

Pt/C 촉매 분쇄 조건에 따른 물성 변화가 PEMFC 전극 구조 및 성능 특성에 미치는 영향

김경덕 · 김지후 · 강범수 · 이수한 · 박주현 · 백철민 · 김태훈[†]

LT메탈, 화학소재사업부 화학소재연구소

Effect of Milling-Induced Physical Property Changes of Pt/C Catalysts on PEMFC Electrode Structure and Performance

KYOUNG DEOK KIM, JIHU KIM, BEOMSOO KANG, SUHAN LEE, JUHYUN PARK, CHUL-MIN BAEK, TAEHOON KIM[†]

Chemical Materials Business Division, Chemical Materials Research Center, LT Metal Co., Ltd., 117 Namdong-daero, Namdong-gu, Incheon 21697, Korea

[†]Corresponding author :
tahkim@ltmetal.co.kr

Received 2 July, 2026
Revised 28 July, 2026
Accepted 28 July, 2026

Abstract >> This study investigated how milling-induced tap density variation of Pt/C catalysts affects the cathode catalyst layer structure and single-cell performance of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC). As the milling time increased, the tap density decreased from 0.139 to 0.121 g·mL⁻¹. All catalyst slurries exhibited shear-thinning behavior. The 2 min condition produced the most uniform catalyst layer and exhibited the highest electrochemically active surface area and mass activity of 21.85 m²·g_{Pt}⁻¹ and 0.0450 A·mg_{Pt}⁻¹, respectively, while its specific activity was 0.206 mA·cm_{Pt}⁻². Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Distribution of Relaxation Times (DRT) analyses also showed that the 2 min condition had the lowest charge-transfer and mass-transport resistances. These results confirm that tap density variation of Pt/C catalysts affects Pt utilization, oxygen transport, and PEMFC single-cell performance.

Key words : Tap Density(탭 밀도), Pt/C Catalyst(Pt/C 촉매), Catalyst Slurry(촉매 슬러리), PEMFC(고분자전해질연료전지), Electrode Performance(전극 성능)

1. 서 론

화석연료 사용 증가에 따른 온실가스 배출과 기후 변화 문제가 심화되면서, 이를 대체할 수 있는 청정 에너지 전환 기술의 중요성이 커지고 있다^{1,2)}. 수소

는 발전 과정에서 물만을 배출하고 다양한 원료로부터 생산할 수 있어 차세대 에너지 운반체로 주목받고 있으며, 이를 전기화학적으로 활용하는 연료전지는 높은 에너지 변환 효율과 친환경성을 갖는 발전 기술로 평가된다³⁻⁵⁾. 그중, 고분자전해질 연료전지

(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 60-80°C의 낮은 작동 온도, 빠른 시동성 및 높은 출력 밀도를 바탕으로, 단순한 시스템 구성과 우수한 응용성을 겸비하여 모빌리티, 분산 발전, 가정용 전원 등 다양한 분야에서 활발히 연구되고 있다⁶⁾. PEMFC는 고분자 전해질막, 촉매층, 가스확산층 및 분리판으로 구성되며, 촉매층에서는 연료극(Anode)의 수소 산화 반응(Hydrogen Oxidation Reaction, HOR)과 공기극(Cathode)의 산소 환원 반응(Oxygen Reduction Reaction, ORR)이 진행된다. 특히, 산소환원반응은 수소산화반응에 비해 반응 속도가 느려 PEMFC 성능을 제한하는 주요 반응으로 알려져 있으며, 이에 따라 공기극 촉매층의 구조와 물질전달 특성 최적화가 고성능 PEMFC 구현을 위한 핵심 요소로 작용한다⁷⁾.

PEMFC 상용화를 위한 핵심 과제 중 하나는 고전류 밀도 영역에서의 O₂ 전달 저항 저감이다. 기존 전극은 Pt/C 촉매와 이오노머를 슬러리 형태로 혼합·도포함으로써 무작위한 공극 구조와 이오노머 네트워크가 형성되어, O₂ 및 H₂ 수송 경로가 서로 경합하는 구조적 한계를 내포하고 있다⁸⁾. 이를 극복하기 위해 최근에는 전극 구조 자체를 설계함으로써 O₂ 수송 경로를 최적화하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. Lee 등⁹⁾은 고이오노머 함량의 ridge 구조와 O₂ 확산을 위한 groove 채널이 결합된 2차원 패턴 전극(Grooved Electrode)을 개발하였으며, 이를 통해 기존 평면 전극 대비 O₂ 전달 저항을 50% 이상 저감하고 단전지 성능을 최대 50% 향상시킬 수 있음을 보고하였다. 또한 Wang 등¹⁰⁾은 이오노머 micropillar를 이용한 패턴 전극을 통해 H₂ 및 O₂ 수송 경로를 독립적으로 제어함으로써 저담지 Pt 조건(0.1 mg·cm⁻²)과 저가습 조건(50% RH)에서 기존 평면 전극 대비 전력 밀도를 최대 29% 향상시켰음을 보고하였다. 이처럼 전극의 O₂ 수송 경로를 구조적으로 설계하는 접근법은 PEMFC 성능 향상에 직접적인 영향을 미치는 핵심 전략으로 자리잡고 있으며, 촉매층 내 공극 구조의 최적화를 통해 O₂ 접근성과 물질 전달 효율을 동시에 향상시킬 수 있다¹¹⁾.

이와 같이, PEMFC 전기화학적 성능 향상을 위해서는 막전극접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)의 최적화가 필요하다. MEA는 촉매층 형성 위치에 따라 촉매코팅막(Catalyst-Coated Membrane, CCM)과 촉매코팅 가스확산층(Catalyst-Coated Gas diffusion layer, CCG) 방식으로 구분된다^{12,13)}. CCM 방식은 전해질막 위에 촉매층을 직접 형성하여 막-촉매층 계면 접촉을 향상시킬 수 있으나, 잉크 용매에 의한 막 팽윤, 건조 중 수축 및 대면적 코팅 균일성 제어의 어려움이 존재한다^{14,15)}. 반면 CCG 방식은 가스확산층(Gas Diffusion Layer, GDL) 또는 미세다공층(Micro Porous Layer, MPL) 위에 촉매층을 먼저 형성한 후 전해질막과 접합하는 방식으로, 공정 안정성이 우수하고 촉매층의 두께, 표면 균일성, 반응가스 확산 및 물 배출 특성을 제어하기에 유리하다¹²⁾. 그러나 CCG 방식에서 형성되는 촉매층 구조는 코팅 조건뿐만 아니라 슬러리 내 촉매 입자의 분산 및 응집 거동에 크게 영향을 받으며, 이는 최종적으로 O₂ 전달 특성과 전기화학적 성능으로 이어진다¹⁶⁾. 따라서 CCG 기반 전극 설계에서는 코팅 공정 조건과 함께 촉매 분말 자체의 벌크 특성을 함께 고려할 필요가 있다.

한편, 촉매층의 물질전달과 전기화학적 특성은 전극 구조뿐만 아니라 촉매 슬러리의 제조 조건에 의해서도 크게 좌우된다. 특히 Pt/C 촉매 분말의 구조적 특성은 슬러리 내 입자-이오노머 상호작용, 분산 거동, 응집체 형성 및 유변학적 특성에 영향을 미치고, 이는 궁극적으로 촉매층의 미세구조와 PEMFC 성능으로 이어진다. Khandavalli 등¹⁷⁾은 Pt/C 촉매 잉크에서 탄소 지지체 구조, Pt 담지 여부 및 이오노머 농도에 따라 잉크의 미세구조와 유변학적 응답이 달라짐을 확인하였으며, 또한 Ren 등¹⁸⁾은 슬러리 분산 매질의 조성 변화가 이오노머 형태 및 분포, 공극 구조, 산소환원반응 성능에 이르기까지 촉매층 특성 전반에 연쇄적인 영향을 미침을 보고하였다. 이러한 결과들은 촉매 분말의 응집 상태, 분산 거동 및 충전 구조가 슬러리 유변학, 촉매층 미세구조, O₂ 전달 특성, 그리고 PEMFC 성능에 순차적으로 영향을 미치는 주요 인자임을 보여준다. 특히, 탭 밀도는 분말 상

태에서 촉매 응집체의 충전성, 입자 간 배열 및 벌크 구조를 반영하는 지표로, 슬러리 제조 과정에서 입자-이오노머 상호작용과 분산 안정성에 영향을 줄 수 있다. 따라서 Pt/C 촉매의 탭 밀도 변화는 슬러리 점도 거동, 코팅층 형성 및 최종 촉매층 구조 변화와 밀접하게 연관된다. 그러나 기존 PEMFC 전극 연구는 주로 전극 패터닝, 이오노머 분포 및 용매 조성 제어에 집중되어 왔으며, 촉매 분말의 탭 밀도 변화가 CCG 촉매층 구조와 전극 성능에 미치는 영향을 함께 해석한 연구는 상대적으로 제한적이다.

본 연구에서는 CCG 방식을 이용하여 Pt/C 촉매 분말의 벌크 특성, 특히 분쇄 시간 변화에 따른 탭 밀도 변화가 공기극 촉매층 구조 형성 및 PEMFC 성능에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. 분쇄 시간에 따른 촉매 분말의 응집 구조 및 충전 특성 변화는 탭 밀도와 입도분포를 통해 확인하였으며, 동일한 조성의 촉매 슬러리와 CCG 공기극 촉매층 제조에 적용하였다. 이후 슬러리 유변학적 특성, 촉매층의 표면 및 단면 구조, 전기화학적 활성 면적, 전극 저항 및 단전지 성능을 비교하여 Pt/C 촉매의 분말 특성-슬러리 거동-촉매층 구조-전극 성능 간의 상관관계를 확인하였다.

2. 실험

2.1 촉매 및 잉크 제조

본 연구에서 사용한 60 wt% Pt/C 촉매는 문헌에 따라 폴리올법으로 제조되었다¹⁹⁾. 건조 후 촉매는 고속 분쇄기(KUKOO electron, Korea)를 사용하여 1 min 간격으로 분쇄하였다. 분쇄 시간에 따라 시료명은 1 min, 2 min, 3 min으로 명명하였다. Pt/C 전극 슬러리는 고형분 함량 8 wt% 및 I/C = 1.0 조건으로 제조하였으며, CCG 제조 공정은 Fig. 1에 나타내었다. 이오노머로는 Nafion D520 dispersion (5 wt%)을 사용하였으며, 용매는 n-propyl alcohol/water = 6/4 (v/v) 혼합 용매를 사용하였다. Pt/C와 용매를 먼저 800 rpm에서 5 min 동안 예비 혼합한 후, 이오노머 용액

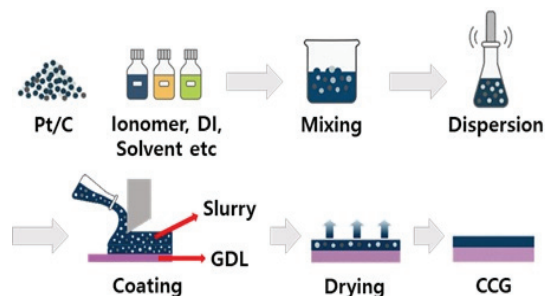


Fig. 1. Schematic illustration of the CCG process

을 첨가하여 10 min 동안 추가 교반하였다. 이후 슬러리는 bath-type ultrasonicator (40 kHz)를 이용하여 30 min 동안 초음파 처리하였다. 초음파 처리 후 슬러리는 안정화를 위해 상온에서 8 h 동안 aging한 뒤, 바 코터를 이용하여 GDL 위에 도포하였다.

2.2 촉매 및 잉크 분석

촉매의 결정 구조와 결정립 크기는 X선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD; SmartLab High Temp, Japan)를 이용하여 분석하였으며, Pt 결정립 크기는 XRD 분석 결과에서 확인된 Pt 특성 피크를 기준으로 Scherrer equation을 적용하여 계산하였다. 촉매의 비표면적 및 기공 특성은 N₂ 흡착/탈착 분석기(BELSORP-max II, Japan)를 이용하여 확인하였으며, 촉매의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법으로, 기공 크기 및 기공 부피는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법으로 계산하였다.

Pt/C 촉매의 입도분포는 입도분석기(Microtrac, USA)를 이용하여 분석하였으며, D₁₀, D₅₀ 및 D₉₀ 값을 기준으로 분쇄 시간에 따른 입도 변화를 비교하였다. 탭 밀도(Tap density)는 탭 밀도 측정기(TDM-SINGLE-2503, Korea)를 이용하여 측정하였다. 분석에는 1.0 g의 촉매 시료를 사용하였으며, 1,000회 tapping한 후 최종 부피를 측정하고 시료 질량을 최종 부피로 나누어 계산하였다. Pt 분산도 및 활성 금속 표면 특성은 CO 화학흡착 분석기(CO chemisorption analyzer; Microtrac, USA)를 이용하여 평가하였다. CO chem-

isorption 분석은 0.030 g의 촉매 시료를 사용하여 100°C에서 1 h 동안 H₂ 분위기에서 환원한 후, 50°C에서 CO pulse를 주입하는 방식으로 수행하였다. Pt/C 촉매의 Pt 함량은 열중량분석기(Thermogravimetric analyzer, TGA; Thermal Analysis System TGA/DSC 3+, Switzerland)를 이용하여 확인하였다. TGA 분석은 0.010 g의 촉매 시료를 사용하여 상온에서 1000°C까지 승온하는 조건으로 수행하였다. 전극 슬러리의 점도는 rheometer (MCR 503e, Austria)를 이용하여 25°C, 전단 속도 0.1-1000 s⁻¹ 조건에서 측정하였다. 코팅층의 표면 평탄도 및 조도는 3D 레이저 주사 현미경(OLS5100-DLSP, Japan)을 이용하여 분석하였다. 촉매층 및 가스확산층의 표면과 단면 미세구조는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM; SU3800SE Plus, Japan)을 이용하여 관찰하였다. SEM 분석 전, 전극 시료는 Au sputtering 처리를 수행하였다.

2.3 단위셀 성능 평가

제조된 Pt/C 촉매는 공기극 촉매층에 적용하였으며, 공기극 Pt 담지량은 0.4 mg_{Pt}·cm⁻²로 조절하였다. 연료극에는 상용 35 wt% Pt/C 촉매를 사용하였고, 연료극 Pt 담지량은 0.2 mg_{Pt}·cm⁻²로 설정하였다. 전해질막으로는 GM608 membrane (SANG-A Frontec, 80 µm)을 사용하였다. 제조된 막-전극 접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)의 전류-전압(Current-Voltage, I-V) 및 출력밀도(Power density) 곡선은 단일 셀 평가 장치(SF100-PE, Scitech Korea Inc.)를 이용하여 65°C, 상대습도 100%, back pressure 150 kPa 조건에서 측정하였다. 연료극에는 H₂, 공기극에는 O₂를 공급하였으며, 가스 유량은 스토이치비 기준으로 H₂/O₂ = 1.5/2.0이 되도록 조절하였다. 전기화학적 활성 표면적(Electrochemically Active surface area, ECSA)은 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV)을 통해 측정된 수소 흡착/탈착 영역의 전하량으로부터 계산하였다. 질량 활성(Mass Activity, MA)과 면적 활성(Specific Activity, SA)은 보정 전압(iR-free voltage) 0.90 V에서의 kinetic current를 기준으로 산출하였다. 각 값은

다음 식을 이용하여 계산하였다.

Electrochemical Surface Area (ECSA, m²·g_{Pt}⁻¹)

$$ECSA = \frac{Q_H}{0.21 \times m_P}$$

Mass Activity (MA, A mg_{Pt}⁻¹)

$$MA = \frac{i_k}{m_P}$$

Specific Activity (SA, mA cm_{Pt}⁻²)

$$SA = \frac{i_k}{ECSA \times m_P \times 10^4}$$

여기서 QH는 H₂ 흡착 전하량(C), 0.21 mC·cm⁻²는 Pt 표면에서의 단위 면적당 전하밀도, m_{Pt}는 전극 내 Pt 질량(g), i_k는 0.90 V에서의 kinetic current를 의미한다. 전극 저항 특성은 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)을 이용하여 분석하였다. 또한, EIS 스펙트럼에서 서로 중첩되어 나타나는 저항 성분을 분리 해석하기 위해 Z-Assist software (TOYO Corporation, Japan)를 이용하여 이완시간분포(Distribution of Relaxation Times, DRT) 분석을 수행하였다. 이완시간분포 분석에서 임피던스와 이완시간분포 함수의 관계는 다음 식을 활용하였다²⁰⁻²².

$$Z(\omega) = HFR + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + i\omega\tau} d \ln \tau$$

3. 결과 및 고찰

3.1 Pt/C 촉매 물리화학적 특성

일반적으로 PEMFC 공기극에서는 산소환원반응의 느린 반응속도로 인해 충분한 Pt 담지량이 요구되

며, Pt/C 촉매의 Pt 함량은 촉매층 구조와 물질전달 특성에 영향을 미친다. 기존 연구에서는 고담지 Pt/C 촉매(40-60 wt%)는 동일 Pt 담지 조건에서 더 얇은 촉매층 형성에 유리하여 물질 전달 저항(mass transport limitation) 완화에 기여할 수 있으며, 촉매층 두께 및 Pt 담지량 변화는 O₂ 전달 저항(oxygen transport resistance)와 밀접하게 관련되는 것으로 보고되었다²³⁾. 따라서 본 연구에서는 촉매층 두께 저감과 물질전달 최적화를 위해 60 wt% Pt/C 촉매를 공기극 촉매로 선정하였다. 본 연구에서 사용된 공기극용 60 wt% Pt/C 촉매와 연료극용 35 wt% Pt/C 촉매(LTFC-35, LT Metal, Korea)의 주요 물리화학적 특성을 Table 1에 정리하였다. 공기극용 60% Pt/C 촉매의 경우, XRD 분석에 Scherrer equation을 적용하여 산출한 Pt 나노입자의 평균 결정 크기는 2.30 nm이었으며, 금속 분산도는 22.54%로 나타났다. N₂ 흡탈착 분석을 통해 측정된 비표면적은 200.61 m²·g⁻¹, 전체 기공 부피는 0.51 cm³·g⁻¹, 메조기공 부피는 0.45 cm³·g⁻¹으로 확인되었다. 전체 기공 부피 대비 메조기공 부피의 비율이 약 88.2%로 나타나, 제조된 촉매는 메조기공 중심의 기공 구조를 갖는 것으로 판단된다. 한편, 연료극용 35 wt% Pt/C 촉매는 2.02 nm의 Pt 평균 결정립 크기와 26.58%의 금속 분산도를 나타냈으며, 비표면적과 전체 기공 부피는 각각 284.43 m²·g⁻¹ 및 1.05 cm³·g⁻¹으로 확인되었다. 60 wt% Pt/C 촉매의 분쇄 시간 변화에 따른 분말 물리적 특성을 정량적으로 평가하기 위해 탭 밀도와 입도분포를 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 입도분포

분석 결과, 분쇄 시간에 따른 D₁₀, D₅₀ 및 D₉₀ 값의 변화는 크지 않았으며, 2 min 및 3 min 시료는 유사한 입도분포를 나타냈다. 1 min 시료는 상대적으로 넓은 분포를 보였으나, 분쇄 시간 증가에 따른 뚜렷한 입자 크기 감소는 확인되지 않았다. 이는 본 분쇄 조건에서 Pt/C 촉매의 변화가 1차 입자 크기 감소보다는 시간 별 분쇄 조건에서 나타난 분말 특성 변화가 대표 입경의 감소보다는 입자의 형상, 배열 및 벌크 충전 특성의 변화로 탭 밀도에 반영되었을 가능성을 보여준다. 촉매의 탭 밀도는 분쇄 시간이 1 min에서 3 min으로 증가함에 따라 약 12.9% 감소하였다. 이러한 탭 밀도 감소는 기계적 분쇄 과정에서 Pt/C 응집체의 형상, 표면 거칠기 및 입자 간 배열이 변화하면서 분말의 충전 구조가 달라진 결과로 볼 수 있다. 특히 입도분포 분석 결과, 분쇄 시간에 따른 D₁₀, D₅₀ 및 D₉₀의 변화는 크지 않았으나, 탭 밀도는 분쇄 시간이 1 min에서 3 min으로 증가함에 따라 0.139 g·mL⁻¹에서 0.121 g·mL⁻¹로 감소하였다. 이는 분쇄에 따른 촉매 분말의 변화가 응집체의 대표 입경 감소보다는 입자의 형상과 배열 및 벌크 충전 구조의 변화로 나타났음을 의미한다. Sassini 등²⁴⁾은 저담지 Pt 조건에서 MEA 제조 공정이 촉매층 형성과 PEMFC 성능에 영향을 줄 수 있음을 보고하였고, Wang 등²⁵⁾은 MPL 표면 거칠기가 CCG 기반 MEA의 전기화학적 성능에 영향을 미친다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 나타난 탭 밀도 차이는 분쇄 시간에 따른 촉매 분말의 응집 및 충전 구조 변화와 관련되며, 이러한 분말 특성 변화가 슬러리 점도, CCG 촉매층 구조 및 전기화학적 성능 차이가 발생할 것으로 예상된다.

Table 1. Characteristics of cathode, anode catalyst

Characteristics	60% Pt/C (Cathode)	35% Pt/C (Anode)
Particle size (nm)	2.30	2.02
BET Specific area (m ² ·g ⁻¹)	200.61	284.43
Pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	0.51	1.05
Mesopore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	0.45	0.95
Metal dispersion (%)	22.54	26.58
Pt contents (%)	60.01	35.02

Table 2. Effect of catalyst milling time on tap density and particle size

Time		1 min	2 min	3 min
Tap density (g·mL ⁻¹)		0.139	0.126	0.121
Particle size	D ₁₀ (μm)	1.564	1.585	1.594
	D ₅₀ (μm)	1.824	1.807	1.812
	D ₉₀ (μm)	2.208	2.105	2.112
	Span	2.068	2.042	2.045

3.2 촉매 코팅 특성 분석

앞서 언급한 바와 같이, PEMFC 촉매층은 촉매 슬러리의 제조 및 코팅 과정을 통해 형성되며, 슬러리의 유변학적 특성은 코팅 균일성과 최종 촉매층 구조에 직접적인 영향을 미친다. 이에 본 연구에서는 Pt/C 촉매의 분쇄 시간 변화가 슬러리 점도 거동에 미치는 영향을 평가하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 촉매 슬러리는 전단속도 증가에 따라 점도가 감소하는 전형적인 전단박화(Shear-thinning) 거동을 나타내었다. PEMFC용 촉매 잉크는 촉매 입자, 이오노머 및 용매로 구성된 다상 분산계이며, 촉매 입자의 응집 상태와 입자-이오노머 상호작용에 따라 유변학적 특성이 달라지는 것으로 알려져 있다²⁶⁾. 본 연구에서 저전단 영역의 점도는 1 min > 2 min > 3 min 순으로 감소하였다. 이는 분쇄 시간에 따라 Pt/C 촉매 분말의 충전 특성과 슬러리 내 입자 간 상호작용이 변화하면서, 저전단 조건에서 형성되는 내부 네트워크의 강도가 달라졌기 때문으로 판단된다. 반면, 고전단 영역에서는 강한 전단력에 의해 내부 응집 구조가 붕괴되면서 시료 간 점도 차이가 감소하였다. 따라서 Pt/C 촉매의 분쇄 시간은 슬러리의 분산 상태와 유변학적 특성을 변화시키며, 이러한 차이는 이후 코팅 공정성과 촉매층 구조 형성에 영향을 미친 것

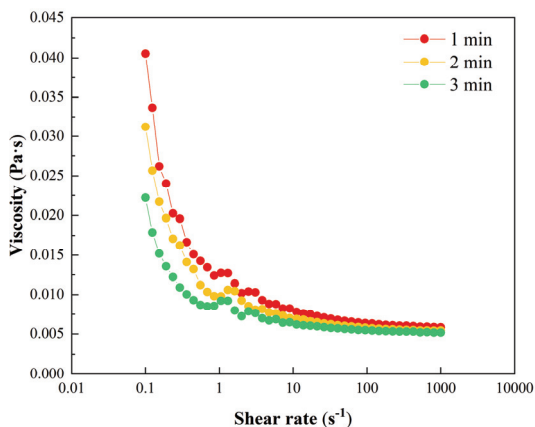


Fig. 2. Viscosity profiles of cathode catalyst slurries with different Pt/C milling times

으로 볼 수 있다.

GDL에 촉매 슬러리를 코팅하기에 앞서, 코팅 기판으로 사용된 GDL의 표면 및 단면 구조를 SEM으로 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 표면 SEM 이미지에서는 GDL 표면이 탄소 섬유 및 미세 탄소 입자로 구성된 다공성 구조를 나타내며, 슬러리 도포 시 촉매층이 기계적으로 고정될 수 있는 거친 표면 특성을 갖는 것을 확인하였다. 단면 이미지에서는 GDL이 약 319 μm 의 두께를 가지며, 내부에 연결된 기공 구조가 형성되어 있음을 확인하였다. 이러한 다공성 구조는 PEMFC 운전 중 반응 가스 공급 및 생성수 배출 경로로 작용하므로, 이후 형성되는 촉매층의 균일성뿐만 아니라 GDL과 촉매층 사이의 계면 접촉 특성에도 영향을 줄 수 있다. 따라서 본 연구에서는 동일한 GDL을 사용하여 분쇄 시

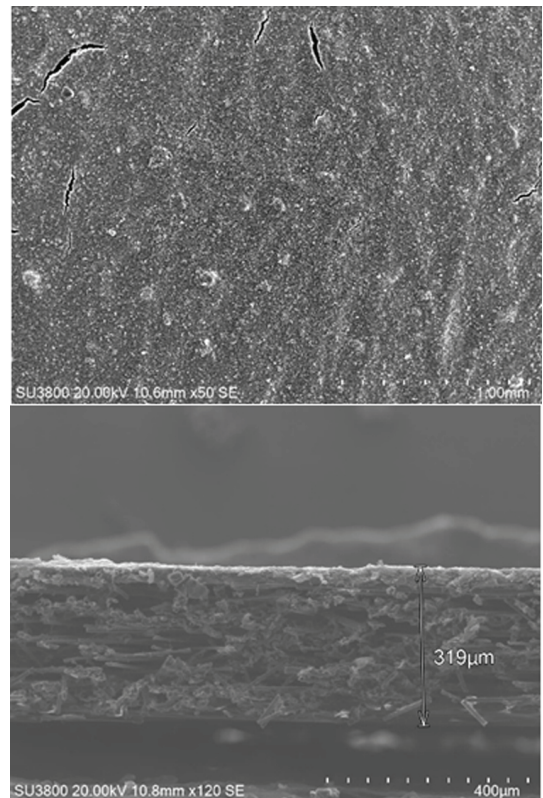


Fig. 3. Surface and cross-sectional SEM images of the GDL used for CCG electrode fabrication

Table 3. Surface roughness characteristics of catalyst layers prepared at different milling times

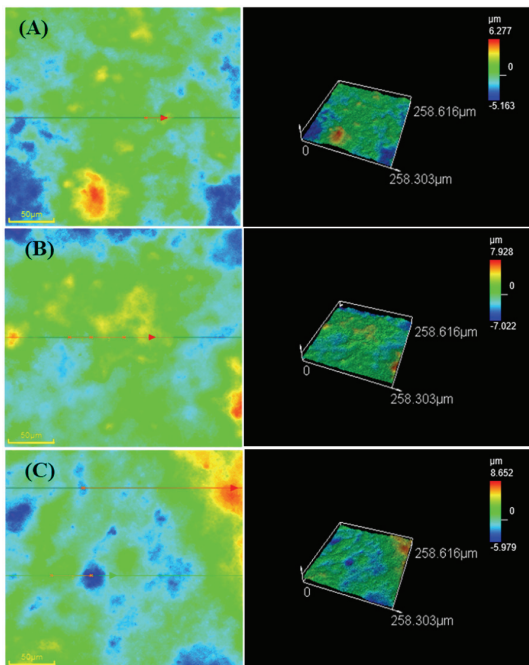
Sample	Average height (μm)	Surface height variation (μm)	Maximum height (μm)	Surface area ratio (%)
1 min	0.595 ± 0.241	0.731 ± 0.267	4.640 ± 1.777	7.907 ± 1.310
2 min	0.618 ± 0.058	0.761 ± 0.084	4.871 ± 1.369	9.819 ± 2.445
3 min	0.802 ± 0.225	1.019 ± 0.247	5.986 ± 0.705	10.579 ± 0.767

간에 따른 슬러리 특성과 코팅층 구조 변화만을 비교하였다.

제조된 촉매 슬러리를 CCG 방식으로 GDL에 코팅하여 전극을 제조하였으며, 제조된 전극의 코팅층 표면 평탄도 및 거칠기 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 표면 형상 분석 결과, 2 min 조건에서 가장 균일한 표면이 형성되었으며, 1 min 시료는 국부적 돌출부가 일부 존재하였으나 전반적인 표면 기복은 상대적으로 작았다. 반면, 3 min 시료는 표면 단차가 가장 크게 나타났다. 전극 표면 특성을 보다 자세히 분석하기 위하여 Table 3과 같이 표면 거칠기 값을 비교하였다. 1 min과 2 min 조건은 평균 표면 높이와 표면 높이 편차가 유사하게 나타났으며, 2 min 조

건에서 측정 위치 간 편차가 가장 작았다. 반면 3 min 조건은 평균 표면 높이, 표면 높이 편차, 최대 높이 차이 및 표면적 증가율이 높게 나타났다. 이는 분쇄 시간에 따른 슬러리 특성 변화가 최종 전극의 표면 균일성과 형상에 직접적인 영향을 미쳤음을 보여준다. Khandavalli 등¹⁷⁾은 PEMFC 촉매 잉크의 유변학적 특성을 분석하였을 때, 촉매 입자, 카본 지지체 및 이오노머 간 상호작용에 의해 형성되는 잉크 내부 미세구조가 점도와 전단박화 거동에 직접적인 영향을 미친다고 보고하였다. 이는 분쇄 시간 변화에 따라 Pt/C 응집체의 해체 정도와 슬러리 내부 네트워크 구조가 달라졌으며, 이러한 유변학적 차이는 도포 과정에서의 슬러리 표면 균일성과 건조 후 코팅층의 형상 안정성 차이로 이어진 것으로 보인다. 1 min 슬러리는 상대적으로 높은 점도로 인해 도포 과정에서 슬러리 표면 균일성이 제한되었을 것으로 보이며, 3 min 슬러리는 상대적으로 낮은 점도로 인해 도포 시 유동성은 우수하였으나 도포 후 형상 유지성이 저하되어 표면 균일성이 감소한 것으로 보인다. 반면, 2 min 조건에서는 슬러리 유동성과 도포 후 막 안정성 사이의 균형이 확보되어 보다 균일한 표면 형상이 형성되었다.

분쇄 시간에 따른 슬러리 유변학적 특성 차이가 실제 촉매층 표면 구조에 미치는 영향을 확인하기 위하여, CCG 방식으로 코팅된 촉매층의 표면 미세구조, 공극 크기($n = 100$) 및 공극 분포를 SEM으로 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 1 min 조건에서는 평균 공극 직경이 $1.20 \pm 0.74 \mu\text{m}$ 로 큰 공극과 불균일한 응집 영역이 다수 존재하여 표면 미세구조의 균일성이 낮게 나타났다. 2 min 조건에서는 평균 공극 직경이 $0.95 \pm 0.49 \mu\text{m}$ 로 1 min 대비 공극 크기와 공극의 불균일성이 감소하고 미세한


Fig. 4. Surface profiles of catalyst slurry-coated GDL prepared with different milling times (A) 1 min, (B) 2 min, (C) 3 min

공극이 균일하게 분포하여 가장 안정적인 표면 구조를 형성하였다. 3 min 조건에서 평균 공극 크기는 $0.59 \pm 0.17 \mu\text{m}$ 로 가장 작은 공극이 형성되었다. 해당 SEM 이미지의 명암 대비를 통하여 촉매층 구조를 보다 명확히 구분한 결과 역시 동일한 경향을 나타내었다. 촉매층의 공극 구조는 반응 가스의 확산 경로 및 H_2O 배출 특성을 결정하는 핵심 인자로 알려져 있으며, 균일한 공극 분포는 산소 접근성과 물질 전달 효율성을 동시에 향상시킬 수 있다²⁴⁾. 결과적으로 분쇄 시간 변화에 따른 촉매 특성 변화는 촉매층 표면의 응집 구조와 공극 형성 양상에 직접적인 영향을 미치며, 이로 인해 PEMFC의 물질 전달 특성 또한 달라질 수 있음을 확인하였다.

앞서 확인된 표면 미세구조 차이가 촉매층의 단면 구조와 두께 형성에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 분쇄 시간별 촉매층 단면을 SEM으로 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 1 min 조건의 시료는 촉매층 두께가 $6.1 \pm 0.8 \mu\text{m}$ 로 가장 얇게 형성되었으나, 상부 표면이 불규칙하고 국부적인 두께 편차가 관찰되었다. 2 min 조건의 시료는 $8.8 \pm 0.3 \mu\text{m}$

두께를 가지며 두께 분포가 균일한 단면 구조를 나타내었다. 반면, 3 min 조건의 시료는 $11.3 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 로 가장 두꺼운 촉매층이 형성되었으며, 표면 단차와 두께 편차가 증가하는 경향을 보였다. 공기극 촉매층의 두께와 공극률은 O_2 및 H_2O 이동 특성과 밀접하

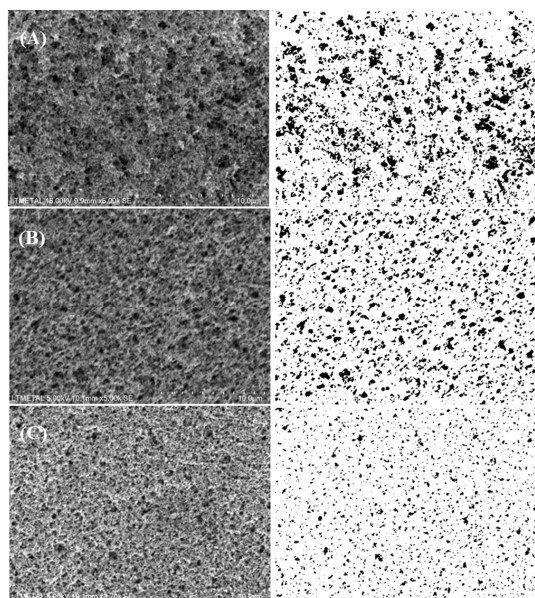


Fig. 5. Surface morphology and binary image analysis of slurry-coated GDL prepared with different milling times: (A) 1 min, (B) 2 min, and (C) 3 min milling

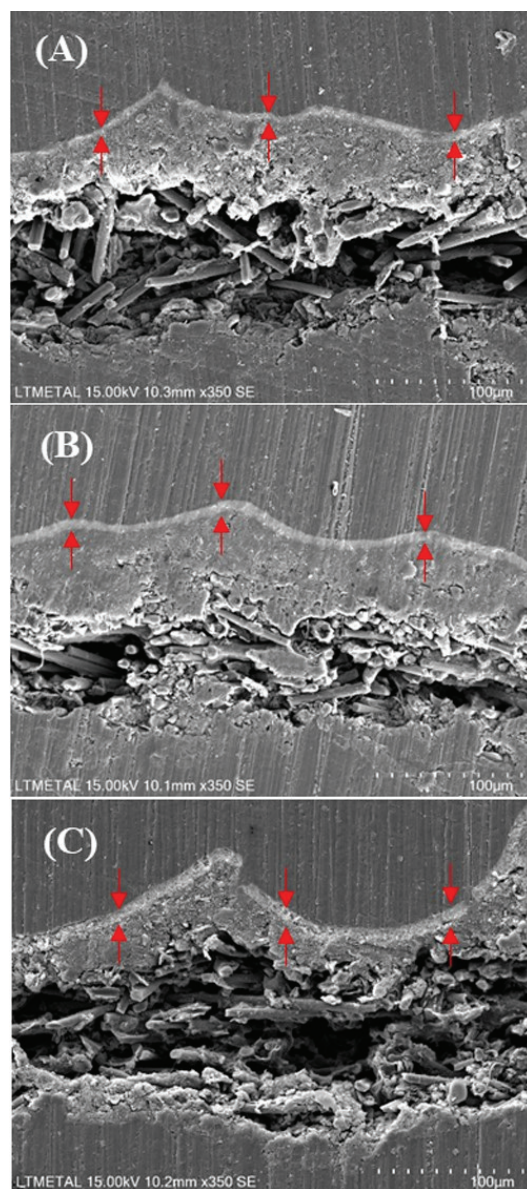


Fig. 6. Cross-sectional SEM images and thickness analysis of Pt/C catalyst layers coated on GDL prepared with different milling times: (A) 1 min, (B) 2 min, and (C) 3 min. Red arrows indicate the measured catalyst layer thickness

게 관련되며, 두께 방향 전달거리의 증가와 국부적인 구조 불균일성은 물질전달 저항을 증가시킬 수 있다¹¹⁾. 이러한 관점에서 3 min 조건은 두꺼운 촉매층으로 인해 산소 확산 경로가 상대적으로 길어질 수 있으며, 1 min 조건은 얇은 두께에도 불구하고 국부적인 두께 불균일성으로 인해 균일한 반응 가스 전달이 제한될 수 있다. 반면, 2 min 조건에서는 과도한 두께 증가 없이 비교적 균일한 단면 구조가 형성되어, 이후 전기화학적 성능 평가에서 유리한 촉매층 구조를 제공할 것으로 보인다.

3.3 전기화학적 성능 평가

촉매층의 기공 구조와 Pt/C 응집 상태는 Pt 활성점에 대한 이오노머 및 반응가스의 접근성에 영향을 미치며, 이에 따라 PEMFC 성능 차이가 나타날 수 있다¹⁸⁾. 일반적으로 Pt/C 촉매의 CV 분석에서 저전위 영역은 H₂ 흡착/탈착 거동을, 고전위 영역은 Pt 산화/환원 형성 및 환원 거동을 나타낸다²⁷⁾. Fig. 7은 분쇄 시간에 따라 제조된 Pt/C 촉매층의 CV, ECSA, MA 및 SA 결과를 나타낸 것이다. Fig. 7(A)에서 2 min 조건은 1 min 조건보다 수소 흡착/탈착 영역과 Pt 산화/환원 영역에서 큰 전류 응답을 보였으며, 3 min 조건도 비교적 유사한 전기화학적 거동을 나타냈다. 이에 따라 Fig. 7(B)의 전기화학적 활성 표면적은 2 min 조건에서 21.85 m²·g_{Pt}⁻¹, 3 min 조건에서 19.97 m²·g_{Pt}⁻¹, 1 min 조건에서 15.98 m²·g_{Pt}⁻¹로 나타났다. 이는 앞서 확인한 탭 밀도 및 전극 SEM 결과를 고려하면, 분쇄 시간에 따른 촉매 응집체의 충전 상태와 촉매층 구조 차이는 Pt 활성점의 이용률에 영향을 준 것으로 판단된다. 1 min 조건의 경우 분쇄가 충분하지 않아 Pt/C 응집체가 불균일하게 분포하고, 촉매층 내 활성점 일부가 이오노머 또는 반응 가스와 효과적으로 접촉하지 못했기 때문에 낮은 전기화학 활성 표면적을 보인 것으로 해석된다. 반면, 3 min 조건은 1 min 조건보다 높은 전기화학 활성 표면적을 보였으나 2 min 조건에는 미치지 못하였다. 3 min 조건에서는 촉매층 두께와 국부적인 구조 불균일성이 증가하였

으며, 이러한 구조적 변화가 일부 Pt 활성점의 전기화학적 이용에 영향을 미친 것으로 보인다. 촉매층의 구조와 이오노머 조건은 산소 전달 및 이온 전달 특성에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다²⁸⁾. 따라서

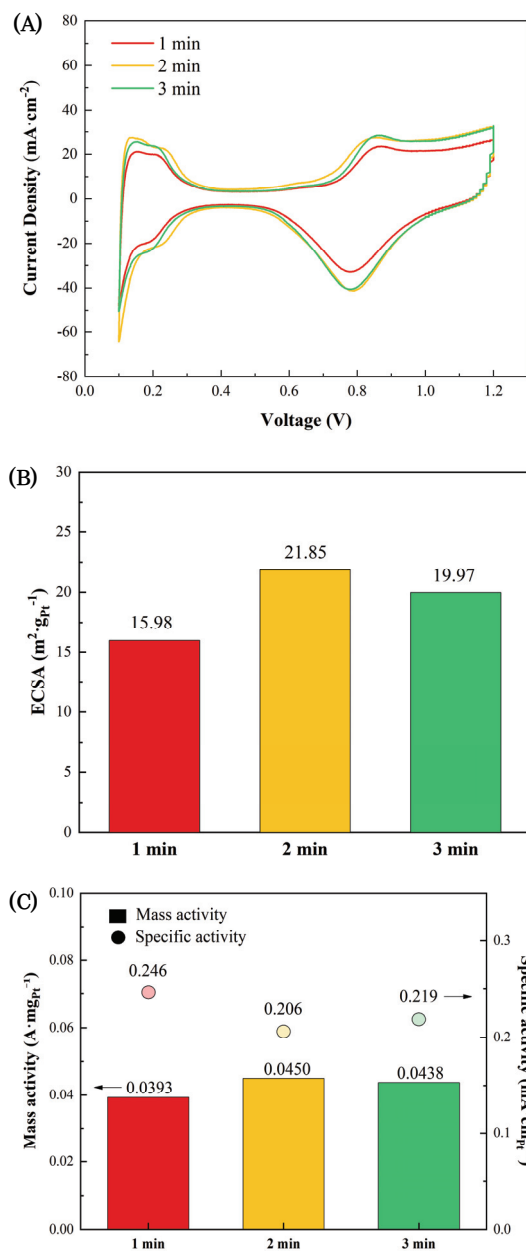


Fig. 7. Electrochemical performance of MEA prepared with Pt/C catalysts milled for different times: (A) CV curves, (B) ECSA, (C) MA and SA

분쇄 조건별 전극 구조 차이는 이후 단위전지 성능 차이에도 영향을 받을 수 있다. Fig. 7(C)는 CV 분석에서 확인된 ECSA 차이가 산소환원반응으로 이어지는지를 확인하기 위해, 0.90 V에서의 kinetic current를 기준으로 산출한 MA와 SA 결과를 나타낸 것이다²⁹⁾. MA는 2 min 조건에서 $0.0450 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 로 가장 높게 나타났으며, 1 min 및 3 min 조건의 0.0393 및 $0.0438 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 보다 각각 14.5% 및 2.7% 높았다. 이는 2 min 조건에서 전기화학적으로 이용 가능한 Pt 표면적이 증가하여 Pt 질량당 활성이 향상된 결과이다. SA는 1, 2 및 3 min 조건에서 각각 0.246, 0.206 및 $0.219 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ 로 나타났으며, 2 min 조건은 1 min 및 3 min 조건보다 각각 16.3% 및 5.9% 낮았다. 따라서 2 min 조건의 높은 MA는 Pt 표면의 단위면적당 활성 증가보다 ECSA 증가로 인한 것으로 판단된다. 1 min 조건에서는 불충분한 분쇄로 인해 촉매와 이오노머의 분포가 불균일하여 일부 Pt 활성점의 전기화학적 이용이 제한된 반면, 3 min 조건에서는 과도한 분쇄에 따른 촉매-이오노머 계면 구조의 변화와 일부 Pt 활성점의 이오노머 피복으로 유효 반응 계면이 감소한 것으로 보인다. 2 min 조건에서는 촉매 분산과 이오노머 분포가 상대적으로 균일하게 형성되어 Pt 활성점의 이용률이 증가하였으며, 이에 따라 가장 높은 MA가 나타났다.

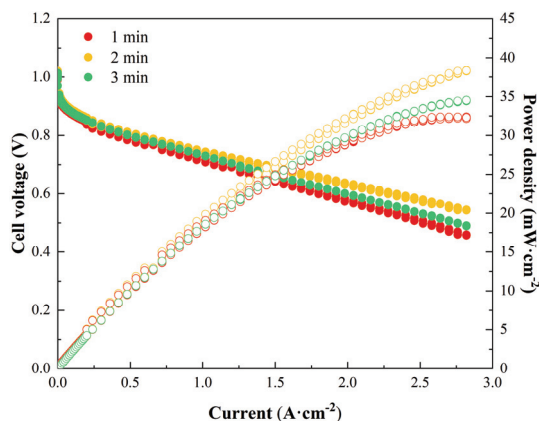


Fig. 8. Single-cell performance of MEA prepared with Pt/C catalysts milled for different times: I-V polarization and power density curves

앞서 확인된 촉매 활성 지표의 차이가 실제 부하 조건에서의 셀 성능으로 이어지는지 확인하기 위하여, Fig. 8에 분쇄 시간별 MEA의 I-V 곡선 및 출력밀도를 나타내었다. 2 min 조건은 전류밀도 전 구간에서 높은 전압 유지 특성을 보였으며, 출력밀도 또한 1 min 및 3 min 조건보다 높게 나타났다. 1 min 조건은 불충분한 분쇄로 인해 Pt/C 응집체가 불균일하게 분포하고, 촉매층 내 유효 반응 계면이 충분히 확보되지 못한 것으로 보인다. 이에 따라 Fig. 7에서 낮은 전기화학적 ECSA와 MA 특성을 보였으며, Fig. 8에서도 낮은 성능을 나타냈다. 3 min 조건은 1 min 조건보다 향상된 성능을 보였으나, 촉매층 두께와 국부적인 구조 불균일성이 증가하면서 반응가스와 H_2O 의 전달경로가 길어져 2 min 조건에는 미치지 못한 것으로 판단된다. 반면, 2 min 조건은 Pt/C 응집체의 분산성, 탭 밀도, 촉매층 두께 및 공극 구조가 비교적 균형 있게 형성되어 전압 유지 특성과 출력밀도가 상대적으로 높게 나타났다. 특히 고전류밀도 영역에서 성능 차이가 뚜렷하게 나타났는데, 이는 분쇄 시간에 따른 Pt/C 응집체의 입도, 탭 밀도 및 촉매층 구조 차이가 O_2 전달과 H_2O 배출 특성에 영향을 주었기 때문으로 판단된다.

MEA 성능 평가 후, 전극 구조 변화에 따른 저항 특성을 확인하기 위하여 Fig. 9(A)와 같이 EIS 분석을 수행하였다. Nyquist plot에서 고주파 영역의 실수축 절편은 주로 오믹 저항을 나타내며, 반원의 크기는 전하 전달 및 물질 전달 저항 변화를 반영한다³⁰⁾. 세 조건 모두 반원의 시작점은 유사하게 나타나 오믹 저항 차이는 크지 않은 것으로 확인되었다. 반면, 반원 크기는 2 min 조건에서 가장 작았으며, 1 min 및 3 min 조건에서는 상대적으로 크게 나타났다. 이는 2 min 조건에서 전하 전달 및 반응 가스 전달 저항이 가장 낮았음을 의미한다. 1 min 조건에서는 불충분한 분쇄에 따른 촉매 분산성 저하와 불균일한 촉매층 형성으로 전하전달 관련 저항이 증가하였다. 반면, 3 min 조건에서는 증가한 촉매층 두께와 공간적으로 불균일한 전달경로로 인해 물질전달 관련 저항이 증가하였다.

다만 Nyquist plot의 반원은 전하 전달, 물질 전달

등 여러 저항 성분이 중첩되어 나타난 결과이므로, 분쇄 시간에 따른 주요 저항 성분의 변화를 보다 세부적으로 확인하기 위해 Fig. 9(B)와 같이 DRT 분석을 수행하였다. 일반적으로 PEMFC에서 저주파 영역의 피크는 산소 확산 및 물질전달, 중주파 영역의 피크는 공기극 산소환원반응의 전하전달, 고주파 영역의 피크는 촉매층 내 양성자 전달과 주로 관련된 다³⁰⁻³²). DRT 분석에서 저주파 영역은 산소 확산과 생성수 배출을 포함한 물질전달 과정, 중주파 영역은 공기극 산소환원반응의 전하전달 과정, 고주파 영역은 촉매층 내 양성자 전달 및 전극-막 계면 관련 과정과 주로 관련된다. Fig. 9(B)에서 1 min 조건의 중주파 피크는 2 min 조건보다 크게 나타나 전하전달 관련 저항의 기여가 상대적으로 증가하였다. 반면, 3 min

조건의 저주파 피크는 2 min 조건보다 크게 나타나 O_2 확산 및 H_2O 배출과 관련된 물질전달 저항의 기여가 증가하였다. 2 min 조건에서는 중주파 피크가 1 min 조건보다 낮고 저주파 피크가 3 min 조건보다 낮게 나타났으며, 고주파 영역에서는 조건별 차이가 크지 않았다. 따라서 분쇄 조건에 따른 성능 차이는 양성자 전달 및 전극-막 계면 관련 저항보다 전하전달 및 물질전달 관련 저항의 차이와 주로 연관되며, 2 min 조건에서 우수한 성능이 나타났다.

이는 앞선 탭 밀도, 슬러리 점도 및 전극 구조 분석 결과와 일치한다. 1 min 조건은 상대적으로 높은 탭 밀도와 높은 저전단 점도를 나타냈으나, 분쇄가 충분하지 않아 촉매 응집체가 불완전하게 해체되었고, 이로 인해 코팅층 내 Pt 활성점과 이오노머의 접촉 및 삼상계면 형성이 제한된 것으로 판단된다. 반면, 3 min 조건은 가장 낮은 탭 밀도와 저전단 점도를 나타냈으며, 도포 후 촉매층 두께와 국부적인 구조 불균일성이 증가하였다. 이 경우 산소 확산 경로가 길어지고 공극 내 물질 전달이 제한되어 저항이 증가한 것으로 판단된다. 따라서 2 min 분쇄 조건에서는 탭 밀도와 슬러리 점도가 균형을 이루어 균일한 촉매층 표면, 상대적으로 작은 두께 편차 및 균일한 표면 공극 분포가 형성되었다. 이러한 전극 구조적 특성은 Pt 활성점과 이오노머의 접촉을 개선하고 산소 전달 경로를 원활하게 하여 전하 전달 저항과 물질 전달 저항을 동시에 낮추었다. 그 결과 Fig. 7 및 Fig. 8의 성능 평가와 같이 2 min 조건에서 PEMFC 성능이 가장 우수하게 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 60 wt% Pt/C 촉매의 분쇄 시간에 따른 분말의 탭 밀도와 슬러리 유변학적 특성 변화를 CCG 기반 PEMFC 공기극 촉매층 구조 및 전기화학적 성능과 연계하여 분석하였다. 분쇄 시간이 1 min에서 3 min으로 증가함에 따라 탭 밀도는 $0.139 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 에서 $0.121 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 로 감소하였으며, 슬러리의 저전단 점도 또한 감소하였다. 1 min 조건에서는 촉

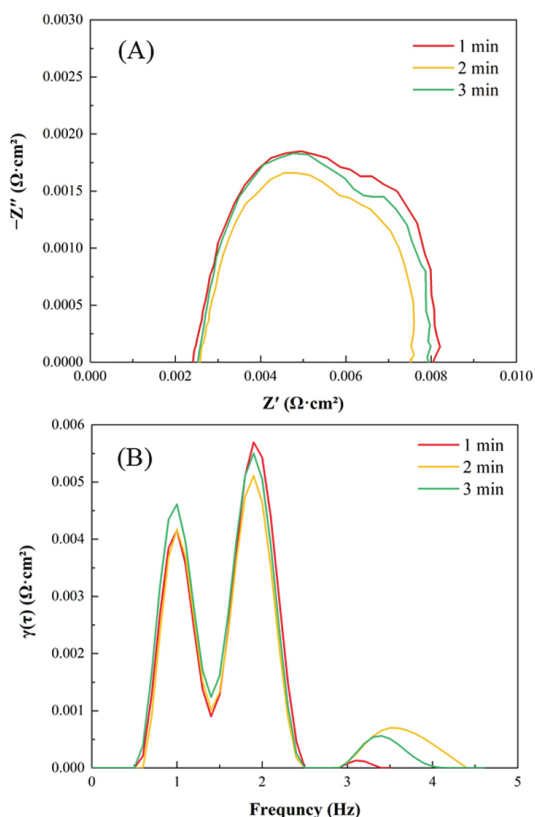


Fig. 9. EIS and DRT analysis of MEA prepared with Pt/C catalysts milled for different times: (A) Nyquist plots and (B) DRT profiles

매층의 표면 및 두께 균일성이 낮게 나타났고, 3 min 조건에서는 촉매층 두께와 국부적인 구조 불균일성이 증가하였다. 반면, 2 min 조건에서는 슬러리 유동성과 도포 후 구조 안정성이 균형을 이루어 가장 균일한 촉매층이 형성되었다. 2 min 조건의 ECSA와 MA는 각각 $21.85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ 및 $0.0450 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 로 가장 높게 나타났으며, SA는 $0.206 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ 로 계산되었다. 2 min 조건의 높은 MA는 Pt 표면의 단위면적당 활성 증가보다 전기화학적으로 이용 가능한 Pt 표면적의 증가에 주로 기인하였다. EIS 및 DRT 분석에서도 세 조건의 오믹 저항은 유사하였으나, 2 min 조건은 1 min 조건보다 중주파 영역의 전하전달 관련 응답이 낮고 3 min 조건보다 저주파 영역의 물질전달 관련 응답이 낮게 나타났다. 이러한 결과는 Pt/C 촉매의 분쇄 시간이 분말의 충전 특성과 슬러리 유변학적 거동을 변화시키며, 이러한 변화가 CCG 공기극 촉매층의 구조 및 PEMFC 전기화학적 성능에 영향을 미칠 수 있음을 보여준다.

후 기

본 연구는 정부(국방기술진흥연구소)의 재원으로 “수출형 잠수함용 연료전지모듈 개조개발” (과제번호: F240005) 수행의 결과물이다.

References

1. C. Kim, G. Kim, and H. Kim, “Analysis of domestic and foreign policy and technology trends for hydrogen industry development”, *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 34, No. 2, 2023, pp. 122-131, doi: <https://doi.org/10.7316/JHNE.2023.34.2.122>.
2. K. D. Kim, J. Kim, B. S. An, J. H. Shin, Y. Park, U. Jung, K. B. Yi, and K. Y. Koo, “Polyol-intermediated facile synthesis of B₅-site-rich Ru-based nanocatalysts for CO_x-free hydrogen production via ammonia decomposition”, *Small*, Vol. 21, No. 16, 2025, pp. 2407338, doi: <https://doi.org/10.1002/smll.202407338>.
3. K. D. Kim, J. Kim, U. H. Jung, Y. Park, K. B. Yi, and K. Koo, “Effect of support on the catalytic activity of Ru-based catalysts prepared by polyol method in NH₃ decomposition reaction”, *Journal of Energy & Climate Change*, Vol. 18, No. 1, 2023, pp. 37-49, doi: <https://doi.org/10.22728/jecc.2023.18.1.037>.
4. Y. D. Lee, J. Y. Kim, D. J. Yoo, H. Ju, and H. Kim, “Review of research trend in fuel cell: analysis on fuel-cell-related technologies in electrode, electrolyte, separator plate, stack, system, balance of plant, and diagnosis areas”, *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 31, No. 6, 2020, pp. 530-545, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNE.2020.31.6.530>.
5. H. Jeong, S. Ham, S. D. Yim, and M. Kim, “Review of degradation and performance recovery methods for polymer electrolyte membrane fuel cells in hydrogen mobility applications”, *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 36, No. 5, 2025, pp. 458-476, doi: <https://doi.org/10.7316/JHNE.2025.36.5.458>.
6. O. Z. Sharaf and M. F. Orhan, “An overview of fuel cell technology: fundamentals and applications”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 32, 2014, pp. 810-853, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.012>.
7. H. A. Gasteiger, J. E. Panels, and S. G. Yan, “Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading”, *Journal of Power Sources*, Vol. 127, No. 1-2, 2004, pp. 162-171, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.013>.
8. N. Nonoyama, S. Okazaki, A. Z. Weber, Y. Ikogi, and T. Yoshida, “Analysis of oxygen-transport diffusion resistance in proton-exchange-membrane fuel cells”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 158, No. 4, 2011, pp. B416-B423, doi: <https://doi.org/10.1149/1.3546038>.
9. C. Lee, W. J. M. Kort-Kamp, H. Yu, D. A. Cullen, B. M. Patterson, T. A. Arman, S. Komini Babu, R. Mukundan, R. L. Borup, and J. S. Spendelov, “Grooved electrodes for high-power-density fuel cells”, *Nature Energy*, Vol. 8, 2023, pp. 685-694, doi: <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01263-2>.
10. Y. Wang, L. Fan, Y. Luan, Q. Du, Y. Zhang, X. Li, M. Ni, F. Liu, Z. Hou, and K. Jiao, “Micropillar-patterned electrodes to enhance mass transfer in low Pt-loaded fuel cells”, *Science Bulletin*, Vol. 71, No. 7, 2026, pp. 1703-1713, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2026.02.020>.
11. M. B. Sassini, Y. Garsany, R. W. Atkinson III, R. M. E. Hjelm, and K. E. Swider-Lyons, “Understanding the interplay between cathode catalyst layer porosity and thickness on transport limitations en route to high-performance PEMFCs”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 31, 2019, pp. 16944-16955, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.194>.
12. B. H. Lim, E. H. Majlan, A. Tajuddin, T. Husaini, W. R. W. Daud, N. A. M. Radzuan, and M. A. Haque, “Comparison of catalyst-coated membranes and catalyst-coated substrate for PEMFC membrane electrode assembly: a review”,

- Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol. 33, 2021, pp. 1-16, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.07.044>.
13. J. Zhao, X. Li, and Z. S. Liu, "The effect of ink dilution and evaporation on the microstructures of catalyst layers in polymer electrolyte membrane fuel cells", International Journal of Energy Research, Vol. 43, No. 13, 2019, pp. 6799-6811, doi: <https://doi.org/10.1002/er.4671>.
14. A. Therdthianwong, P. Ekdhamasuit, and S. Therdthianwong, "Fabrication and performance of membrane electrode assembly prepared by a catalyst-coated membrane method: effect of solvents used in a catalyst ink mixture", Energy & Fuels, Vol. 24, No. 2, 2010, pp. 1191-1196, doi: <https://doi.org/10.1021/ef901105k>.
15. C. Baez-Cotto, I. Berry, T. Van Cleve, E. Young, L. Hu, A. K. Taylor, S. Gautam, F. Intia, L. Perales, R. Ahmed, K. Torres, and K. C. Neyerlin, "Polymer additives for the fabrication of defect-free direct membrane fuel cell catalyst layer coatings", ECS Meeting Abstracts, Vol. MA2024-02, No. 44, 2024, pp. 3035, doi: <https://doi.org/10.1149/MA2024-02443035mtgabs>.
16. M. Wang, J. H. Park, S. Kabir, K. C. Neyerlin, N. N. Kariuki, H. Lv, V. R. Stamenkovic, D. J. Myers, M. Ulsh, and S. A. Mauger, "Impact of catalyst ink dispersing methodology on fuel cell performance using in-situ X-ray scattering", ACS Applied Energy Materials, Vol. 2, No. 9, 2019, pp. 6417-6427, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b01037>.
17. S. Khandavalli, J. H. Park, N. N. Kariuki, D. J. Myers, J. J. Stickel, K. Hurst, K. C. Neyerlin, M. Ulsh, and S. A. Mauger, "Rheological investigation on the microstructure of fuel cell catalyst inks", ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 10, No. 50, 2018, pp. 43610-43622, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15039>.
18. H. Ren, X. Meng, Y. Lin, and Z. Shao, "Microstructure formation mechanism of catalyst layer and its effect on fuel cell performance: effect of dispersion medium composition", Journal of Energy Chemistry, Vol. 73, 2022, pp. 588-598, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.06.034>.
19. K. S. Hwang, T. H. Kim, J. R. Kim, and J. H. Park, "Manufacturing method of platinum catalyst for fuel cells and platinum catalyst for fuel cells manufactured using the same", Korean Patent Registration No. 10-2719559, 2024, doi: <https://doi.org/10.8080/1020230197756>.
20. A. Kulikovskiy, "PEM fuel cell distribution of relaxation times: a method for the calculation and behavior of an oxygen transport peak", Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 22, No. 34, 2020, pp. 19131-19138, doi: <https://doi.org/10.1039/DOCP02094J>.
21. T. V. Reshetenko and A. Kulikovskiy, "Understanding the distribution of relaxation times of a low-Pt PEM fuel cell", Electrochimica Acta, Vol. 391, 2021, pp. 138954, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138954>.
22. G. A. Cohen, D. Gelman, and Y. Tsur, "Development of a typical distribution function of relaxation times model for polymer electrolyte membrane fuel cells and quantifying the resistance to proton conduction within the catalyst layer", The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 125, No. 22, 2021, pp. 11867-11874, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03667>.
23. T. A. Greszler, D. Caulk, and P. Sinha, "The impact of platinum loading on oxygen transport resistance", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 159, No. 12, 2012, pp. F831, doi: <https://doi.org/10.1149/2.061212jes>.
24. M. B. Sassin, Y. Garsany, B. D. Gould, and K. E. Swider-Lyons, "Fabrication method for laboratory-scale high-performance membrane electrode assemblies for fuel cells", Analytical Chemistry, Vol. 89, No. 1, 2017, pp. 511-518, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b03005>.
25. M. Wang, S. Medina, J. R. Pfeilsticker, S. Pylypenko, M. Ulsh, and S. A. Mauger, "Impact of microporous layer roughness on gas-diffusion-electrode-based polymer electrolyte membrane fuel cell performance", ACS Applied Energy Materials, Vol. 2, No. 11, 2019, pp. 7757-7761, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b01871>.
26. Y. Guo, D. Yang, B. Li, D. Yang, P. Ming, and C. Zhang, "Effect of dispersion solvents and ionomers on the rheology of catalyst inks and catalyst layer structure for proton exchange membrane fuel cells", ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 13, No. 23, 2021, pp. 27119-27128, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c07070>.
27. S. Prass, J. St-Pierre, M. Klingele, K. A. Friedrich, and N. Zamel, "Hydrogen oxidation artifact during platinum oxide reduction in cyclic voltammetry analysis of low-loaded PEMFC electrodes", Electrocatalysis, Vol. 12, No. 1, 2021, pp. 45-55, doi: <https://doi.org/10.1007/s12678-020-00627-6>.
28. S. M. Rezaei Niya and M. Hoorfar, "Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique: a review", Journal of Power Sources, Vol. 240, 2013, pp. 281-293, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.011>.
29. K. J. J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B. B. Bliznac, V. Stamenkovic, M. Arenz, and N. M. Markovic, "Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: from Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts", Electrochimica Acta, Vol. 53, No. 7, 2008, pp. 3181-3188, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.11.057>.
30. H. Yuan, H. Dai, P. Ming, X. Wang, and X. Wei, "Quantitative analysis of internal polarization dynamics for polymer electrolyte membrane fuel cell by distribution of relaxation times of impedance", Applied Energy, Vol. 303, 2021,

- pp. 117640, doi:<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117640>.
31. D. Zhu, Y. Yang, and T. Ma, "Evaluation the resistance growth of aged vehicular proton exchange membrane fuel cell stack by distribution of relaxation times", Sustainability, Vol. 14, No. 9, 2022, pp. 5677, doi:<https://doi.org/10.3390/su14095677>.
32. D. H. Kim, H. S. Jung, and C. Pak, "Resistance analysis by distribution of relaxation time according to gas diffusion layers and binder amounts for cathode of high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell", Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 34, No. 3, 2023, pp. 283-291, doi:<https://doi.org/10.7316/JHNE.2023.34.3.283>.