

탄소계 복합담지체에 담지된 고내구성 고분자전해질 연료전지용 백금촉매

박향진 · 허승현*

울산대학교 화학공학부

(2014년 7월 8일 접수 : 2014년 8월 18일 채택)

Highly Durable Pt catalyst Supported on the Hybrid Carbon Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

Hyang Jin Park and Seung Hyun Hur*

School of Chemical Engineering, University of Ulsan, Ulsan, 680-749, Korea

(Received July 8, 2014 : Accepted August 18, 2014)

초 록

본 연구에서는 산화그래핀과 카본블랙의 혼합담체를 이용하여 내구성이 향상된 백금촉매를 폴리올법으로 제조하였다. 삼전극 순환전압전류법을 이용한 전기화학성능 측정결과 적절한 비율로 조절한 혼합담지체에 백금을 담지시켰을 경우 초기 성능 감소없이 장기내구성이 향상되는 것으로 나타났다. 또한 회전원판전극을 이용하여 산소환원반응을 수행한 결과 혼합담체에 담지된 백금촉매가 카본블랙 단일담체에 담지된 백금촉매보다 우수한 고유활성값을 나타내었다.

Abstract : A Pt catalyst (Pt/G_xC_y) supported on the hybrid supporting materials composed of graphene oxide (GO) and carbon black (C) was fabricated using polyol method to improve the durability of electrocatalysts. The electrochemical performances measured by cyclic voltammograms using three-electrode system revealed that the properly designed Pt/G_xC_y catalyst exhibited higher durability than that of Pt/C catalyst without sacrificing an electrocatalytic activity. In the oxygen reduction reaction (ORR) performed in acid solution with the rotating disk electrode, the Pt/G_xC_y catalyst showed greater mass and area-specific activity than those of Pt/C catalyst.

Keywords : PEMFC, graphene oxide, oxygen reduction reaction

1. 서 론

고분자전해질 연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC) 는 높은 효율을 가지고 환경오염물질을 배출하지 않기 때문에 친환경적인 에너지원으로 주목받고 있다. 하지만 높은 비용과 내구성 문제로 인해 상용화가 저해되고 있다. 연료전

지의 연료극 (anode) 과 공기극 (cathode) 에서는 각각 수소 산화 반응과 산소 환원 반응이 일어나는데 느린 산소 환원 반응 속도를 증가시켜야 연료전지 전체의 성능을 증가시킬 수 있다.¹⁻³⁾

현재는 카본 블랙 담지체를 기반으로 하는 백금촉매가 널리 사용되고 있지만, 고분자전해질 연료전지의 작동 조건에서 담지체인 탄소가 쉽게 부식된다는 문제가 있다. 촉매의 담지체가 부식되면 담지된 금속입자가 용해되거나 뭉치면서 성능저하가 일어나게 되기

*E-mail: shhur@ulsan.ac.kr

때문에 촉매 담지체의 내구성을 높이기 위한 노력이 필요하다.^{2,4)} 최근에는 그래핀 (graphene), 탄소나노튜브 (carbon nanotube, CNT), 탄소나노파이버 (carbon nanofiber, CNF) 등의 높은 내구성을 가지는 탄소 담지체를 이용한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.⁵⁻¹⁰⁾

그래핀은 전자 기기, 에너지저장 및 변환 장치, 태양 전지와 생명 과학 및 생명 공학 등 다양한 분야에 응용 가능성이 있기 때문에 관심을 받고 있다. 또한, 좋은 전기전도도, 표면적, 기계적 및 열적 안정성과 내구성을 가지기 때문에 연료전지에서 전극이나 전극 지지 물질로 주목을 받고 있다.¹¹⁻¹³⁾ 탄소나노튜브와 비교했을 때 그래핀은 비슷한 물성뿐만 아니라 넓은 표면적을 가지고 있고 화학적 기상 증착법이나 화학적 박리법을 사용하여 대량 생산 시 더 적은 비용이 드는 것으로 알려져 있다.^{12,14)} 화학적 박리법으로 얻은 graphene oxide 는 풍부한 작용기를 가지기 때문에 금속 나노입자와 강한 결합을 할 수 있어서 연료전지 촉매용 담체로의 응용 가능성이 높다. 그래핀과 기능성 나노입자의 결합은 다양한 분야에 응용이 기대되고, 특히 전기화학촉매로써 높은 전기화학적 활성을 가질 것으로 예상된다.¹⁵⁻¹⁹⁾

본 연구에서는 전기화학촉매의 내구성을 향상시키기 위해 카본 블랙과 그래핀을 복합담지체로 가지는 백금촉매를 제조하여 그 특성을 분석하였다. 제조된 복합담지체 촉매는 전기적 활성 저하 없이 Pt/C 촉매에 비해 향상된 내구성을 나타내었다. 촉매의 물리적 특성을 Thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) 와 Transmission electron microscope (TEM) 을 이용하여 알아보았다. 3 전극 시스템에서 순환전압전류법 (cyclic voltammetry, CV) 으로 촉매의 전기화학적 활성 면적을 확인하였고, 촉매의 산소 환원 반응 (oxygen reduction reaction, ORR) 은 선형주사전위법 (linear sweep voltammetry, LSV) 으로 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 Polyol method 를 이용한 복합담지체 촉매 제조

본 연구에서는 환원제인 ethylene glycol (EG) 을 사용하여 별도의 유기 안정제나 열처리 없이 입자의 크기 및 분산도 조절이 쉬운 polyol method 를 이용하여 백금 촉매를 제조하였다. 촉매 담지체로는 carbon black (C, Vulcan XC-72) 과 graphene oxide (GO) 를 사용하여 40 wt.% 의 백금을 담지시켜 복합담지체 촉매를 제조하였다. 선행된 연구와는 달리 상용 Pt/C 촉매와 제조한 촉매를 비교하지 않고, Pt/C 촉매도 polyol method 를 이용하여 제조하여 복합담지체 촉매와 비교하였다.²⁰⁾

Hummer's method 로 제조된 GO 와 C 의 비율을 조절하여 EG 200 mL 에 넣고 초음파 분산처리를 실시한 후, 110°C까지 가열하면서 교반시켜 GO 와 C 가 완전히 분산되도록 하였다. C 와 GO 의 비율을 조절하며 Pt/C, Pt/G₂C₈, Pt/G₅C₅, Pt/G₈C₂, Pt/GO 촉매를 제조하였으며 Pt/G_xC_y 촉매에 있어 x는 GO의 양이며 y는 C의 양이다. 백금 전구체인 H₂PtCl₆·6H₂O (Sigma Aldrich Co.) 를 EG 에 용해시켜 전구체 용액을 준비하였다. 110°C까지 가열한 GO 와 C 혼탁액에 40 wt.% 의 백금이 담지되도록 일정량의 백금 전구체 용액과 1 M NaOH 를 넣은 후 90분 동안 반응시켰다. 백금이 담지된 여러가지 촉매를 감압 여과한 다음 증류수로 수차례 세척한 후 60°C에서 진공건조 하였다.

2.2 물리적 특성 분석

제조된 촉매의 백금 담지량을 확인하기 위해서 Thermogravimetric analysis (TGA, TA Instruments TGA Q50) 분석을 실시하였다. 승온 속도가 10°C/min 인 분석 조건에서 900°C까지 가열하며 air 분위기에서 측정하였다. X-ray diffraction (XRD, Rigaku RAD-3C) 분석을 통해 촉매에 담지된 백금의 존재 여부 및 입자의 크기를 확인하였으며 2θ 가 3~100° 인 범위에서 Cu Kα radiation ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$), 1.5 min⁻¹ 의 조건으로 분석하였다. 담지체인 GO 와 C 에 담지된 백금 입자의 크기 및 분산도를 확인하기 위해서 Transmission electron microscope (TEM, JEOL JEM-2010) 을 사용하였다.

2.3 전기화학적 특성 평가

순환전압전류법 (cyclic voltammetry, CV, BioLogic, SP-50) 를 사용하여 Pt/C, 와 Pt/G_xC_y 복합담지체 촉매의 전기화학적 활성을 평가하였다. 3 전극 시스템인 half cell 을 이용하여 측정하였고, working electrode, reference electrode 와 counter electrode 는 각각 glassy carbon electrode, Ag/AgCl electrode 와 platinum electrode 를 사용하였다. 촉매는 5 wt.% nafion 용액 (Dupont Co.) 과 isopropyl alcohol (IPA) 와 혼합한 촉매 잉크를 제조하여 지름이 3 mm 인 working electrode 위에 코팅하였다. 전해질은 0.5 M 의 H₂SO₄ 수용액을 사용하였고, 50 mV/s 의 주사 속도로 -0.2~1.0 V 의 전압범위에서 측정하였다. 또한, 각 촉매의 내구성의 차이를 확인하기 위해서 0.4~1.2 V 의 전압범위에서 50 mV/s 의 주사 속도로 측정된 후 비교하였다.

촉매의 산소 환원 반응 (oxygen reduction reaction, ORR) 을 확인하기 위해 선형주사전위법 (linear

sweep voltammetry, LSV) 을 이용하였다. 촉매의 활성을 확인하는 3 전극 시스템인 half cell 을 이용하였고, rotating ring disk electrode rotator (RRDE, ALS Co., Ltd RRDE-3A) 에 working electrode 로 rotating disk electrode (RDE, ALS Co., RDE GCE Glassy carbon disk electrode) 를 장착하고, reference electrode 와 counter electrode 는 각각 Ag/AgCl electrode 와 platinum electrode 를 사용하였다. 지름이 3 mm 인 rotating disk electrode 위에 촉매, 5 wt.% nafion 용액 (Dupont Co.) 과 isopropyl alcohol (IPA) 이 혼합된 촉매 잉크를 코팅하였다. 전해질은 0.5 M H₂SO₄ 수용액을 사용하였고, 분석 전 전처리 과정으로 전해질에 30분간 O₂ purging 을 하여 saturated flow gas 상태로 준비하여 상온에서 분석하였다. 먼저 -0.2~1.0 V 의 전압범위에서 50 mV/s 의 주사 속도로 50 cycle 를 순환시켜 촉매를 활성화 시킨 후 10 mV/s 의 주사 속도로 linear sweep voltammetry (LSV) 분석을 400, 900, 1600 과 2500 rpm 에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 복합담지체 촉매의 물리적 특성

제조된 촉매의 백금 담지량 확인을 위해 TGA 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 1(a) 에 나타내었다. 백금의 목표 담지량을 40 wt.% 로 설정하고 Pt/C, Pt/G₂C₈, Pt/G₅C₅, Pt/G₈C₂ 와 Pt/GO 다섯 가지 촉매를 제조하여 각 촉매에 각각 42.7, 43.3, 40.5, 41.1 과 40.1 wt.% 의 백금이 담지된 것을 확인하였다. 탄소의 결정성과 백금 입자의 평균 크기는 XRD 분석을 통해 확인하였고, Fig. 1(b) 에 그 결과를 나타내었다. 백금 입자의 평균 크기는 2 θ = 40°, 46°, 68° 와 82° 에 상응하는 (111), (200), (220) 과 (311) peak 의 값을 이용하여 Scherrer's equation 에 의해 계산되었다.²¹⁾ Pt/C, Pt/G₂C₈, Pt/G₅C₅, Pt/G₈C₂ 와 Pt/GO 촉매에

담지된 백금 입자의 평균 크기는 각각 2.4, 2.3, 2.3, 2.6 와 2.7 nm 로 나타났다.

3.2 복합담지체 촉매의 전기화학적 분석

각 촉매의 전기화학적 촉매 활성 면적과 내구성을 평가하기 위하여 CV 평가를 실시하였으며 그 결과를 Fig. 2 에 나타내었다. Fig. 2 의 CV 결과에서 Pt/C, Pt/G₂C₈, Pt/G₅C₅ 와 Pt/G₈C₂ 촉매의 초기 촉매 활성 면적은 각각 62.11, 59.08, 50.43 와 45.79 m² g⁻¹ 으로 계산되었다. 30분의 CV 가속화 평가 후 촉매 활성 면적은 각각 48.87 (-21.33%), 51.76 (-12.39%), 44.77 (-11.22%), 40.98(-10.52%) 이고, 60분 후 촉매 활성 면적은 각각 40.59 (-34.66%), 45.89 (-22.33%), 39.59 (-21.50%) 와 36.15 (-21.07%) m² g⁻¹ 으로 감소한 것을 확인하였다. 순수 C 만을 담지체로 사용한 Pt/C 촉매와 비교하여 담지체에 GO 가 포함된 복합담지체 촉매의 경우 담지체 내의 GO 함량이 증가할수록 초기 촉매 활성 면적이 다소 감소하지만 내구성은 향상되는 것으로 나타났다. 이는 비표면적이 Pt/C 대비 작은 Pt/GO 촉매가 첨가되면서 초기활성이 감소하는 선행된 연구의 결과와 일치하는 결과로, C 대비 GO 의 표면적이 작기 때문에 GO가 첨가될수록 초기성능은 낮아지는 것으로 판단된다.²⁰⁾ 복합담지체 내의 GO 의 강한 내부식성에 의해 백금 입자의 성장이나 손실이 억제되어 내구성이 향상된 것으로 사료된다.²⁰⁾ 본 연구에서는 초기활성면적의 저하가 크지 않은 Pt/G₂C₈ 촉매를 최적 촉매로 선정하여 이후 분석을 진행하였다.

촉매의 산소 환원 반응에 대한 활성은 RDE 를 이용한 half cell system 을 통해 확인하였다. Fig. 3(a) 와 (b) 에 400, 900, 1600 과 2500 rpm 에서 scan potential 이 변할 때 전류 밀도의 값을 나타내었고, 곡선은 전형적인 ORR 특성을 보인다. 그래프는 1.2 V (vs. Ag/AgCl) 부터 연속적으로 charge transfer 의 영향을 받는 구역을 보이고, onset potential 을 보인 후에 charge transfer 와 mass transfer 가 혼합된 구

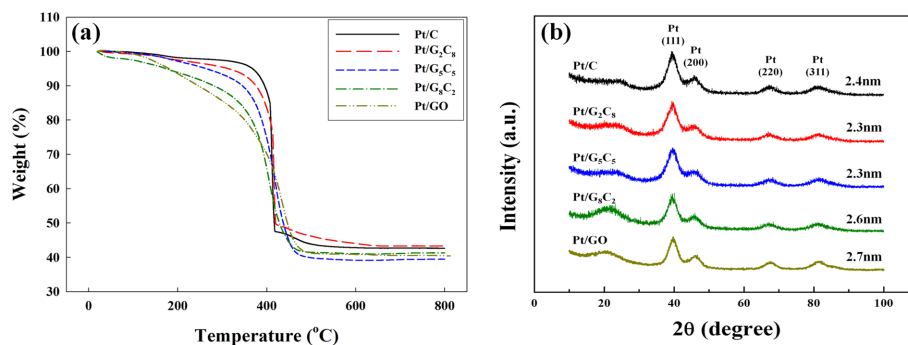


Fig. 1. (a) Thermogravimetric analysis curves and X-ray diffraction patterns of various catalysts Pt catalysts.

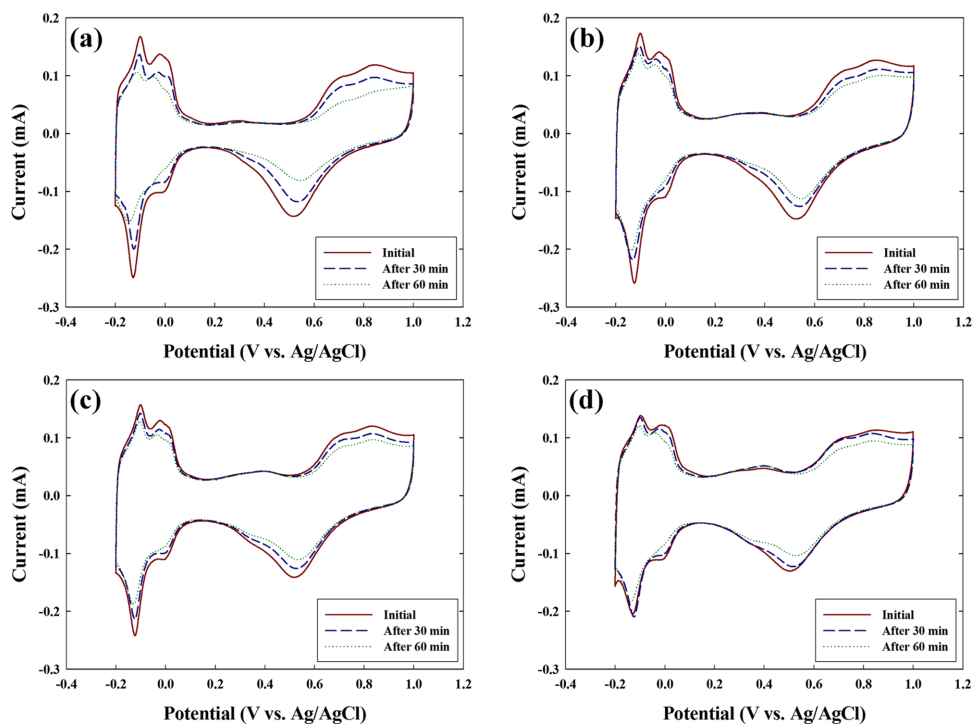


Fig. 2. Cyclic voltammograms (CVs) of (a) Pt/C, (b) Pt/G₂C₈, (c) Pt/G₅C₅ and (d) Pt/G₈C₂.

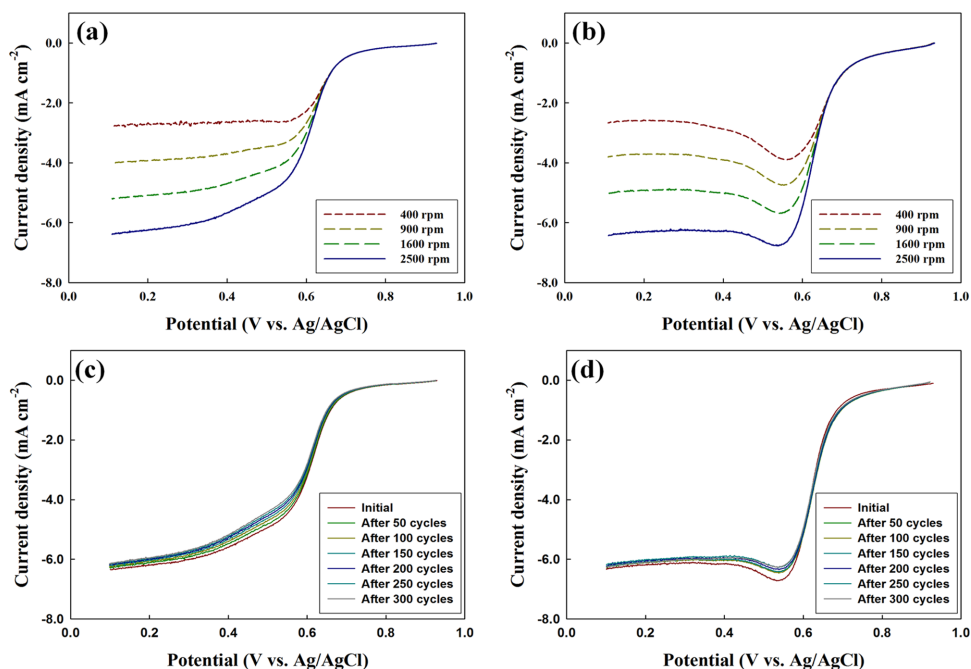


Fig. 3. Oxygen reduction reaction (ORR) polarization curves in 0.5 M oxygen saturated H₂SO₄ solution at different rotating rates of (a) Pt/C and (b) Pt/G₂C₈ and change of oxygen reduction reaction (ORR) polarization curves of (c) Pt/C and (d) Pt/G₂C₈ catalyst after potential cycling at 2500 rpm.

역이 나타난다. 최종적으로는 mass transfer 의 영향을 받는 구역에서 일정한 전류밀도 값을 가진다.^{22,23)} 1600 rpm 에서 Pt/G₂C₈ 의 half wave potential 은 Pt/C 보다 40 mV 정도 높은 전위 값을 가지는 것을 확인하였는데 이는 GO가 Pt 담지 중 환원되어 전기전도도가 증가되었기 때문이라고 판단된다. 일반적으로 C 계 담체의 bulk 상태에서의 전기전도도는 amorphous 구조로 인해 압력이 가해지지 않은 상태에서 1 S/cm 이하이며 RGO 의 경우에는 graphitic 구조를 가지기 때문에 100~200 S/cm 정도로 알려져 있으며, 촉매반응이 일어나는 지점에서의 전기전도도 차이는 더욱 클 것으로 생각된다.^{24,25)} 또한 회전원판전극의 분당회전수가 증가할수록 limiting current density 가 증가하였다. 촉매의 산소 환원 반응에 대한 내구성을 확인하기 위해 선형주사전위법을 300 cycle 을 수행하였고, 전과 후의 half wave potential 의 감소율을 계산하였다. Fig. 3(c)와 (d) 에는 50 cycle 마다 산소 환원 반응을 측정하여 그래프로 나타내었다. 300 cycle 의 반복 후에 Pt/C 와 Pt/G₂C₈ 의 half wave potential 은 각각 14.3 과 5.7% 가 감소한 것으로 계산되었고, 앞의 CV 결과와 마찬가지로 산소 환원 반응에서도 촉매에 GO 가 첨가되면 내구성이 향상되는 것을 확인하였다.

산소 환원 반응의 메커니즘을 이해하기 위해 회전원판전극의 분당회전수에 따른 분극곡선을 통해 얻은

Koutecky-Levich (K-L) plot 을 Fig. 4(a)와 (b) 에 나타내었고, Koutecky-Levich (K-L) equation 을 통해 산소 분자 당 전달되는 전자의 수를 계산하였다.

Koutecky-Levich (K-L) equation 은 다음 식 (1)과 같다.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = -\frac{1}{nFkC_{O_2}^b} - \frac{1}{0.62nFD_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}C_{O_2}^b\omega^{1/2}} \quad (1)$$

위의 식에서 j 는 측정된 전류 밀도 (current density) 이고, j_k 와 j_d 는 각각 kinetic current density 와 diffusion-limited current density 이다. n 은 산소 분자 당 전달되는 전자의 수로 각 촉매에서 일어나는 반응에 관여하는 전자의 수를 알 수 있다. 패러데이 상수 (faraday constant) 인 F 는 96485 C mol^{-1} 의 값을 가지고, k 는 산소 환원 반응의 반응속도 상수이다. 0.5 M H₂SO₄ 수용액에서 산소의 확산계수 (D_{O_2}), 유체의 동적 점도 (ν) 와 벌크 내에서 산소의 농도 (C_{O_2}) 는 각각 $1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 와 $1.13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ 의 값을 가진다. 회전원판전극의 분당회전수는 ω 로 나타내었다.²⁶⁻²⁸⁾ Fig. 3(a)와 (b) 의 결과를 바탕으로 얻은 Fig. 4(a)와 (b) 의 Koutecky-Levich plot 에 나타난 그래프의 기울기를 통해 얻은 n 값은 두 촉매 모두 3.8~3.9 범위로 거의 4에 가깝게 계산되어 4 전자 반응이 잘 일어나는

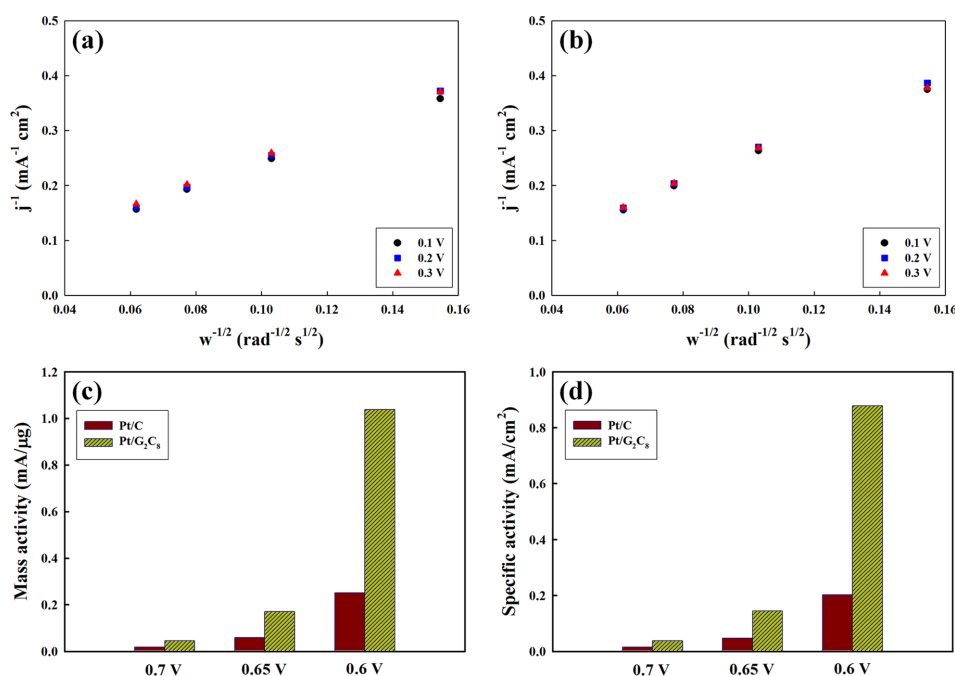


Fig. 4. Koutecky-Levich plots calculated from oxygen reduction reaction (ORR) data of (a) Pt/C and (b) Pt/G₂C₈ and bar plots of (c) mass activity and (d) area-specific activity at 0.7, 0.65 and 0.6 V (vs. Ag/AgCl)

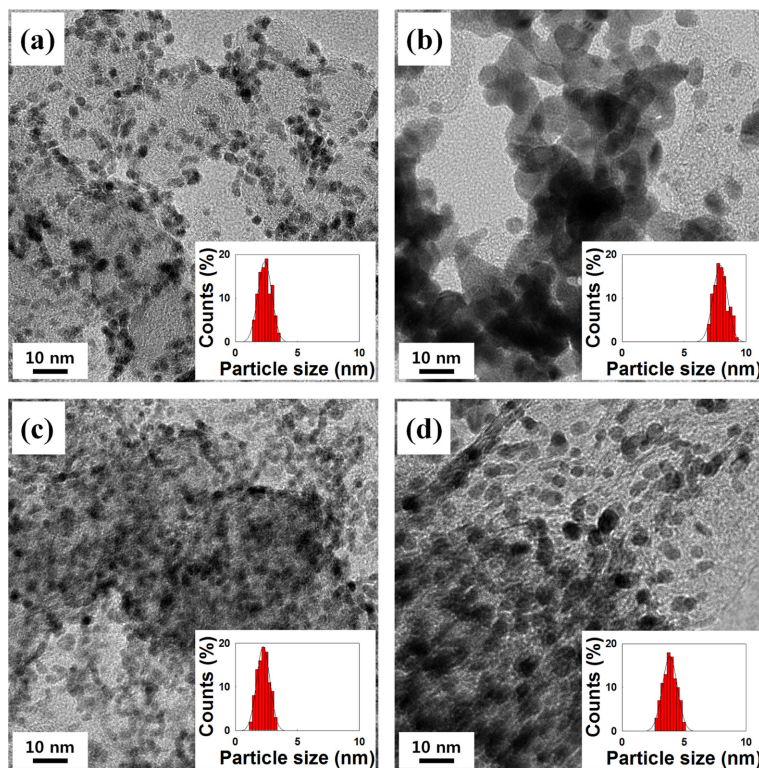


Fig. 5. TEM images and their corresponding particle size histograms of (a) initial Pt/C and (b) final Pt/C catalyst after accelerated durability test and (c) initial and (d) final Pt/G₂C₈ catalyst after accelerated durability test(ADT).

것으로 판단되었다.

산소 환원 반응의 활성을 비교하기 위해 kinetic current 를 구하였다. Kinetic current 는 nafion film 에 의한 저항을 무시할 수 있다는 가정하에 계산되는 전류값이다.

Kinetic current 를 구하는 식은 다음 식 (2)와 같다.

$$I_k(A) = \frac{I_{lim}(A) \times I(A)}{(I_{lim} - I)} \quad (2)$$

위의 식에서 I_k 는 구하고자 하는 kinetic current 이다.²⁹⁻³²⁾ 계산된 kinetic current 값을 Ag/AgCl 전극을 기준으로 0.6, 0.65 과 0.7 V에서 mass activity (I_m) 와 area-specific activity (I_s) 으로 normalization 하여 각각 Fig. 4(c)와 (d) 에 나타내었다. Fig. 4(c) 는 kinetic current를 전극 위에 담지된 백금의 질량을 기준으로 normalization 한 mass activity 이다. 산소 환원 반응의 활성을 비교하였을 때 Pt/G₂C₈ 의 mass activity 가 Pt/C 에 비해 0.6, 0.65 과 0.7 V 에서 각각 313, 189 와 143% 증가한 것으로 나타났다. Area-specific activity 는 백금의 전기화학적 촉매 활성 면적으로 normalization 하여 계산한 값으로 Fig.

4(d) 나타내었다. Area-specific activity 는 0.6, 0.65 과 0.7 V 에서 각각 335, 204 와 156% 의 활성 증가를 보이며 mass activity 와 유사한 경향을 가지는 것을 확인하였다.

가속화 평가 전과 후의 백금 입자의 크기와 분산도를 확인하기 위해 TEM 분석을 실시하였다. Fig. 5 에 Pt/C 와 Pt/G₂C₈의 가속화 평가 전과 후의 TEM 이미지와 그에 따른 히스토그램을 나타내었다. TEM 분석을 통해 각 촉매의 가속화 평가 전과 후의 백금 평균 입자 크기와 agglomeration ratio 를 확인하였다. Pt/C 에 담지된 백금은 2.4 nm 에서 7.9 nm 로 229% 입자 성장을 보인 반면 복합담지체 촉매인 Pt/G₂C₈ 의 백금 입자는 2.3 nm 에서 3.8 nm 로 65% 만 성장한 것으로 보아 담지체 내 GO 의 우수한 내 부식성으로 인해 백금촉매입자의 소결이 억제되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 널리 사용되고 있는 C 담지체에 일 정량의 GO 를 첨가하여 복합담지체를 이용한 내구성

이 향상된 백금 촉매를 제조하고, 전기화학적 활성과 산소 환원 반응을 확인하였다. 각 촉매는 C 와 GO 의 비율을 다르게 하여 제조하였으며, 제조된 촉매의 물리적 특성 결과 백금 입자가 약 2~3 nm 정도와 약 40 wt.% 로 목표 담지량에 맞게 담지된 것을 확인하였다. 또한, 전기화학적 분석을 통해 Pt/C 촉매와 비교하여 복합담지체 촉매의 우수한 내구성과 산소 환원 반응을 확인하였다. 복합담지체 촉매의 담지체 중 GO의 비율이 증가할수록 촉매의 내수성이 증가하는 것을 확인하였고, 그 중 C 와 GO 의 비율이 2:8인 Pt/G₂C₈ 촉매가 촉매 활성 면적과 내구성 두 가지를 모두 만족하는 촉매인 것을 확인하였다. ORR 결과를 바탕으로 Koutecky-Levich (K-L) plot 을 얻었고 각 촉매에서 4 전자 반응이 일어나는 것을 알 수 있었다. 또한 Pt/C 촉매보다 복합담지체 촉매의 mass activity (I_m) 와 area-specific activity (I_a) 가 더 높은 값을 가지는 것을 확인하였다.

Acknowledgements

This research was supported by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (2013R1A1A2A10004468).

References

1. E.N. Gribov, A.Y. Zinovieva, I.N. Voropaev, P.A. Simonov, A.V. Romanenko, A.G. Okunev, "Activities of Pt/Sibunit-1562 catalysts in the ORR in PEMFC: Effect of Pt content and Pt load at cathode", *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 11894 (2012).
2. Y.Y. Shao, G.P. Yin, Y.Z. Gao, "Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell", *J. Power Sources*, **171**, 558 (2007).
3. A.A. Gewirth, M.S. Thorum, "Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges", *Inorg. Chem.*, **49**, 3557 (2010).
4. J.F. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H.J. Wang, J.J. Zhang, J. Shen, S.H. Wu, W. Merida, "A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies", *J. Power Sources*, **184**, 104 (2008).
5. Y.Y. Shao, J. Liu, Y. Wang, Y.H. Lin, "Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects", *J. Mater. Chem.*, **19**, 46 (2009).
6. G. Wu, B.Q. Xu, "Carbon nanotube supported Pt electrodes for methanol oxidation: A comparison between multi- and single-walled carbon nanotubes", *J. Power Sources*, **174**, 148 (2007).
7. Y.Y. Shao, G.P. Yin, Y.Z. Gao, P.F. Shi, "Durability Study of Pt/C and PtCNTs Catalysts under Simulated PEM Fuel Cell Conditions", *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1093 (2006).
8. Y.Y. Shao, G.P. Yin, J. Zhang, Y.Z. Gao, "Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution", *Electrochim. Acta*, **51**, 5853 (2006).
9. J.J. Wang, G.P. Yin, Y.Y. Shao, Z.B. Wang, Y.Z. Gao, "Investigation of Further Improvement of Platinum Catalyst Durability with Highly Graphitized Carbon Nanotubes Support", *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5784 (2008).
10. Y. Shao, S. Zhang, R. Kou, X. Wang, C. Wang, S. Dai, V. Viswanathan, J. Liu, Y. Wang, Y. Lin, "Noncovalently functionalized graphitic mesoporous carbon as a stable support of Pt nanoparticles for oxygen reduction", *J. Power Sources*, **195**, 1805 (2010).
11. J. Zhu, "Graphene production: New solutions to a new problem", *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 528 (2008).
12. S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, "Graphene-based composite materials", *Nature*, **442**, 282 (2006).
13. W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, "New insights into the structure and reduction of graphite oxide", *Nat. Chem.*, **1**, 403 (2009).
14. Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi, "Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets", *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5856 (2008).
15. D. Li, M.B. Muller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets", *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 101 (2008).
16. S. Park, J. An, R.D. Piner, I. Jung, D. Yang, A. Velamakanni, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, "Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets", *Chem. Mat.*, **20**, 6592 (2008).
17. J. Campos-Delgado, J.M. Romo-Herrera, X. Jia, D.A. Cullen, H. Muramatsu, Y.A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D.J. Smith, Y. Okuno, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Endo, H. Terrones, M.S. Dresselhaus, M. Terrones, "Bulk Production of a New Form of sp² Carbon: Crystalline Graphene Nanoribbons", *Nano Lett.*, **8**, 2773 (2008).
18. C. Xu, X. Wang, "GrapheneMetal Particle Nanocomposites", *J. Zhu, J. Phys. Chem. C*, **112**, 19841 (2008).
19. Y. Li, W. Gao, L. Ci, C. Wang, P.M. Ajayan, "Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation", *Carbon*, **48**, 1124 (2010).
20. J.H. Jung, H.J. Park, J. Kim, S.H. Hur, "Highly durable Pt/graphene oxide and Pt/C hybrid catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cell", *J. Power Sources*, **248**, 1156 (2014).
21. Z.Q. Tian, S.P. Jiang, Y.M. Liang, P.K. Shen, "Synthesis

- and Characterization of Platinum Catalysts on Multiwalled Carbon Nanotubes by Intermittent Microwave Irradiation for Fuel Cell Applications”, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5343 (2006).
22. Y. Wang, S. Song, V. Maragou, P.K. Shen, P. Tsiakaras, “High surface area tungsten carbide microspheres as effective Pt catalyst support for oxygen reduction reaction”, *Appl. Catal. B-Environ.*, **89**, 223 (2009).
23. S. Zhang, Y. Shao, G. Yin, Y. Lin, “Self-assembly of Pt nanoparticles on highly graphitized carbon nanotubes as an excellent oxygen-reduction catalyst”, *Appl. Catal. B-Environ.*, **102**, 372 (2011).
24. D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, “Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology” *Appl. Surf. Sci.*, **217**, 181 (2003).
25. V. Pham, T. Cuong, S. Hur, E. Oh, E. Kim, E. Shin, J. Chung, “Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone” *J. Mater. Chem.*, **21**, 3371 (2011).
26. N. Alexeyeva, K. Tammeveski, A. Lopez-Cudero, J. Solla-Gullin, J.M. Feliu, “Electroreduction of oxygen on Pt nanoparticle/carbon nanotube nanocomposites in acid and alkaline solutions”, *Electrochim. Acta*, **55**, 794 (2010).
27. U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, “Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study”, *J. Electroanal. Chem.*, **495**, 134 (2001).
28. N. Alexeyeva, E. Shulga, V. Kisand, I. Kink, K. Tammeveski, “Electroreduction of oxygen on nitrogen-doped carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in acid and alkaline solutions”, *J. Electroanal. Chem.*, **648**, 169 (2010).
29. Y. Garsany, O.A. Baturina, K.E. Swider-Lyons, “Experimental Methods for Quantifying the Activity of Platinum Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction”, *Anal. Chem.*, **82**, 6321 (2010).
30. J. Jang, C. Pak, Y. Kwon, “Ultrasound-assisted polyol synthesis and electrocatalytic characterization of PdxCo alloy and core-shell nanoparticles”, *J. Power Sources*, **201**, 179 (2012).
31. M.H. Seo, S.M. Choi, H.J. Kim, W.B. Kim, “The graphene-supported Pd and Pt catalysts for highly active oxygen reduction reaction in an alkaline condition”, *Electrochem. Commun.*, **13**, 182 (2011).
32. H. Park, T. Jeon, J.H. Jang, S.J. Yoo, K. Choi, N. Jung, Y. Chung, M. Ahn, Y. Cho, K. Lee, Y. Sung, “Enhancement of oxygen reduction reaction on PtAu nanoparticles via CO induced surface Pt enrichment”, *Appl. Catal. B-Environ.*, **129**, 375 (2013).