



[2018-12-FC-004]

고분자 전해질 연료 전지 연료극의 이오노머 함량에 따른 CO 내피독 특성 연구

김도열¹⁾ · 우승희²⁾ · 박석희³⁾ · 정남기^{4)*} · 임성대^{5)*}

Study on the CO Tolerance of Anode Catalyst Layers with Ionomer Content for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Doyeol Kim¹⁾ · Seunghee Woo²⁾ · Seok-Hee Park³⁾ · Namgee Jung^{4)*} · Sung-Dae Yim^{5)*}

Received 5 October 2018 Revised 23 October 2018 Accepted 27 November 2018

ABSTRACT This paper reports the effects of the ionomer content on CO tolerance in a PtRu/C-based anode catalyst layer to understand the role of ionomer binders for CO poisoning of the electrocatalyst and to design a durable catalyst layer of MEA. Four different MEAs were prepared with ionomer contents of 20, 30, 40, and 50 wt. % for the anode and a fixed ionomer content of 30 wt. % for the cathode. The MEA performance was then tested under hydrogen and CO mixed gas feeding in a single cell to observe the CO tolerance of the prepared MEAs. The MEA performance was largely dependent on the anode ionomer content under both hydrogen and CO mixed gas conditions, revealing the best cell performance at a 40 wt. % ionomer content. The MEA also showed the lowest cell potential decay under CO mixed gas compared to hydrogen at a 40 wt. % ionomer content. The present study provides insights into the design of an anode catalyst layer structure, including optimization of the ionomer content, which can be critical to the design of a high performance MEA for reformed gas applications.

Key words Polymer electrolyte membrane fuel cell(고분자 전해질 연료 전지), CO tolerance(CO 내 피독), Ionomer binder(이오노머 바인더), Anode catalyst layer(연료극 촉매층), PtRu/C(PtRu/C)

- 1) Master Course & Student Researcher, Fuel Cell Laboratory, New and Renewable Energy Institute, Korea Institute of Energy Research / Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University
- 2) Senior Research Engineer, Fuel Cell Laboratory, New and Renewable Energy Institute, Korea Institute of Energy Research
- 3) Principal Researcher, Fuel Cell Laboratory, New and Renewable Energy Institute, Korea Institute of Energy Research / Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University
- 4) Assistant Professor, Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University
- 5) Principal Researcher, Fuel Cell Laboratory, New and Renewable Energy Institute, Korea Institute of Energy Research

1. 서론

고분자 전해질 연료 전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 수소의 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 발전 장치이다. 수소는 운송 및 저장이 어렵기 때문에 건물용 또는 가정용 연료 전지의 경우 도시가스 라인에서 공급되는 천연가스를 수소로 개질하여 이용한다. 천연

*Corresponding author: jimmyim@kier.re.kr (Sung-Dae Yim)

Tel: +82-42-860-3548 Fax: +82-42-860-3104;

njung@cnu.ac.kr (Namgee Jung)

Tel: +82-42-821-8609

가스를 개질하는 과정에서 부산물로 발생하는 CO는 백금 촉매에 강하게 흡착하여 연료전지의 성능을 저하시킨다.^[1~5]

CO 피독현상은 백금의 활성 표면적을 감소시키고 연료극에서 수소산화반응(Hydrogen Oxidation Reaction, HOR) 속도를 저하시키면서 셀 성능 감소를 일으킨다. 백금의 CO 피독을 완화시키는 방법으로서 Ru를 조촉매로 도입하는 PtRu/C 촉매가 널리 활용되고 있다.^[6~11] PtRu/C 촉매에서는 Pt와 합금을 이루고 있는 Ru의 도입으로 Pt 표면에서의 CO의 흡/탈착 세기가 약화되고 그로 인하여 Pt 표면에 흡착되는 CO 양이 줄어들면서 촉매의 CO 내구성이 향상되는 것으로 알려져 있다.^[12,13] 따라서, 현재 PtRu/C 촉매 기반의 연료전지 전극은 개질기체에 포함되는 최대 10ppm의 CO 농도까지는 내피독 안정성을 보이는 것으로 보고 된다.^[14,15]

전극촉매는 막전극접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA) 형태로 가공되어 실제 연료전지 시스템에서 활용된다. MEA의 성능 최적화를 위해서는 MEA를 구성하는 촉매층에서 촉매와 더불어 존재하게 되는 이오노머 바인더의 함량 최적화가 중요한 변수가 된다. 따라서, 연료전지용 MEA 개발 과정에서 이오노머 최적화 연구는 이미 많은 연구가 진행되어 왔고 여전히 중요한 연구 주제가 되고 있다. 하지만, 대부분의 이오노머 최적화 연구는 공기극 촉매층에 집중되어 왔으며, CO가 존재하는 개질기체를 연료로 사용하는 연료극 촉매층에 대한 연구는 매우 제한적이었다.^[16,17] 특히, 연료극 촉매층에서의 이오노머 함량이 MEA의 CO 피독에 주는 영향에 대해서는 거의 진행되바가 없어 보인다.

따라서, 본 연구에서는 개질 기체용 단위전지 셀에서 이오노머 함량에 따른 PtRu/C 촉매의 CO 내피독 특성 및 성능 최적화 연구를 수행하였다. 공기극의 이오노머 함량은 30wt%로 고정하고, 연료극의 이오노머 함량을 20, 30, 40, 50wt%로 다르게 하여 MEA를 제조하고, 단위전지에서 연료극의 이오노머 함량에 따른 CO 내피독 특성을 확인하였다.

2. 실험

2.1 연료극 촉매슬러리 제조

연료극에 사용된 촉매슬러리의 조성은 다음과 같다. 전

극촉매로는 PtRu/C(TEC61E54E, TANAKA KIKIZOKU KOGYO K.K, Pt 30.1wt%, Ru 23.4wt%), 이오노머 바인더로는 (Aquivion[®]D72-25BS, ALDRICH[®])을 사용하였으며, 용매로는 DI-water, 1-propanol(Prophyl alcohol, JUNSEI, 99.5%), 2-propanol(Isoprophyl alcohol, JUNSEI, 99.7%)을 각각 사용하였다. 이오노머 함량이 각각 20, 30, 40, 50wt%가 되도록 계산하여 촉매, 이오노머 및 용매의 양을 제어하였다. 혼합된 용액을 충분히 분산시키기 위해 Ultra sonicator(POWER sonic 410)에서 15분간 분산시켰다. 이후 이오노머 분산성 향상을 위해 Paste mixer (PDM-300V, DAE WHA TECH)에서 3시간동안 혼합시켰다. 촉매 슬러리의 고형분 농도는 2.5wt%로 하여 스프레이건으로 뿌리기 적합한 점도를 갖게 하였다.

2.2 공기극 촉매슬러리 제조

공기극에 사용된 촉매슬러리의 조성은 다음과 같다. 전극촉매로는 Pt/C(10E50E, TANAKA KIKIZOKU KOGYO K.K, Pt 46.4wt%), 이오노머 바인더는 연료극 촉매층과 동일하며, 용매로는 각각 DI-water, 2-propanol을 사용하였다. 이오노머 함량은 30wt%로 고정하였다. 촉매슬러리의 고형분 함량은 10wt% 내외로 하여 블레이드 코팅 공정에 적합하도록 제어하였다. 혼합된 촉매슬러리는 분산성을 높이기 위하여 연료극 촉매층과 동일한 혼합과정을 거쳤다.

2.3 MEA 제조

MEA의 유효면적은 10cm²로 제조하였다. 연료극 MEA는 스프레이 공정을 통하여 혼합된 촉매슬러리를 90°C 분위기에서 고분자 막(NAFION Membrane NR-211, Ion POWER)에 직접 분사하여 0.35mg/cm²의 백금 담지량을 갖는 전극을 제조하였다. 공기극 촉매층은 Dr. Blade로 PET substrate Film에 코팅 후 상온에서 24시간 건조하여 준비하였다. 건조된 전극은 핫 프레스를 이용하여 고분자막위에 전사하였으며 0.25mg/cm²의 백금 담지량을 갖는 MEA를 제조하였다. 전사 공정은 120°C, 5Mpa 조건하에 20 분간 진행하였다.

2.4 MEA의 전기화학적 특성 평가

MEA의 분극 곡선(IV-curve) 성능은 흑연으로 가공된

사형 채널의 유로판과 금으로 코팅된 구리 블록의 전류 수집기로 구성된 단위전지를 이용하였다. 단위전지에 포함되는 가스 확산층은 GDL사의 Sigracet® 10BC 제품을 양극에 동일하게 사용하였다. 셀 온도 80°C, 대기압의 운전 조건에서 상대습도 100%로 가습된 수소와 공기를 양극에 주입하면서 MEA 성능을 측정하였다. MEA의 활성화를 위하여 셀 전압을 0.3, 0.6, 0.8V로 변화시키는 과정을 반복하였으며, 각 전압에서 3분씩 유지하여 총 3시간 동안 활성화를 진행하였다. 전기화학 분석은 BioLogic Science Instruments사의 HCP-803 퍼텐시오스타트를 사용하였다. I-V 성능은 OCV(open circuit voltage)부터 0.3V까지 5.0mV/s의 스캔속도로 전압을 바꾸며 측정된 전류 밀도를 활용하였다. 이때 공급된 수소 및 공기의 유량은 각각 0.35L/min, 1.5 L/min이었다. I-V 성능을 측정 한 후 셀 저항은 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)을 활용하였다. EIS spectrum은 $10^6 \sim 5 \cdot 10^8$ Hz 범위의 고주파에서 측정하였다. EIS를 측정 한 후 순환전압전류 특성(Cyclic voltammetry, CV)을 측정하였다. CV를 측정하기 위하여 단위전지에 주입된 연료극의 수소 및 공기극의 질소 유량은 각각 0.2L/min, 1.0L/min이었다. 단위전지의 OCV가 0.14V이하로 충분히 낮아졌음을 확인한 이후에 CV 측정이 진행되었으며, 이때 주사속도는 50mV/s, 스캔 전압 범위는 0.01~1.2V이었다. 상대습도는 100%로 유지하였다.

2.5 MEA의 CO 내피독 특성 평가

연료극의 이오노머 함량을 달리하여 제조된 MEA의 CO 내피독 특성 평가를 위해 개질모사기체인 10ppm 및 100 ppm의 CO를 함유하고 있는 수소기반 혼합기체를 사용하였다. 구체적인 실험 방법은 아래와 같다.

먼저, CO 존재하에서 각 MEA의 I-V 특성을 측정하였다. 연료극에 10ppm CO 혼합기체(10.0ppm CO, 75.9% H₂, 20% CO₂)를 0.42L/min의 유량으로 상압 조건에서 10분간 공급하며 백금을 피독 시켰다. 이후에 공기극에 상압에서 1.5L/min의 공기를 주입하며 OCV부터 0.3V의 범위에서 5.0mV/s 속도로 I-V 특성을 측정하였다.

연료의 CO 존재 유무에 따른 MEA의 성능 변화를 관찰하기 위하여 일정한 전류밀도에서 전압의 변화를 측정하였

다. 각 MEA의 I-V 성능 결과를 기반으로 0.75V에 해당하는 전류밀도를 먼저 확인하였다. 이후에 양극에 100% H₂ 0.35L/min, 공기 1.5L/min을 각각 공급하며 약 0.75V의 셀 전압에 해당하는 일정한 전류를 단위전지에 인가하면서 10분간 유지하였다. 그 후 100ppm CO 혼합기체를 상대습도 100%로 가습하여 상압조건 에서 주입하며 전압의 변화를 관찰하였다. 전압의 변화가 안정된 모습을 보여주면 다시 혼합가스 대신에 순수 수소로 주입하는 기체를 교체하여 셀의 전압 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 연료극의 이오노머 함량에 따른 MEA의 전기화학적 특성

Table 1에서와 같이 PtRu/C와 Pt/C를 각각 연료극과 공기극 촉매로 사용하고 공기극의 이오노머 함량은 30wt%로 고정하면서 연료극의 이오노머 함량을 20~50wt%로 달리하여 제조한 4 종류의 MEA에 대하여 수소/공기 주입, 80°C의 셀 온도, 100% RH 조건하에서 셀 성능을 관찰하였다. Fig. 1에 도시된 결과에서 우선 I-V 성능을 살펴보면, 공기극 촉매층이 동일함에도 불구하고 연료극 촉매층의 이오노머 함량이 달라지게 되면 전체 셀 성능이 달라지며 셀 성능은 40% > 30% ≈ 20% > 50%의 이오노머 함량 순을 보여준다. 고주파 임피던스 분석에서 측정된 HFR 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에서 각각 살펴보면, 이 또한 연료극의 이오노머 함량 차이에 영향을 받으며 전류밀도에 따라

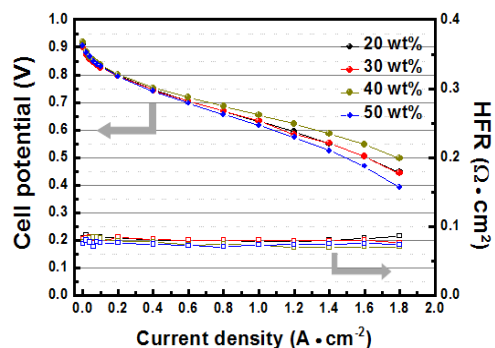


Fig. 1. Polarization curves and HFRs of prepared MEAs with different ionomer contents in anode Air/H₂ = 350/1.5 L/min

다소의 차이가 있지만 대략적으로 20~30% 이오노머 함량에 비하여 40~50% 이오노머 함량에서 낮은 HFR값을 보인다. 이러한 HFR 거동은 연료극의 이오노머 함량이 높아짐에 따라서 연료극과 전해질 막의 계면저항이 감소되는 일반적인 현상인 것으로 판단된다. 하지만, 이를 통하여 연

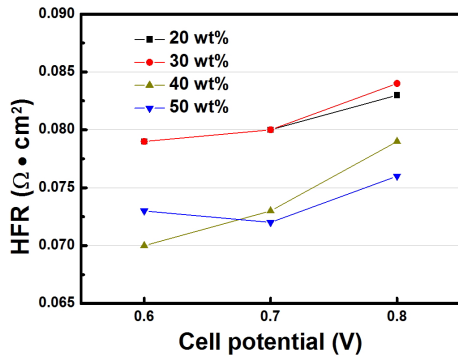
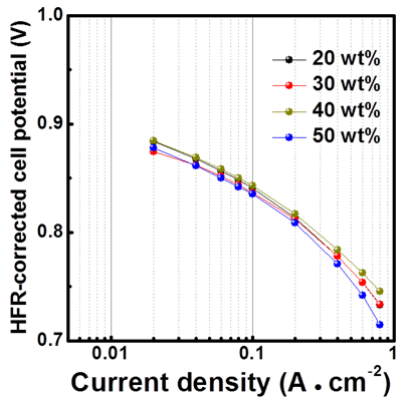
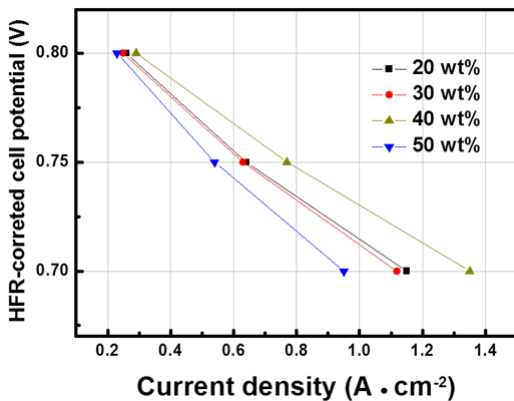


Fig. 2. HFR determined by EIS in a single cell



(a)



(b)

Fig. 3. (a) Tafel plot for the prepared MEAs (b) HFR-corrected cell potential with respect to current density for the prepared MEAs

료극 촉매층과 전해질막의 계면에서 발생하는 이온 전달 저항이 전체 HFR 값에 영향을 줄 수 있으며 개질촉매 기반 MEA의 셀 저항을 감소시키기 위해서는 연료극 촉매층에서의 이오노머 함량 최적화를 통한 연료극 촉매층과 전해질막 사이의 계면 구조를 제어해야 함을 알 수 있다. 연료극의 이오노머 함량이 셀 성능에 주는 영향을 보다 자세히 살펴 보기 위하여 Fig. 3(a)에서와 같이 HFR값을 보정한 후에 I-V 특성을 Tafel 형식으로 도시하여 비교해 보았다. HFR을 보정한 후에도 이오노머 함량에 따라서 MEA의 성능 차이가 관찰되며, 이를 개질용 MEA의 주요 운전 범위인 0.6~0.8V에서 비교해 보면 Fig. 3(b)에서와 같이 40% > 30% ≈ 20% > 50%의 이오노머 함량 순으로 MEA의 성능을 보인다. 이러한 결과는 연료극의 이오노머 함량 차이가 HFR 외에도 다른 요인에 영향을 주어 전체적으로 MEA의 성능 순서를 결정하는 것을 의미한다. 이를 규명하기 위해서는 추가적인 연구가 필요하지만, 기존 문헌들을 참고해 보면 연료극 촉매층에서의 이오노머 함량 및 이를 통한 이오노머 분포 차이가 삼상계면 형성 및 수소이온 전도도에 영향을 줄 수 있으며 이러한 특성이 또한 전체 셀 성능에도 영향을 줄 수 있을 것으로 추측된다.^[18] 즉, PtRu/C 촉매 시스템에서는 40% 이오노머 함량에서 최적의 삼상계면 및 수소이온 전도 통로가 형성되며, 그 이상인 50%에서는 과량으로 존재하는 이오노머 바인더의 촉매층에서의 뭉침 현상으로 인하여 오히려 삼상계면이 줄어들고 수소이온 전도 통로가 감소될 수 있다.^[19~23]

3.2 연료극의 이오노머 함량에 따른 MEA의 CO 내피독 특성

연료극의 이오노머 함량에 따른 MEA의 CO 내피독 특성을 살펴보기 위하여 Table 1에서와 같이 준비된 4 종류의

Table 1. Ionomer content and Pt loading of prepared MEAs

Anode		Cathode	
Ionomer content (wt%)	PtRu/C (mg _{Metal} /cm ²)	Ionomer content (wt%)	Pt/C (mg _{Pt} /cm ²)
20	0.37	30	0.27
30	0.37		0.27
40	0.37		0.26
50	0.35		0.27

MEA에 대하여 10ppm CO가 포함된 개질기체 모사용 혼합 기체를 연료극에 흘려주며 셀 성능을 측정하고 그 결과를 순수 수소 결과와 비교하여 Fig. 4와 같이 도시하였다. 수소 대신에 혼합가스를 연료극에 주입했을 경우에도 수소와 유사하게 연료극의 이오노머 함량에 따른 MEA의 성능 차이를 보이며 40wt% 이오노머 함량에서 가장 높은 MEA 성능을 보인다. 그 다음으로 30wt% > 20wt% > 50wt% 순의 MEA 성능을 보인다. 수소 대신에 혼합가스를 연료극에 주입하면 연료극 촉매층의 CO 피독으로 인하여 약 20% 전후의 셀 성능 감소가 관찰된다. 하지만, 이러한 성능 저하 정도는 MEA에 따라서 상이한 거동을 보이는데, 40wt% 이오노머 함량에서 14% 정도로 가장 낮은 셀 성능 감소가 관찰되는 반면에 50wt%로 이오노머 함량을 높이면 27% 수준으로 셀 성능 저하가 급격히 증가하는 현상을 보인다. 결론적으로, 개질 기체에 존재하는 CO 내피독 특성 또한

연료극의 이오노머 함량에 영향을 받으며, 본 MEA 시스템에서는 40wt%에서 최적 이오노머 함량값을 보인다. MEA의 CO 피독 현상을 보다 자세히 살펴보기 위하여 Fig. 5(a)에서와 같이 수소와 100ppm CO를 함유한 혼합가스를 번갈아 연료극에 주입 하며 셀 성능의 변화를 관찰하였다. 모든 MEA에 대하여 수소 주입 조건에서 초기 성능이 0.75V 전후가 되도록 전류밀도를 조절하여 정전류 운전을 진행하였는데, 그때 각 MEA에 적용된 전류밀도는 각각 210, 250, 200, 240mA/cm² 였다. 각 전류에서 일정시간 운전 후에 주입되는 연료를 수소에서 CO 혼합기체로 바꾸게 되면 연료교체 후 불과 20분 만에 약 25mV의 셀 전압 감소가 관찰되며 50wt% 이오노머 함량 MEA에서는 50mV의 보다 급격한 셀 전압 감소가 발생한다. 이 시점에서 주입되는 연료를 CO 혼합기체에서 순수수소로 다시 바꾸게 되면 셀 전압이 증가하며 셀 성능이 일부 회복되는 거동을 보인다. 이러한 연료교체 과정을 반복하게 되면 셀 성능 또한 동일하게

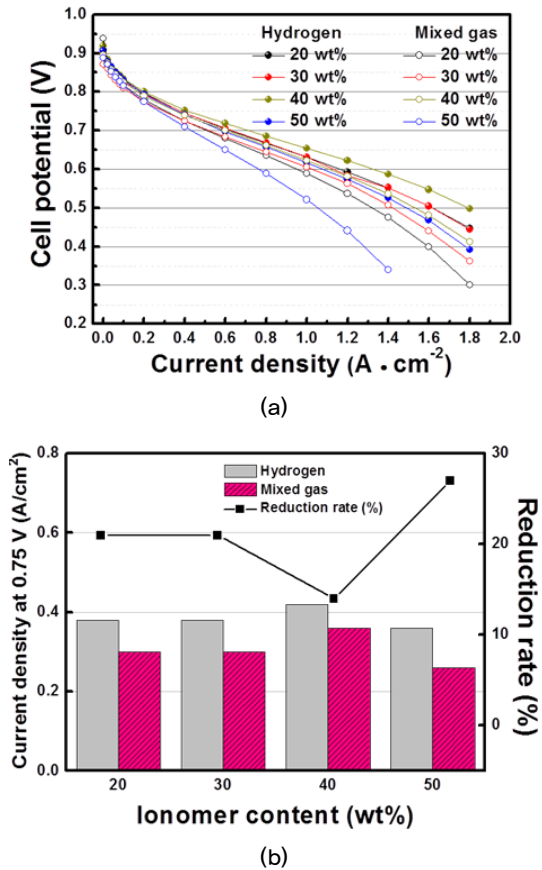


Fig. 4. (a) Polarization curves of the prepared MEAs obtained with mixed gas condition (b) Cell performance difference between hydrogen gas and mixed gas for the prepared MEAs

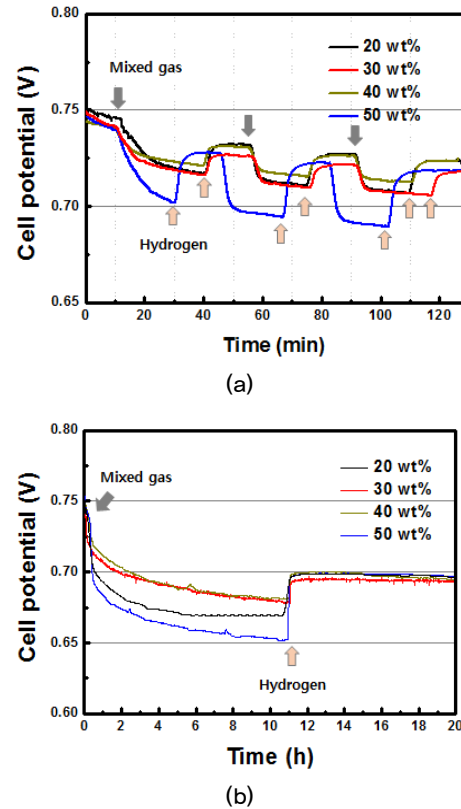


Fig. 5. (a) Feeding gas-dependent cell potential changes of the prepared MEAs with time (b) Long-term test of feeding gas-dependent cell potential changes of the prepared MEAs

등락을 반복하며 연료극의 CO 피독에 의한 셀 성능 저하 및 CO 탈착에 의한 셀 성능 회복 현상이 가역적으로 반복됨을 보여준다. Fig. 5(b)에서는 CO 혼합기체 주입 시간을 보다 늘려서 장시간 셀 성능 저하 거동을 살펴보았으며, 그래프에서와 같이 혼합기체가 주입된 후 초기 급격한 셀 성능 저하 이후에 10여시간 동안 완만한 셀 전압 감소가 관찰된다. 이 시점에서 연료극에 주입되는 기체를 순수수소로 바꾸게 되면 10분 미만의 짧은 시간에 셀 전압이 급격히 상승하며 셀 성능이 일부 회복되고 이후 실험이 지속된 9시간 동안 매우 안정된 셀 성능을 보여준다. Fig. 5의 연료 교체 과정에서 100%가 아닌 제한된 셀 성능 회복 현상은 본 실험이 초기에 충분히 정상상태에 도달하지 않은 상황에서 실험이 진행된 결과로 판단된다. 이에 대해서는 추가적인 확인이 필요해 보인다. 그럼에도 불구하고 이 실험을 통하여 이오노머 함량에 따른 MEA의 상이한 CO 내피독 현상을 확인하기에는 무리가 없었다. Fig. 5(b)의 장시간 실험을 통해서 확인한 연료극의 이오노머 함량에 따른 CO 내피독 특성 또한 앞에서와 동일하게 40wt% 이오노머 함량에서 가장 우수한 CO 내피독 특성을 보이는 반면에 낮은 이오노머 함량인 20wt%와 다량의 이오노머가 포함된 50wt%의 MEA들에서는 상대적으로 높은 셀 성능 감소를 보이며 낮은 CO 내피독 특성을 보여준다. 이러한 결과는 연료극의 CO 내피독 특성에 있어서도 이오노머의 함량 및 분포가 영향을 줄 수 있음을 보여준다. 구체적인 이오노머 역할에 대해서는 매우 면밀한 추가 연구가 필요하겠지만, 여러 기존 문헌들을 참고해 볼 때 수소보다 상대적으로 낮은 확산속도를 지니는 CO의 경우 백금을 감싸고 있는 이오노머 바인더에서 상대적으로 느린 확산 속도를 보일 것이며 이러한 현상은 연료극 백금전극에서의 CO 피독 정도 및 그에 따른 수소 산화반응에도 영향을 줄 것으로 추측된다. 수소 산화반응에도 영향을 줄 것으로 추측된다. 따라서 연료극 촉매층에서 이오노머 함량에 따른 이오노머 필름의 두께 차이는 촉매층의 CO 피독 정도에도 영향을 줄 수 있으며 이에 대한 보다 자세한 연구는 본 연구와는 독립적인 주제로서 향후 진행할 예정이다.

4. 결론

PtRu/C 촉매 기반의 개질용 MEA 개발을 위하여 연료극 촉매층의 이오노머 바인더의 함량 최적화 연구를 수행하였다. 동일한 공기극 촉매층을 적용하였음에도 불구하고 연료극 촉매층의 이오노머 함량에 따라서 MEA의 초기 성능이 변화되었으며 CO 내피독 성능 또한 영향을 받았다. 40wt%의 이오노머가 포함된 연료극 촉매층에서 가장 낮은 HFR값과 가장 높은 셀 성능을 보였다. 또한, 10ppm 및 100ppm CO가 각각 포함된 혼합기체가 연료극에 주입되었을 경우에도 이오노머 함량에 따라서 상이한 셀 성능 감소가 관찰되었으며 40wt% 이오노머 함량의 MEA에서 가장 낮은 셀 성능 감소가 관찰되었다. 이오노머 함량에 따른 연료극 촉매층의 구조적 차이가 셀 성능 뿐만 아니라 CO 내피독 특성에 영향을 줄 수 있으며 이를 고려한 개질용 MEA 설계가 필요해 보인다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (20173010032100).

References

- [1] J. J. Baschuk and Xianguo Li, 2001, Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Energy Res*, 25(8), 695-713.
- [2] Susanta K. Das, Antonio Reis, K.J. Berry, 2009, Experimental evaluation of CO poisoning on the performance of a hightemperature proton exchange membrane fuel cell, *j. power sources*, 193(2), 691-698.
- [3] H. P. Dhar, L. G. Christner, A. K. Kush, and H. C. Maru, "Performance study of a Fuel Cell Pt-on-C Anode in Presence of CO and CO₂, and calculation of Adsorption Parameters for CO Poisoning", 1986, *J. Electrochem. Soc*, 133(8), 1574-1582.
- [4] Qingfeng Li, Z. Ronghuan He, Ji-An Gao, Jens Oluf

- Jensen and Niels. J. Bjerrum, The CO Poisoning Effect in PEMFCs Operational at Temperatures up to 200°C, 150(12), 1599-1605.
- [5] H.S.Chua, C.P.Wanga, W.C.Liaoa, W.M.Yan, 2005, "Transient behavior of CO poisoning of the anode catalyst layer of a PEM fuel cell", *J. Electrochem. Soc.*, 159(2), 1071-1077.
- [6] Zhaolin Liu, Xing Yi Ling, Xiaodi Su, and Jim Yang Lee, 2004, "Carbon-Supported Pt and PtRu Nanoparticles as Catalysts for a Direct Methanol Fuel Cell", *J. Phys. Chem. B*, 108(24), 8234-8240.
- [7] Frances J. Scott, Christina Roth, and David E. Ramaker, 2007, "Kinetics of CO Poisoning in Simulated Reformate and Effect of Ru Island Morphology on PtRu Fuel Cell Catalysts As Determined by Operando X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, 111(30), 11403-11413.
- [8] K. WANG, H. A. GASTEIGER, N. M. MARKOVIC and P. N. Ross, JR, 1996, "ON THE REACTION PATHWAY FOR METHANOL AND CARBON MONOXIDE ELECTROOXIDATION ON Pt-Sn ALLOY VERSUS Pt-Ru ALLOY SURFACES", *Electrochimica Acta*, 41(16), 2503-2671.
- [9] Marc T. M. Koper, Tatyana E. Shubina, and Rutger A. van Santen, 2002, "Periodic Density Functional Study of CO and OH Adsorption on Pt-Ru Alloy Surfaces: Implications for CO Tolerant Fuel Cell Catalysts", *J. Phys. Chem. B*, 106(3), 686-692.
- [10] Junchao Huang, Zhaolin Liu, Chaobin He, and Leong Ming Gan, 2005, "Synthesis of PtRu Nanoparticles from the Hydrosilylation Reaction and Application as Catalyst for Direct Methanol Fuel Cell", *J. Phys. Chem. B*, 19(35), 16644-16649.
- [11] D.C Papageorgopoulos, M Keijzer, F.Ade Bruijn, 2002, "The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes", 48(2), 167-204.
- [12] R. IANNIELLO, V. M. SCHMIDT, U. STIMMING, J. SUPER and A. WALLAU, 1994, "CO adsorption and oxidation on Pt and PtRu alloys: dependence on substrate composition", 39(11-12), 1863-1869.
- [13] T. IWASITA, R. DALBECK, E. PASTOR and X. XIA, 1994, "Progress in the study of electrocatalytic reactions of organic species", 39(11-12), 1817-1823.
- [14] By T. R. Ralph, M. P. Hogarth, 2002, "Catalysis for Low Temperature Fuel Cells PART II: THE ANODE CHALLENGES", *Platinum Metals Review*, 46(3), 117-135.
- [15] Jung-Ho Wee, Kwan-Young Lee, 2006, "Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources*, 157(1), 128-135.
- [16] Yu-Chi Hsieh, Yu Zhang, Dong Su, Vyacheslav Volkov, Rui Si, Lijun Wu, Yimei Zhu, Wei An, Ping Liu, Ping He, Siyu Ye, Radoslav R. Adzic & Jia X. Wang, 2013, "Ordered bilayer ruthenium-platinum core-shell nanoparticles as carbon monoxide-tolerant fuel cell catalysts", *Nat Commun.*, 4, p. 2466.
- [17] Myeong Jae Lee, Jin Soo Kang, Yun Sik Kang, Dong Young Chung, Heejong Shin, Chi-Yeong Ahn, Subin Park, Mi-Ju Kim, Sungjun Kim, Kug-Seung Lee, and Yung-Eun Sung, 2016, "Understanding the Bifunctional Effect for Removal of CO Poisoning: Blend of Platinum Nanocatalyst and Hydrous Ruthenium Oxide as a Model System", *ACS Catal.*, 6(4), 2398-2407.
- [18] Kun-Ho Kim, Kwan-Young Lee, Hyoung-Juhn Kim, EunAe Cho, Sang-Yeop Lee, Tae-Hoon Lim, Sung Pil Yoon, In Chul Hwang, Jong Hyun Jang, 2009, "The effects of Nafion® ionomer content in PEMFC MEAs prepared by a catalyst-coated membrane (CCM) spraying method", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(5), 2119-2126.
- [19] Sunyeol Jeon, Jisun Lee, Gema M. Rios, Hyoung-Juhn Kim, Sang-Yeop Lee, EunAe Cho, Tae-Hoon Lim, Jong Hyun Jang, 2010, "Effect of ionomer content and relative humidity on polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) performance of membrane-electrode assemblies (MEAs) prepared by decal transfer method", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(18), 9678-9686.
- [20] Kun-Ho Kim, Kwan-Young Lee, Sang-Yeop Lee, EunAe Cho, Tae-Hoon Lim, Hyoung-Juhn Kim, Sung Pil Yoon, Sae Hoon Kim, Tae WonLim, Jong Hyun Jang, 2010, "The effects of relative humidity on the performances of PEMFC MEAs with various Nafion® ionomer contents",

- International Journal of Hydrogen Energy, 35(23), 13104-13110.
- [21] Chi-Yeong Ahn, Jae-Yeong Cheon, Sang-Hoon Joo, Junbom Kim, 2013, “Effects of ionomer content on Pt catalyst/ordered mesoporous carbon support in polymer electrolyte membrane fuel cells, j. power sources”, 222, 477-482.
- [22] Shuang Ma Andersen, Laila Grahl-Madsen, “Interface contribution to the electrode performance of proton exchange membrane fuel cells – Impact of the ionomer”, International Journal of Hydrogen Energy, 41(3), 1892-1901.
- [23] Kaihua Su, Xianyong Yao, ShengSui, Zhaoxu Wei, Junliang Zhang, Shangfeng Du, 2014, “Ionomer content effects on the electrocatalyst layer with in-situ grown Pt nanowires in PEMFCs”, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (7), 3219-3225.