

PEMFC에서 Pt-Co/C Cathode 촉매가 고분자막의 전기화학적 내구성에 미치는 영향

오소형 · 유동근 · 김명환* · 박지용* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전라남도 순천시 중앙로 255
*한국자동차연구원
31214 충청남도 천안시 동남구 풍세면 풍세로 303
(2022년 8월 5일 접수, 2022년 10월 24일 수정본 접수, 2022년 10월 31일 채택)

Effect of Pt-Co/C Cathode Catalyst on Electrochemical Durability of Membrane in PEMFC

Sohyeong Oh, Dong Geun Yoo, Myoung Hwan Kim*, Ji Young Park* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 255, Jungang-ro, Suncheon-si, Jeollanam-do, 57922, Korea
*KATECH, 303, Pungse-ro, Pungse-myeon, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31214, Korea
(Received 5 August 2022; Received in revised from 24 October 2022; Accepted 31 October 2022)

요 약

PEMFC(고분자 전해질 막 연료전지) cathode 촉매로 Pt-Co/C가 내구성 향상 때문에 최근에 많이 사용되는 추세이다. 연료전지에서 전극과 전해질은 상호 간에 성능과 내구성 면에서 밀접하게 영향을 준다. Pt/C 전극 촉매에서 Pt-Co/C로 대체되었을 때 고분자 전해질막의 전기화학적 내구성에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. PEMFC 고분자막의 전기화학적 가속 열화 과정에서 Pt-Co/C MEA(막전극접합체)의 내구성이 Pt/C MEA 내구성보다 높았다. FER (불소 유출속도)와 수소투과도를 분석한 결과 Pt-Co/C MEA의 고분자막 열화속도가 Pt/C MEA보다 낮음을 보였다. OCV(개회로전압) holding 과정에서 Pt-Co/C 전극의 활성면적 감소속도가 Pt/C 전극보다 낮고, 고분자막에 석출되는 Pt 양도 Pt-Co/C MEA가 Pt/C MEA보다 작았다. 고분자막 내부의 Pt는 라디칼을 생성해서 고분자막을 열화시킴으로 Pt 석출 속도가 높은 Pt/C MEA의 고분자막 열화속도가 높게 나타났다. Pt-Co/C 촉매를 사용하면 전극 내구성도 향상되고, 고분자막에 석출되는 Pt양도 감소해서 고분자막의 전기화학적 내구성을 향상시켰다.

Abstract – As a PEMFC (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell) cathode catalyst, Pt-Co/C has recently been widely used because of its improved durability. In a fuel cell, electrodes and electrolytes have a close influence on each other in terms of performance and durability. The effect on the electrochemical durability of the electrolyte membrane when Pt-Co/C was replaced in the Pt/C electrode catalyst was studied. The durability of Pt-Co/C MEA (Membrane Electrode Assembly) was higher than that of Pt/C MEA in the electrochemical accelerated degradation process of PEMFC membrane. As a result of analyzing the FER (Fluorine Emission Rate) and hydrogen permeability, it was shown that the degradation rate of the membrane of Pt-Co/C MEA was lower than that of Pt/C MEA. In the OCV (Open Circuit Voltage) holding process, the rate of decrease of the active area of the Pt-Co/C electrode was lower than that of the Pt/C electrode, and the amount of Pt deposited on the membrane was smaller in Pt-Co/C MEA than in Pt/C MEA. Pt inside the polymer membrane deteriorates the membrane by generating radicals, so the degradation rate of the membrane of Pt/C MEA with a high Pt deposition rate was higher than Pt-Co/C MEA. When the Pt-Co/C catalyst was used, the electrode durability was improved, and the amount of Pt deposited on the membrane was also reduced, thereby improving the electrochemical durability of the membrane.

Key words: PEMFC, Pt-Co/C catalyst, Pt dissolution/deposition, Radical, Membrane degradation

1. 서 론

최근에 국내외에서 수소에너지 시대를 맞이하여 고분자 전해질 막 연료전지(Polymer Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)의 실용화 및 시장 확대에 박차를 가하고 있다[1-5]. 적용 분야에 따라 5,000에서 60,000시간 정도의 수명을 요하는 고분자 전해질 연료전

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parkkp@snu.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.

지는 [6] 장시간 운전하는 동안 막전극집합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)를 구성하는 요소들이 열화되어 이 같은 수명 목표를 충족시키지 못하고 있다[7-12].

전극의 화학적/전기화학적 열화는 전극 촉매 Pt의 입자 크기가 커져 활성면적이 감소하는 것이다. 촉매입자의 크기 성장에 대한 메커니즘은 1) 작은 백금 입자가 이오노머 상에서 용해되어 큰 입자 위에 석출되어 입자가 성장한다는 Ostwald ripening 메커니즘[13], 2) 카본 지지체 상에서 random cluster-cluster 충돌에 의해 백금 입자의 덩어리(agglomeration)가 발생하는 메커니즘[14], 3) cluster의 Gibbs 자유 에너지를 최소화하기 위해 백금 입자가 성장한다는 메커니즘[15]이 있다. 전극 입자 성장은 상대습도가 높고 전압변화(부하 변화)가 있는 조건에서 잘 일어난다.

PEMFC 전극의 연구개발은 고가의 백금 때문에 저백금화 및 비백금화 연구가 활발히 진행되고 있다. 비백금화 방법으로 백금을 포함한 합금촉매가 검토되고 있는데, Pt-Co/C 촉매가 성능과 내구성을 모두 만족하는 촉매로 최근에 많이 사용되는 추세이다[17-21]. 연료전지에서 전극과 전해질은 상호 간에 성능과 내구성 면에서 밀접하게 영향을 준다. “연료전지에서 한 부품이 변하면 다른 부품들 중 최소한 1개 이상이 변할 수 밖에 없다”는 현상을 연료전지 제 1 법칙으로 불릴 정도로 중요하게 받아들이고 있다[22]. Cathode의 높은 전압에서 Cathode Pt가 용해되어 고분자막 내부에서 anode쪽으로 이동해 가는 중에 수소와 만나 Pt로 석출된다[23]. 석출된 Pt 입자 상에서 양쪽 극으로부터 투과된 산소와 수소가 반응해 라디칼을 형성하고 이 라디칼들이 고분자막을 열화시키므로 전극 열화는 고분자막 열화와 밀접한 관계가 있다[24]. 본 연구에서는 기존의 Pt/C 촉매에서 Pt-Co/C로 대체되었을 때 고분자 전해질막의 전기화학적 내구성에 미치는 영향에 대해서 연구하였다.

2. 실험

2-1. 고분자막 전기화학적 가속 내구 평가

내구 평가에 사용할 MEA는 이오노머 사이에 e-PTFE 지지체가 들어간 강화막(Reinforced membrane)에 데칼 방법으로 제조한 전극 층을 hot pressing 하여 전극 면적이 25 cm²인 MEA를 준비하였다. 이때 anode의 전극은 Pt/C이며, cathode는 Pt/C 및 Pt-Co/C의 전극을 각각 사용하여 두 종류의 MEA를 제작하였다. 제작된 MEA의 Pt 함량은 양쪽 모두 0.4 mg/cm²였다. MEA와 가스확산층(Gas Diffusion Layer, GDL)을 9채널 분리판(미세 유로) 셀(CNL Energy, Korea)에 50토크로 체결하였으며, 스테이션(CNL Energy, Korea)에서 온도와 습도, 가스 유량 등을 제어하여 MEA의 성능 및 내구 평가를 진행하였다.

고분자막의 전기화학적 내구 평가 방법인 개회로전압(Open Circuit Voltage, OCV) holding을 cell 90 °C, anode 상대습도(Relative Humidity, RH) 10%, cathode RH 30% 조건에서 H₂ 347 mL/min과 O₂ 829 mL/min을 각각 anode와 cathode에 주입하여 가속 내구평가를 진행하였다. OCV holding 진행 시 중간마다 활성화 후 I-V, CV, LSV의 측정을 통해 MEA의 성능을 확인하고 OCV holding를 반복하여 Pt/C 및 Pt-Co/C MEA의 내구성을 비교하였다. 또한 OCV holding 24 hr마다 응축수를 채취하여 불소유출속도(Fluorine Emission Rate, FER)도 측정하였다.

2-2. MEA 열화 분석

본 실험에서 모든 성능 측정은 cell 70 °C, RH 100%에서 진행하였으며, I-V 성능 곡선은 anode 1.5 stoichiometry(stoi.), cathode 2.0 stoi. 조건으로 측정하였다. 전극활성면적(Electrochemical Surface Area, ECSA)은 potentiostat(Solatron, SI 1287)을 이용한 CV(Cyclic voltammetry) 방법으로 분석하였다. CV는 anode와 cathode에 각각 수소(40 mL/min)와 질소(200 mL/min)를 공급하고, scan rate는 30 mV/sec로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하는데, 14 cycles 후 측정된 값을 택했다. 수소투과전류밀도(Hydrogen Crossover Current Density, HCCD)와 단락 저항(Short Resistance, SR)은 potentiostat을 이용하여 NEDO LSV(Linear Sweep Voltammetry) 방법으로 측정해 비교하였다. NEDO LSV는 anode와 cathode에 각각 수소 200 mL/min와 질소 200 mL/min를 공급하고, scan rate는 0.5 mV/sec로 0.2~0.5 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다.

OCV holding 24 hr마다 채취한 응축수의 FER은 TISAB(Total Ionic Strength Adjuster Buffer) 용액과 1:1 비율로 혼합한 후 ISE Meter(Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)로 분석하였다.

내구 평가 후 MEA의 단면을 Au 코팅을 진행하여 SEM-EDS(Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy, JSM-7610F plus, JEOL, Japan)로 고분자 막을 분석하였으며, beam 전위는 15 kV였다.

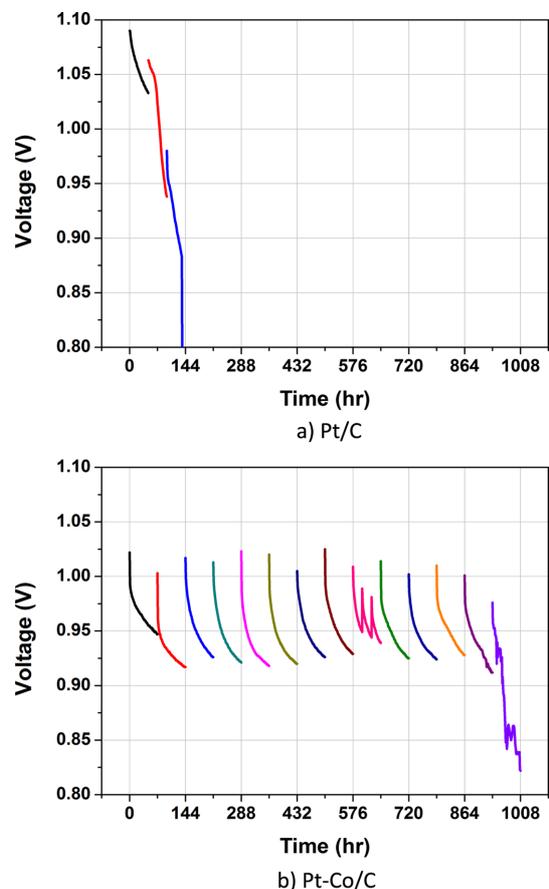


Fig. 1. Change of voltage during OCV holding with cathode catalyst a) Pt/C b) Pt-Co/C

3. 결과 및 고찰

3-1. OCV holding 과정 중 전압 및 불소유출속도 변화

전기화학적 가속 내구평가(AST)과정으로 OCV holding 과정 중 전압변화를 Fig. 1에 나타냈다. OCV holding 과정 중 48~72 시간 마다 활성화 및 특성분석을 반복하였다. 활성화와 특성분석 후 다시 OCV holding을 시작하면 전압이 상승하여 처음과 동일하게 되는 가역적인 열화와 회복되지 않은 비가역 열화로 구분할 수 있다[25]. Pt/C MEA는 처음부터 OCV가 완전히 회복되지 않고 부분적으로만 회복되는 비가역적 열화가 발생했다. 그러나 Pt-Co/C MEA는 864 시간까지 활성화하였을 때 가역적으로 거의 모두 회복되어 비가역적 열화가 Pt/C MEA에 비해 늦게 진행됨을 보이고 있다. Pt-Co/C MEA도 비가역적 열화가 진행된 후에는 급하게 전압이 감소했다.

OCV holding 과정 중 양쪽 전극의 불소 유출 속도 FER를 Fig. 2에 비교하였다. 144 hr까지 비교하여도 Pt/C MEA의 FER이 Pt-Co/C MEA보다 10배 이상 높은 값을 보여 Pt/C MEA의 고분자막 열화속도가 그만큼 더 높음을 알 수 있다. Pt-Co/C MEA는 288 hr부터 활성화 후 FER이 감소하는 현상을 볼 수 있다. 활성화 과정이 고분자막의 열화속도를 감소시킨 것이다. 활성화 과정이 라디칼 발생을 적게 하거나, 라디칼 공격에 고분자가 잘 견디게 만들었다고 할 수 있다. 전극에서 용해되어 막 내부로 이동해 석출된 Pt가 막 내에서 라

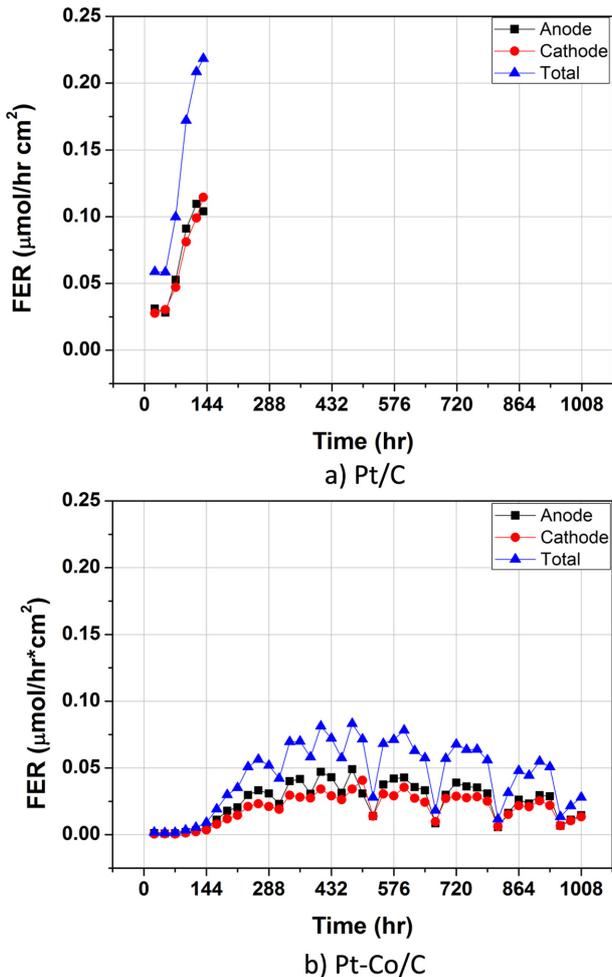


Fig. 2. Variation of fluor emission rate during OCV holding with cathode catalyst a) Pt/C b) Pt-Co/C.

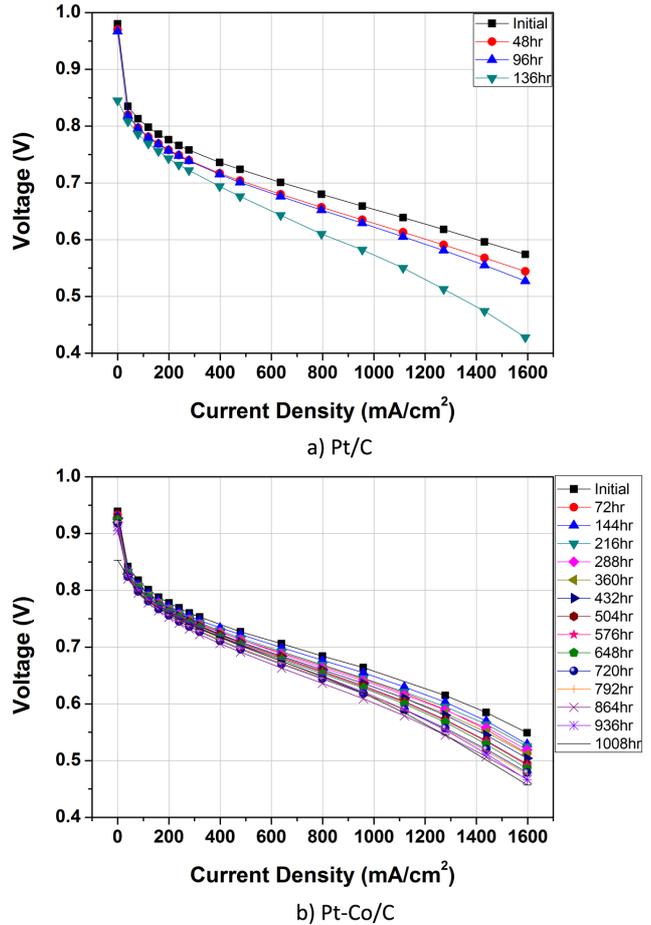


Fig. 3. Comparison of I-V curve change during OCV holding with cathode catalyst a) Pt/C b) Pt-Co/C.

디칼을 생성하는 역할을 하지만, 활성화 과정에서 FER이 감소한 것은 이웃한 Pt가 라디칼을 제거하는 역할을 할 수 있는 Pt 분포를 만들었기 때문이라고 생각된다[26].

3-2. OCV holding 과정 중 I-V 성능 및 촉매 활성 변화

OCV holding 과정에서 I-V 성능 변화를 Fig. 3에 비교하였다. Pt-Co/C MEA 초기 OCV가 Pt/C MEA OCV보다 약 40 mV 낮다. 본 연구에서 미세 유로의 분리판을 사용해서 Pt/C MEA는 0.6 V에서 1,400 mA/cm²을 Pt-Co/C MEA는 1,375 mA/cm²의 높은 전류밀도를 얻었다. Pt/C MEA는 136 hr 후에 0.6 V에서 800 mA/cm²로 감소한 반면, Pt-Co/C MEA는 1,008 hr 후에 0.6 V에서 1,000 mA/cm²로 감소해서 Pt-Co/C MEA의 내구성이 7배 이상 좋음을 보였다. 두 MEA의 I-V 곡선에서 저전류 영역의 전극활성분극 증가와 중간 전류에서 고분자막 이온전도도 감소에 따른 성능 감소가 있음을 나타냈다. 즉 고분자막 가속 열화 과정이지만 전극 촉매 열화도 발생해서 I-V 성능이 촉매 열화 영향도 반영된 것을 확인한 것이다.

전극 촉매 Pt의 열화를 확인하기 위해 측정한 CV와 ECSA 변화를 Fig. 4, 5에 나타냈다. Pt/C MEA의 CV는 136 hr 만에 1,008 hr Pt-Co/C MEA의 CV와 같은 형태를 보여 매우 빠르게 전극 열화가 진행된 것을 한눈에 볼 수 있다. 마지막의 CV가 수평에서 대각선 방향으로 기울어짐으로써 두 MEA 모두 short 전류가 발생했음을 알려주고 있다. Pt-Co/C MEA의 초기 ECSA가 20 m²/g으로 낮지만

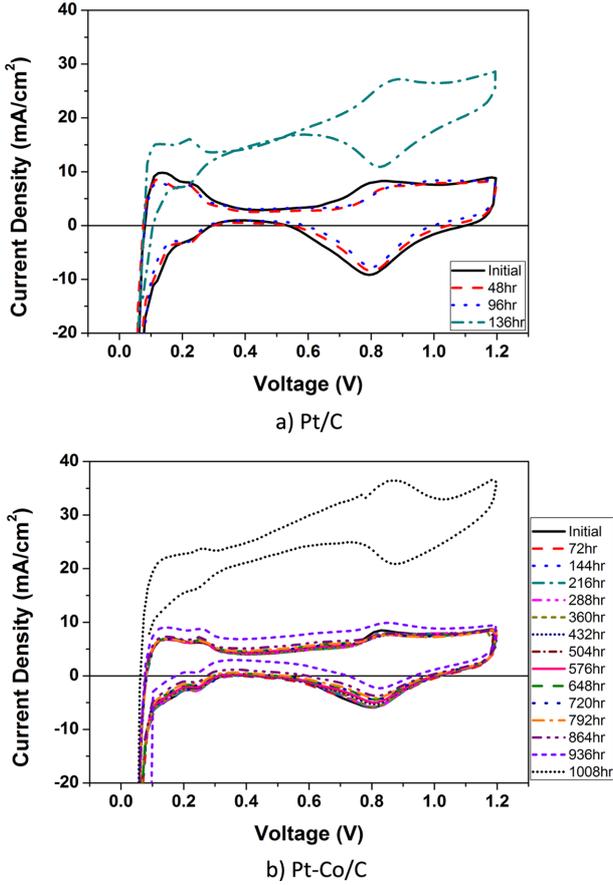


Fig. 4. Change of cyclic voltammetry during OCV holding with cathode catalyst a) Pt/C b) Pt-Co/C.

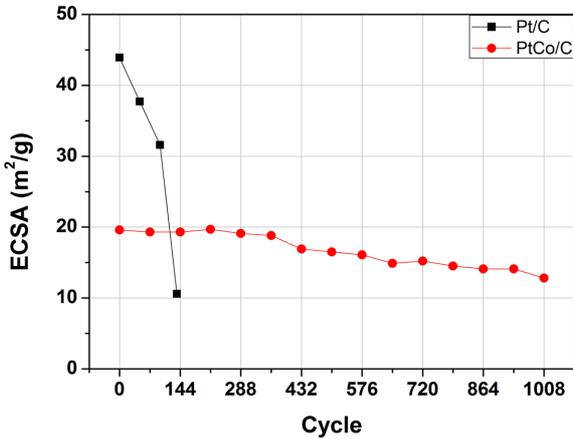


Fig. 5. Comparison of electro chemical surface area according to cathode catalyst during OCV holding.

1,008 hr OCV Holding 후에 약 28% ECSA가 감소하였다. 반면에 Pt/C MEA는 초기 ECSA가 높지만 136 hr OCV holding 후 ECSA가 77% 감소했다. 이와 같이 Pt/C MEA의 높은 Pt 열화는 막 내부의 Pt 증가와 라디칼 발생속도 증가로 이어져 막의 열화를 가속시킨 것이다. 이에 반해 Pt-Co/C MEA의 촉매는 안정되어 고분자막 내부에서 라디칼 발생을 일으키는 금속의 양이 작아서 막 내구성 이 향상된 것으로 판단된다.

3-3. OCV holding 과정 중 수소투과도와 short 저항 변화

막의 열화를 직접적으로 나타내는 수소투과도를 측정하기 위한 LSV 그래프와 HCCD를 Fig. 6, 7에 비교했다. NEDO LSV 측정법으로부터 구한 LSV에서 Pt/C MEA는 136 hr에 LSV가 급상승하였고, Pt-Co/C MEA는 936 hr에 LSV가 증가하기 시작해 1,008 hr에는 25 mA/cm²로 급상승했다. 두 MEA 모두 마지막 단계 이전에는 LSV

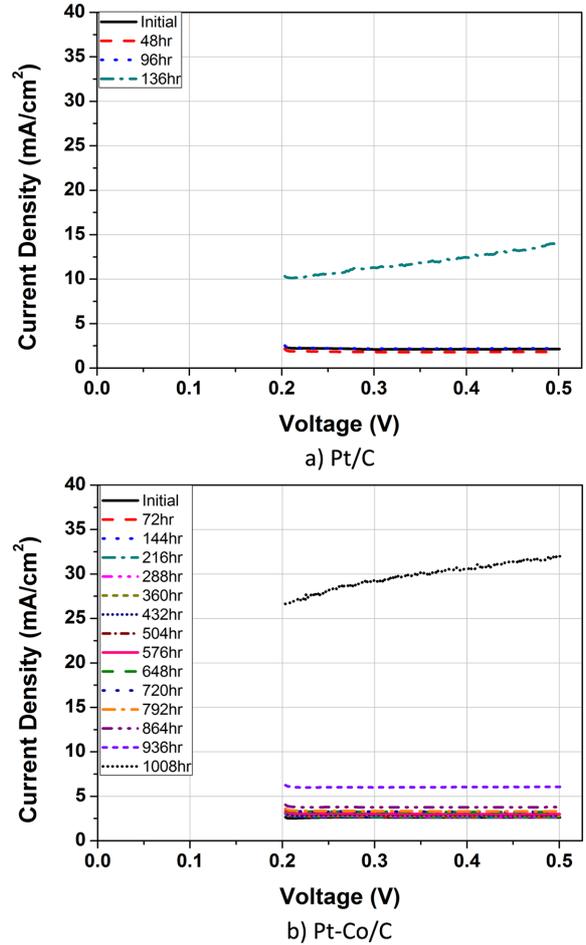


Fig. 6. Comparison of linear sweep voltammetry change during OCV holding with cathode catalyst a) Pt/C b) Pt-Co/C.

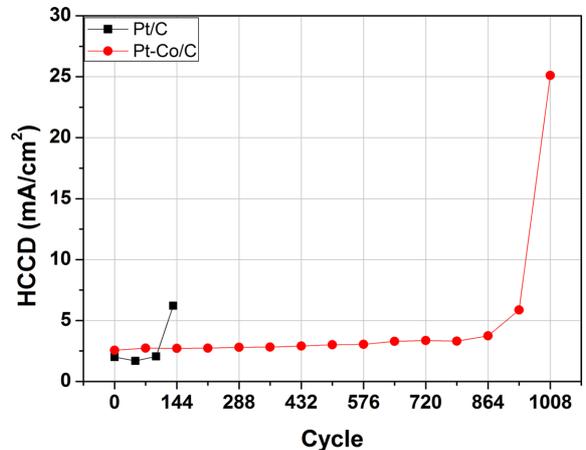


Fig. 7. Comparison of hydrogen crossover current density according to cathode catalyst during OCV holding.

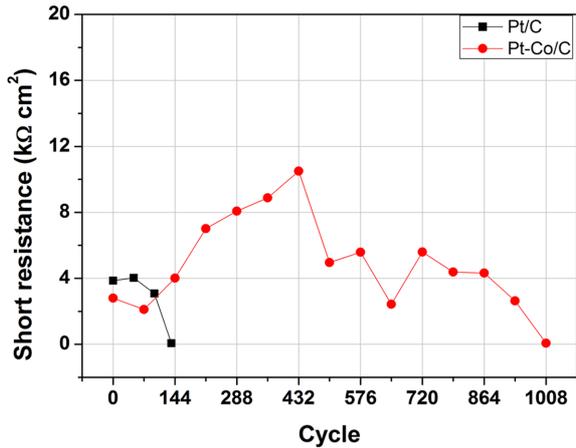


Fig. 8. Comparison of short resistance according to cathode catalyst during OCV holding.

가 수평을 유지하다 마지막에 기울어져 shorting 현상이 나타났다. Pt-Co/C MEA의 FER을 보면 936 hr에 0.02 μmol/hr·cm² 이하로 낮지만(Fig. 2), 누적된 고분자막의 손상이 활성화에 의해 회복되지 않고 비가역적인 열화로 인해 수소투과도를 급증시킨 것으로 판단된다.

SR 변화를 Fig. 8에 비교했다. SR 급감 시점이 HCCD 급증 시점과의 일치한다. SR은 고분자막 내부 Pt가 많아지면서 전자 이동이

쉬워져서 감소하고, HCCD는 마찬가지로 Pt가 많아지면 라디칼 생성속도가 높아져 막 열화 속도 즉 HCCD가 증가한 것이다. SR이 1 kΩ·cm² 이상인 soft short 상태에서 HCCD와 SR은 크게 상관없지만 SR이 1 kΩ·cm² 이하의 hard short 단계에서 그 거동이 비슷해서 고분자막 열화 마지막 단계에서 SR의 측정은 매우 중요하다. SR의 감소는 Pt의 용해/석출과 관련되어 Pt-Co/C 전극의 안정성이 막 내구성 향상에 중요했음을 다시 보여준 것이다.

3-4. 고분자막 내부에 Pt, Co 석출

OCV holding 후 MEA의 단면을 SEM-EDS 분석하여 Fig. 9와 Table 1에 나타냈다. 두 MEA 모두 고분자막의 내부에 Pt가 석출되어 있다. Pt의 분포를 TEM이 아닌 SEM-EDS로 분석할 수 있을 정도로 많은 Pt 입자들이 석출되었다. 아래 전극이 cathode로 cathode에서 용해된 Pt 이온이 막 내부에서 anode 방향으로 이동하고 중간에 수소와 만나 Pt 입자로 석출된 것이다[26]. Pt-Co/C MEA 비해 짧은 시간 OCV holding한 Pt/C MEA 막의 Pt 입자가 cathode 쪽에 더 많이 분포함을 볼 수 있다. 이들 Pt 입자 표면에서 수소와 산소가 만나 라디칼이 생성되고, 이 라디칼들이 고분자막을 공격하여 막이 열화된 것으로 판단하고 있다[27]. Pt-Co/C 합금 촉매에서 Co도 석출되었고 석출된 양이 Pt보다 더 많다(Table 1). Pt/C 촉매에서 용해 석출된 Pt wt%가 Pt-Co/C 촉매의 Pt보다 3배 이상 높고, Pt-Co/C의 Pt와 Co를 합한 양보다 2배 이상 더 높다. Pt/C MEA의 열화 속도가

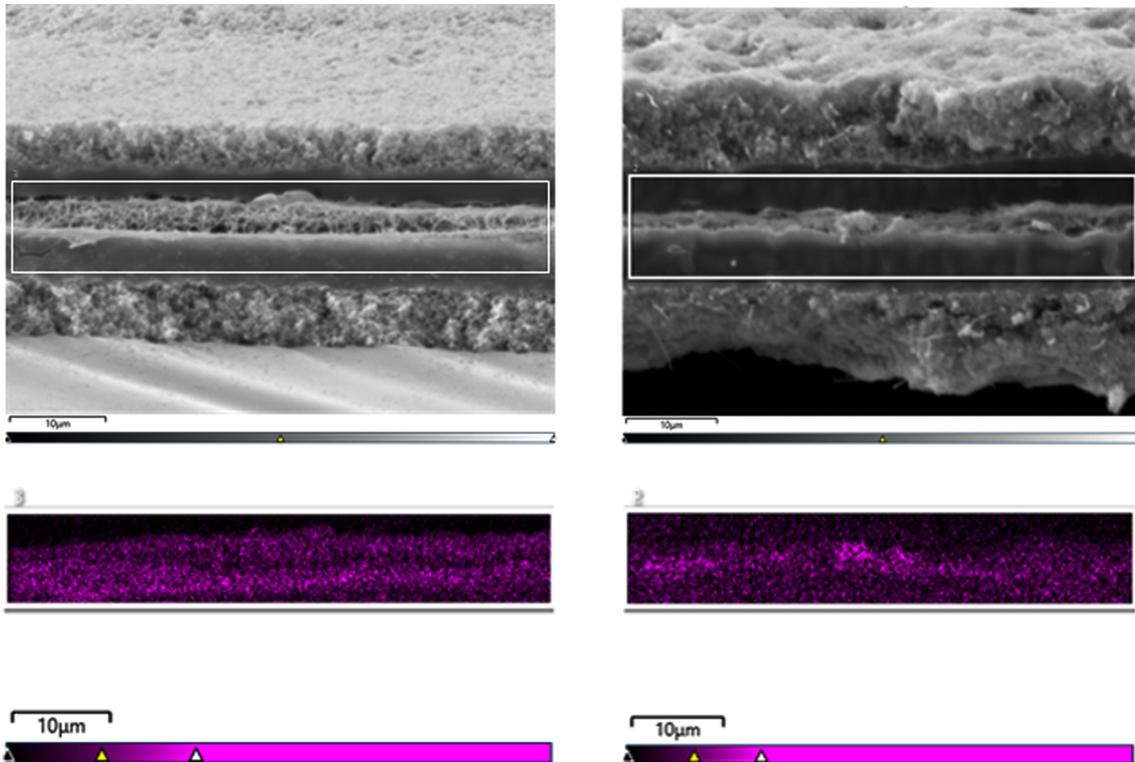


Fig. 9. Comparison of SEM EDS of MEA after OCV Holding with cathode catalyst a) Pt/C b) Pt-Co/C.

	C	O	F	S	Co	Pt
Pt/C	36.9	2.6	54.9	1.0	-	4.6
Pt-Co/C	40.7	2.1	52.5	1.7	1.7	1.3

Pt-Co/C MEA 열화 속도보다 5배 이상 높은 주 요인이 고분자막에 석출된 Pt 양과 관계됨을 보인 것이다. 즉 Pt-Co/C 촉매의 안정성과 내구성 향상이 고분자막의 전기화학적 내구성을 향상시킨 것이다.

4. 결 론

PEMFC cathode 촉매로 Pt/C 대신 Pt-Co/C를 사용했을 때 고분자막의 전기화학적 열화에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

고분자막의 전기화학적 가속 열화 과정으로 OCV holding 했을 때 Pt-Co/C MEA의 내구성이 Pt/C MEA보다 내구성이 높았다. 고분자막 열화속도를 나타내는 불소유출속도가 Pt-Co/C MEA에서 Pt/C MEA의 1/10 이하로 감소했다. 이와 같은 고분자막 열화 속도의 감소로 MEA의 수소투과전류밀도가 7.0 mA/cm² 이상이 되는데 Pt-Co/C MEA가 Pt/C MEA 보다 6배 이상의 시간이 소요되었다.

연료전지에서 전극과 전해질은 상호 간에 열화와 내구성 면에서 밀접하게 영향을 주는데, 전극 열화 속도가 전해질 열화 속도에 영향을 준 것이라고 판단된다. OCV holding 과정에서 Pt가 용해, 입자 성장 등에 의해 전극 촉매 활성면적이 감소했다. Pt-Co/C MEA는 1,008 hr OCV holding 후에 약 28% ECSA가 감소한 반면에 Pt/C MEA의 144 hr OCV holding 후 ECSA가 77% 감소했다. 용해된 Pt 일부가 고분자 막에 석출되었는데, 석출된 Pt 양도 Pt-Co/C MEA가 Pt/C MEA의 1/3 이하로 Pt-Co/C 촉매의 Pt 석출 속도가 낮았음을 알 수 있다. 고분자막 내부의 Pt는 라디칼을 생성해서 고분자막을 열화시킴으로 Pt 석출 속도가 높은 Pt/C MEA의 고분자막 열화 속도가 높게 나타났다. Pt-Co/C 촉매를 사용하면 Pt 용해/석출 속도가 낮고 이로 인해 고분자막의 전기화학적 열화 속도가 감소하였다.

감 사

본 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구입니다(20015756).

References

1. Wang, G, Yu, Y., Liu, H., Gong, C., Wen, S., Wang, X. and Tu, Z., "Progress on Design and Development of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Systems for Vehicle Applications: A Review," *Fuel Processing Technology*, **179**, 203-228(2018).
2. Department of Energy, <https://www.energy.gov>(2016).
3. New Energy and Industrial Technology Development Organization, <http://www.nedo.go.jp/english/index.html>(2016).
4. Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform in the European Union, www.HFPeurope.org(2016).
5. Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China, <http://en.most.gov.cn/eng/index.htm>(2016).
6. 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).
7. 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**(12), 2872-2877(1993).

8. 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**(1-2), 127-134(2004).
9. 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. Hydrog. Energy*, **31**(13), 1838-1854(2006).
10. Pozio, A., Silva R. F., Francesco, M. D. and Giorgi, L., "Nafion Degradation in PEFCs from End Plate Iron Contamination," *Electrochim. Acta*, **48**(11), 1543-1548(2003).
11. Xie, J., Wood III, D. L., Wayne, D. N., Zawodinski, T. A., Atanassov, P. and Borup, R. L., "Durability of PEFCs at High Humidity Conditions," *J. Electrochem. Soc.*, **152**(1), A104-A113(2005).
12. Curtin, D. E., Lousenberg, R. D., Henry, T. J., Tangeman, P. C. and Tisack, M. E., "Advanced Materials of Improved PEMFC Performance And Life," *J. Power Sources*, **131**(1-2), 41-48(2004).
13. 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**(10), 2659-2668(1994).
14. 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**(1), 461-467(2006).
15. Zhai, Y., Zhang, H., Xing, D. and Shao, Z., "The Stability of Pt/C Catalyst in H₃PO₄/PBI PEMFC During High Temperature Life Test," *J. Power Sources*, **164**(1), 126-133(2006).
16. Yoshida, T. and Kojima, K., "Toyota MIRAI Fuel Cell Vehicle and Progress Toward a Future Hydrogen Society," *Electrochem. Soc. Interface*, **24** 45(2015).
17. Papadias, D. D., Ahluwalia, R. K., Myers, K. D., More, K. L., Cullen, D. A., Sneed, B. T., Neyerlin, K. C., Mukundan, R. and Borup, R. L., "Durability of Pt-Co Alloy Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathode Catalysts under Accelerated Stress Tests," *J. Electrochem. Soc.*, **165**(6), F3166-F3177(2018).
18. Ishiguro, N., Kityakarn, S., Sekizawa, O., Uruga, T., Matsui, H., Taguchi, M., Nagasawa, K., Yokoyama, T. and Tada, M., "Kinetics and Mechanism of Redox Processes of Pt/C and Pt₃Co/C Cathode Electrocatalysts in a Polymer Electrolyte Fuel Cell during an Accelerated Durability Test," *J. Phys. Chem. C*, **120**, 19642-19651(2016).
19. Jung, J., Hyun S. Park, J. Han, H. J., Kim, D., Henkens, M., Yoo, S. J., Kim, J. Y., Lee, S. Y. Song, K. H., Park, H. Y. and Jang, J. H., "Effect of the Fabrication Condition of Membrane Electrode Assemblies with Carbon-supported Ordered PtCo Electrocatalyst on the Durability of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**, 32834-32843(2020).
20. Ying, J., Li, J., Jiang, G., Cano, Z. P., Ma, Z., Zhong, C., Su, D., Chen, Z., "Metal-organic Frameworks Derived Platinum-cobalt Bimetallic Nanoparticles in Nitrogen-doped Hollow Porous Carbon Capsules as a Highly Active and Durable Catalyst for Oxygen Reduction Reaction," *Applied Catalysis B: Environmental*, **225**, 496-503(2018).
21. Abkar, Z., Ojani, R., Raoof, J. B., Roudbari, M. N., "Stable and High-performance N-micro/mesoporous Carbon-supported Pt/Co Nanoparticles-GDE for Electrocatalytic Oxygen Reduction in PEMFC," *Int. J. of Hydro. Ener.*, **47**(44), 19252-1926(2022).

22. Frano Barbir, "PEM Fuel Cells: Theory and Practice," Elsevier Academic Press, Amsterdam(2005).
23. Oh, S. H., Cho, W. J., Lim, D. H. Yoo, D. G. and Park, K. P., "Reducing the Test Time for Chemical Durability of PEMFC Polymer Membrane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**(3), 333-338(2021).
24. Song, J. H., Jeong, J. J., Jeong, J. H., Kim, S. H., Ahn, B. K., Ko, J. J. and Park, K. P., "Effect of Membrane Degradation on the Electrode Degradation in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(3), 325-329(2013).
25. Yoo, D. G. and Park, K. P., "A Study on Irreversible Degradation through OCV Reduction and Recovery Behavior in the Electrochemical Degradation Process of PEMFC Polymer Membrane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **60**(2), 217-222(2022).
26. Akita, T., Taniguchi, A., Maekawa, J., Siroma, Z., Tanaka, K., Kohyama, M., 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).
27. Hwang, B. C., Oh, S. H., Lee, M. S., Lee, D. H. and Park, K. P., "Decrease in Hydrogen Crossover through Membrane of Polymer

Electrolyte Membrane Fuel Cells at the Initial Stages of an Acceleration Stress Test," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(11), 2290-295(2018).

Authors

Sohyeong Oh: Doctor's course, Fuel Cell Test and Evaluation Center, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; ohso45@naver.com

Donggeun Yoo: Master's course, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; ehdrms6832@gmail.com

Myoung Hwan Kim: Vice President, KATECH, 303, Pungse-ro, Pungse-myeon, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31214, Korea; kimmh@katech.re.kr

Ji Young Park: Lab Leader, KATECH, 303, Pungse-ro, Pungse-myeon, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31214, Korea; jypark1@katech.re.kr

Kwonpil Park: Professor, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; parkkp@scnu.ac.kr