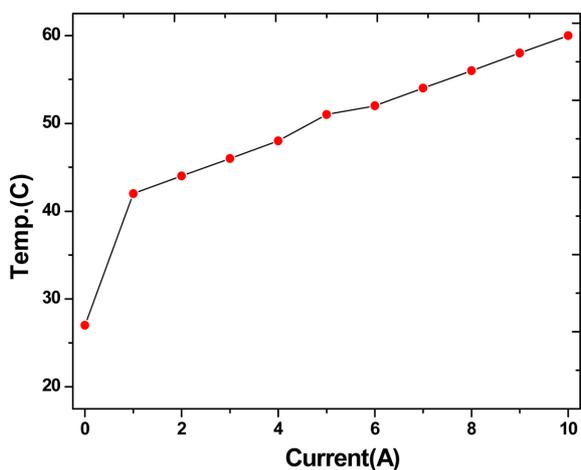


Fig. 4. Temperature of 5-cell DMFC stack versus the imposed current: operation start at room temperature, current increase rate of 20 A/h.

있어 중요한 요소 중의 하나이다. 메탄올의 산화에 의하여 연료극 채널에 생성되는 이산화탄소의 영향이나 산소가 전자, 수소이온과 반응하여 공기극 채널에 생기는 물에 의하여 압력변화가 생기며 이러한 압력변화는 전류나 유량에 따라 변화하기 때문에 이를 사전에 조사하고 정량화하는 것이 중요하다.

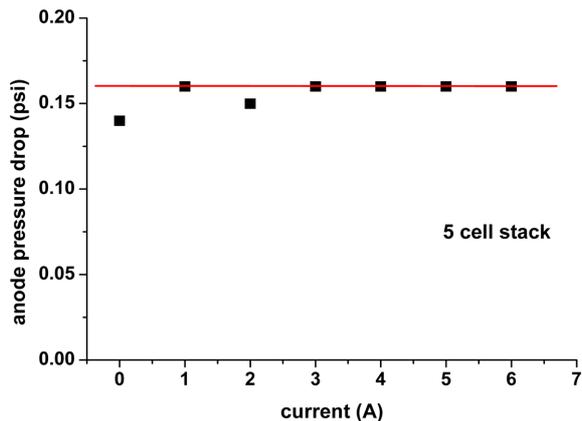


Fig. 5. Pressure drop in the anode of 5-cell stack versus the imposed current: stoichiometry of methanol $\lambda=2$, 1 M - methanol solution, stoichiometry of air $\lambda=2.5$.

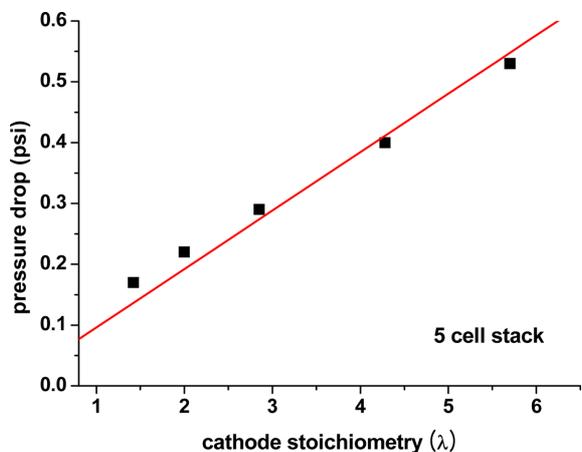


Fig. 6. Pressure drop in the cathode of 5-cell stack versus the air stoichiometry: stoichiometry of methanol $\lambda=2$, 1 M - methanol solution.

Fig. 5는 manometer로 측정된 스택의 입출구 압력차를 나타내고 있다. 출력부하를 OCV에서 6A까지 증가시켰을 경우 압력차는 0.15 psi로 거의 일정한 값을 보여 주고 있다. 전류의 증가에 비례하여 연료극에 발생하는 이산화탄소의 양이 늘어났음에도 불구하고 연료극의 차압이 거의 일정한 것으로 나타났다. Fig. 6은 일정한 전류에서 공기극의 유량증가에 따른 5-셀 스택의 입출구 압력차 그래프이다. 예상할 수 있는 것처럼 유량 증가에 따라 거의 선형적으로 차압이 증가하는 것을 볼 수 있다.

제작한 5-셀 스택의 장기운전 특성 및 성능열화 원인을 분석하기 위하여 4000 시간 동안 운전하였다. 스택에 4 A(80 mA/cm²)의 부하를 가하고 1 M의 메탄올 수용액을 당량비 2로 연료극에 공급하였으며 공기극에는 유량 조절기를 이용하여 당량비 2.5로 공기를 공급하였다. Fig. 7은 초기 190 시간 연속 운전시의 성능 곡선이며 성능 변화가 거의 관찰되지 않았다. Fig. 8은 초기부터 4000 시간 연속운전시의 성능 변화 추이이다. 그림에서와 같이 초기 운전을 시작하여 2000 시간까지는 약 18%의 성능 감소가 나타났다. 그러나 시스템을 3일간 정지시킨 후 다시 운전하였을 때 성능이 회복되어 3000 시간 까지 이후 1000 시간 동안은 3%의 성능 열화만 나타났으며 이후 4000 시간까지 성능 감소가 일어나 4000 시간 운전 후에는 약 25%의 성능 감소를 나타내었다. 초기에서 2000 시간까지 나타나는 성능

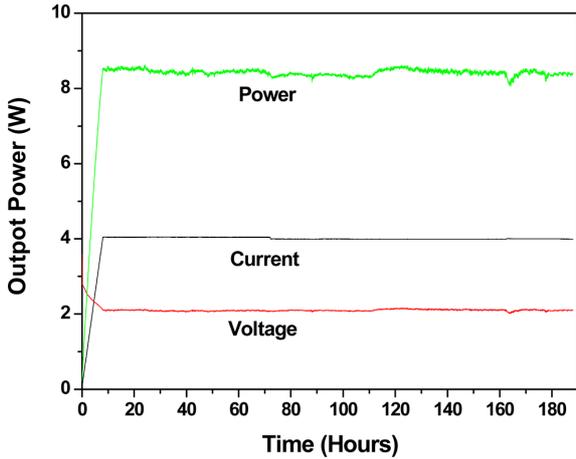


Fig. 7. Initial performance of 5-cell short stack during 190 hrs: stoichiometry of methanol $\lambda=2$, 1 M - methanol solution, stoichiometry of air $\lambda=2.5$.

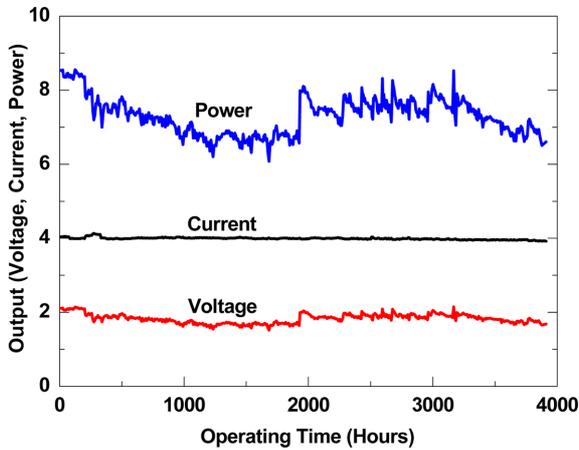


Fig. 8. Performance of 5-cell stack during 4000 hrs: stoichiometry of methanol $\lambda=2$, 1 M - methanol solution, stoichiometry of air $\lambda=2.5$.

감소는 GDL 내의 플러딩 현상 등 회복가능한 성능감소로 보여지며 4000 시간 운전 후에 나타나는 성능 감소는 회복이 불가능하였다. Fig. 9에 초기와 4000 시간 운전후 5-셀 스택의 전압-전류-성능 곡선을 나타내었다. 4000 시간 운전 후에 5-cell 스택의 10 A에서의 성능은 28.7% 가량 감소하였다.

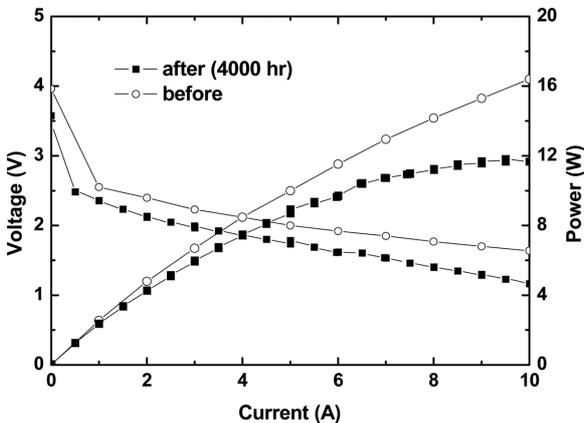


Fig. 9. I-V-P curves of the stack: initial and after 4000 hrs operation.

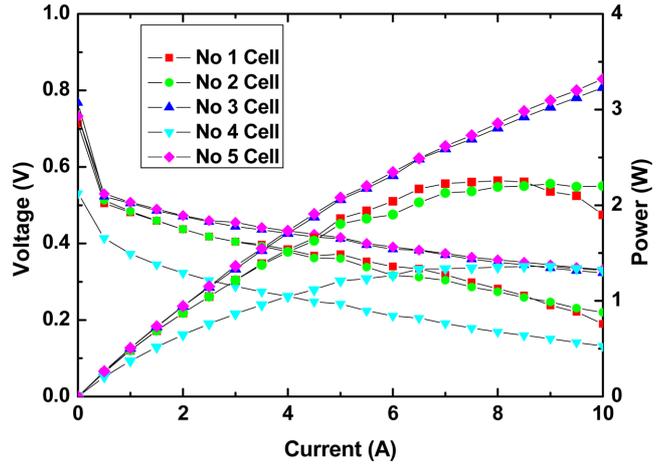


Fig. 10. I-V-P curves of each cell in the stack after 4000 hrs operation.

4000 시간 운전 후 각 셀별 전압-전류-성능 곡선을 Fig. 10에 나타내었다. 동일한 스택 내에서 운전되었으나 각 셀의 성능 저하 정도는 서로 달랐으며 셀 성능저하 정도의 차이는 셀 내에서의 위치와는 상관관계가 없는 것으로 보인다. 3번과 5번 셀은 운전 전후 성능에서의 변화가 없었으며 1번과 2번 셀은 약 40%의 성능 저하가 있었고, 4번 셀의 경우에는 약 60%의 성능저하가 관찰되었다. 특히 4번 셀의 경우에는 성능저하가 심하였으며 OCV도 상당히 낮아졌다 (Fig. 11).

4000 시간 운전한 스택을 해체하여 분석하였다. 스택의 엔드플레이트는 SUS316에 금으로 도금한 재료를 사용하여 나사로 체결된 MEA의 전체 면적으로 힘이 고르게 분산되도록 하였다. 엔드플레이트와 탄소 복합재 바이폴라 플레이트가 접한 면에서 엔드플레이트의 부식이 관찰되었으며 연료극 쪽이 부식이 공기극 쪽보다 심하였다. 이는 연료극 바이폴라플레이트로 연료가 스며들어 엔드플레이트를 부식시킨 것으로 유추된다. 또한 4000 시간 운전 후 다섯 개의 모든 MEA가 성능 감소여부와 관계 없이 전극과 닿지않는 부분의 전해질 막이 진한 갈색으로 변색되어 있었다.

사용한 스택의 성능저하 원인을 분석하기 위하여 MEA의 양쪽 전극에 코팅된 촉매를 분석하였다. 연료극 및 공기극 전극 상의 촉매

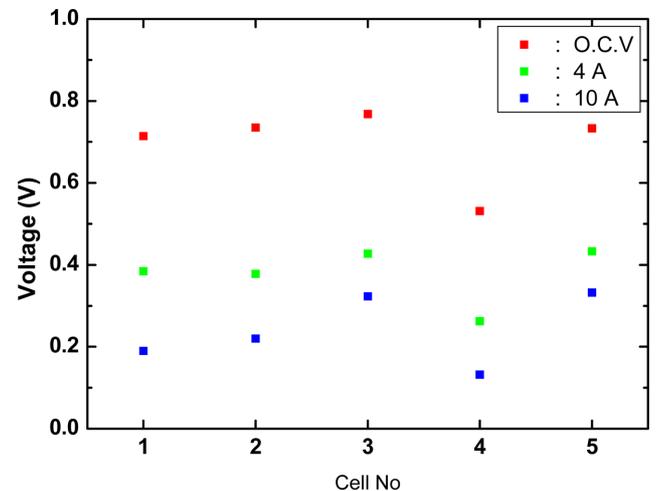


Fig. 11. Cell voltage of each cell in the stack at OCV, 4 A and 10 A after 4000 hrs operation.

Table 1. Platinum particle size on the catalyst layer after 4000 hrs operation in the stack (nm)

Cell No.	Anode		Cathode	
	MeOH in	MeOH out	Air in	Air out
1	3.0	3.0	7.0	7.4
2	3.2	3.0	7.5	7.2
3	3.0	3.0	7.3	7.0
4	4.1	3.6	7.1	7.1
5	3.6	3.3	7.5	7.4
Fresh	3.0		7.5	

Table 2. Atomic ration of ruthenium to platinum on the catalyst layer after 4000 hrs operation in the stack

Cell No.	Anode	Cathode
1	0.752	0.042
2	0.728	0.036
3	0.830	0.037
4	0.645	0.065
5	0.756	0.044
Fresh	0.847	0.005

를 연료 및 공기가 들어오는 부분과 나가는 부분으로 각각 나누어 Anode 쪽에서 2 곳, Cathode 쪽에서 두 곳을 선택하여 촉매층의 XRD 패턴을 얻은 후 Scherrer 식을 이용하여 백금 입자의 크기를 계산하였다(Table 1). 연료극 촉매의 경우 사용전 MEA에서 백금 입자의 크기가 3.0 nm이었던 것이 4번과 5번 셀의 경우 사용후 백금 입자의 크기가 증가한 것을 알 수 있다. 특히 성능 감소가 가장 심하였던 4번 셀의 촉매 입자 크기 증가가 가장 심하였으며 성능 감소가 거의 없었던 5번 셀의 경우에도 입자 크기의 증가가 관찰되었다. 성능 감소가 거의 없었던 3번 셀과 40% 정도의 성능 감소를 보였던 1번, 2번 셀의 연료극 촉매의 백금 입자 크기 증가는 관찰되지 않았다. 또한 크기가 증가한 셀의 경우에 연료인 메탄올 수용액이 들어가는 입구 쪽 촉매가 메탄올 수용액이 나가는 출구 쪽 촉매보다 크기 증가가 심하였다. 부하가 걸린 상태에서 메탄올에 노출되어 메탄올 산화 반응에 많이 참여한 메탄올 입구 쪽 촉매의 백금 입자가 커지기 쉽다는 것을 알 수 있다. 연료극 전극과는 달리 공기극 전극에서는 4000 시간 운전 후 촉매층의 백금 입자 크기에 큰 변화가 없는 것으로 보인다. 연료극과 공기극 촉매층의 입자 크기만으로는 성능 저하의 원인을 설명할 수 없으나 성능 저하가 가장 심하였던 4번 셀의 연료극 촉매 입자의 크기 증가가 가장 심하였다는 것으로부터 연료극 촉매의 입자 성장이 장기 운전 시 성능 저하의 한 가지 원인임을 알 수 있다.

DMFC 성능 저하의 원인 중 하나로 여겨지고 있는 Anode 촉매의 루테튬이 전해질 막을 통하여 Cathode 촉매층으로 크로스오버된 것을 확인하기 위하여 SEM-EDX 분석을 하였다. 막과 연료극 촉매층의 경계면, 막과 공기극 촉매층의 경계면을 선택하여 EDX 분석을 하였다. 한 샘플에 대하여 각각 3회씩 분석하여 Ru/Pt 원자 비를 계산하여 Table 2에 나타내었다. 사용전 MEA에 비하여 스택 내에서 4000 시간 운전한 모든 셀에서 공기극에서의 Ru/Pt 원자비가 증가한 것으로부터 장기 운전 동안 Ru가 Anode에서 Cathode로 crossover됨을 알 수 있다. 성능 저하가 거의 나타나지 않았던 3번, 5번 셀과 전력 밀도가 40% 정도 감소된 1번, 2번 셀에서도 루테튬 크로스오버가 관찰되어 루테튬 크로스오버만을 성능 저하의 원인으로 볼 수는 없었다. 그러나 성능 저하가 가장 심하게 나타났던 4번 셀의 경우 SEM-

EDX 결과로부터 Ru crossover가 가장 많이 일어난 것을 알 수 있었으며 루테튬 크로스오버 또한 장기 운전 시 성능 저하의 한 가지 원인으로 유추할 수 있다.

4. 결 론

제작한 5-셀 스택을 4 A(80 mA/cm²)으로 4000 시간 운전한 후 스택의 최고 전력 밀도가 28.7% 감소하였으며 스택 내의 다섯 개의 셀은 각 셀별로 성능 저하 정도가 다르게 나타났다. 다섯 개의 셀 중 두 개는 거의 성능 저하가 일어나지 않았으며 두 개는 약 40%의 성능 저하, 한 개는 약 60%의 성능 저하를 보였으며 성능 저하의 정도는 스택 내에서의 위치와 관계가 없었다. 4000 시간 운전 후 스택 성능 저하의 원인을 찾기 위하여 운전한 스택 내의 MEA의 촉매층을 분석하였다. 스택 내의 다섯 셀 중 가장 성능 감소가 심하였던 셀의 경우 연료극 촉매층의 Pt 입자 크기가 증가하였으며 연료가 들어가는 쪽의 Pt 입자의 크기 증가가 더 심하였다. 4000 시간 장기 운전 후 공기극 촉매층에서는 Pt 입자 크기의 변화는 거의 없었다. 스택 내의 모든 셀에서 4000 시간 운전 후 연료극 촉매에서 공기극 촉매로의 루테튬의 크로스오버가 관찰되었으며 특히 성능 감소가 심하였던 셀의 경우 공기극 촉매층에서 Ru/Pt의 비율이 가장 컸다. 연료극 촉매의 Pt 입자 크기의 증가, 특히 연료극 입구 쪽에서의 촉매 입자 크기의 증가와 연료극 촉매의 루테튬의 공기극으로의 크로스오버를 장기 운전 후 DMFC 스택의 성능 감소의 원인으로 유추할 수 있다.

감 사

본 연구는 지식경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환(2008NFC08P030000)으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Vielstich, W., Lamm, A. and Gasteiger, H. A.(Ed), *Handbook of Fuel Cells Vol. 1*, 1st ed, Wiley, Chichester(2003).
- Larminie, J. and Dicks, A., *Fuel Cell System Explained*, 2nd ed., Wiley, Chichester(2003).
- O'hayre, R., Cha, S.-W., Colella, W. and Prinz, F. B., *Fuel Cell Fundamentals*, 2nd ed, Wiley, New York(2009).
- Chen, Z., Qiu, X., Lu, B., Zhang, S., Zhu, W. and Chen, L., "Synthesis of Hydrous Ruthenium Oxide Supported Platinum Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells," *Electrochem. Comm.*, **7**(6), 593-596(2005).
- Tsiouvaras, N., Martinez-Huerta, M. V., Paschos, O., Stimming, U., Fierro, J. L. G. and Pea, M. A., "PtRuMo/C Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells: Effect of the Pretreatment on the Structural Characteristics and Methanol Electrooxidation," *Int. J. Hydr. Energ.*, **35**(20), 11478-11488(2010).
- Chen, S., Ye, F. and Lin, W., "Effect of Operating Conditions on the Performance of a Direct Methanol Fuel Cell with PtRuMo/CNTs as Anode Catalysts," *Int. J. Hydr. Energ.*, **35**(15), 8225-8233(2010).
- Kawaguchi, T., Sugimoto, W., Murakami, Y. and Takasu, Y., "Particle Growth Behavior of Carbon-supported Pt, Ru, PtRu Catalysts Prepared by an Impregnation Reductive-Pyrolysis Method for Direct Methanol Fuel Cell Anodes," *J. Catal.*, **229**(1), 176-184(2005).

8. Hsu, N.-T., Chien, C.-C. and Jeng, K.-T., "Characterization and Enhancement of Carbon Nanotube-supported PtRu Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cell Applications," *Appl. Catal. B: Environ.*, **84**(1-2), 196-203(2008).
9. Demarconnay, L., Coutanceau, C. and Lger, J.-M., "Electroreduction of dioxygen (ORR) in Alkaline Medium on Ag/C and Pt/C Nanostructured Catalysts - Effect of the Presence of Methanol," *Electrochimica Acta*, **49**(25), 4513-4521(2004).
10. Piela, B., Olson, T. S., Atanassov, P. and Zelenay, P., "Highly Methanol-tolerant Non-precious Metal Cathode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell," *Electrochimica Acta*, **55**(26), 7615-7621(2010).
11. Jeyabharathi, C., Venkateshkumar, P., Mathiyarasu, J. and Phani, K. L. N., "Platinum-tin Bimetallic Nanoparticles for Methanol Tolerant Oxygen-reduction Activity," *Electrochimica Acta*, **54**(2), 448-454(2008).
12. Papageorgopoulos, D. C., Liu, F. and Conrad, O., "A Study of Rh_xSe_y/C and $RuSe_x/C$ as Methanol-tolerant Oxygen Reduction Catalysts for Mixed-reactant Fuel Cell Applications," *Electrochimica Acta*, **52**(15), 4982-4986(2007).
13. Wang, J., Zhao, C., Zhang, G., Zhang, Y., Ni, J., Ma, W. and Na, H., "Novel Covalent-ionically Cross-linked Membranes with Extremely Low Water Swelling and Methanol Crossover for Direct Methanol Fuel Cell Applications," *J. Membr. Sci.*, **363**(1-2), 112-119(2010).
14. Yamauchi, A., Ito, T. and Yamaguchi, T., "Low Methanol Crossover and High Performance of DMFCs Achieved with a Pore-filling Polymer Electrolyte Membrane," *J. Power Sources*, **174**(1), 170-175(2007).
15. Li, W. and Manthiram, A., "Sulfonated poly(arylene ether sulfone) as a Methanol-barrier Layer in Multilayer Membranes for Direct Methanol Fuel Cells," *J. Power Sources*, **195**(4), 962-968(2010).
16. Kim, D., Lee, J., Lim, T.-H., Oh, I.-H. and Ha, H. Y., "Operational Characteristics of a 50 W DMFC Stack," *J. Power Sources*, **155**(2), 203-212(2006).
17. Park, Y.-C., Peck, D.-H., Kim, S.-K., Dong, S.-K., Lim, S., Jung D.-H., Jang, J.-J. and Lee D.-Y., "Operating Characteristics and Performance Stability of 5 W Class Direct Methanol Fuel Cell Stacks with Different Cathode Flow Patterns," *Int. J. Hydr. Energ.*, **36**(2), 1853-1861(2011).
18. Park, Y.-C., Peck, D.-H., Kim, S.-K., Lim, S., Lee, D.-Y., Ji, H. and Jung, D.-H., "Operation Characteristics of Portable Direct Methanol Fuel Cell Stack at Sub-zero Temperatures Using Hydrocarbon Membrane and High Concentration Methanol," *Electrochimica Acta*, **55**(15), 4512-4518(2010).
19. Wang, Z. H. and Wang, C. Y., "Mathematical Modeling of Liquid-feed Direct Methanol Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **150**(4), A508-A519(2003).