

탄소 담지체의 결정성에 따른 고분자 전해질형 연료전지의 내구성 평가 연구

오형석^{*} · Raj Kishore Sharma · 함승주 · 이창하 · 김한성^{*,*}

연세대학교 화공생명공학과, ^{*}수소연료전지 특성화 대학원

(2009년 2월 19일 접수: 2009년 2월 24일 채택)

Effect of Graphitized Carbon Supports on Electrochemical Carbon Corrosion in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Hyung-Suk Oh^{*}, Raj Kishore Sharma, Seungjoo Haam, Chang-Ha Lee and Hansung Kim^{*,*}

Dept. of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University 134 Shinchon-Dong, Seodaemun-gu, 120-749
Seoul, Korea

^{*}Specialized Graduate School of Hydrogen & Fuel Cell Yonsei University Seoul, Korea

(Received February 19, 2009 : Acceted February 24, 2009)

초 록

탄소 담지체의 결정도와 형태가 전기화학적 부식특성과 입자뭉침 현상에 미치는 영향을 평가하기 위해서 on-line mass spectrometry와 cyclic voltammogram(CV)법을 사용하였다. 부식실험은 단위 전지형태에서 1.4 V의 정전압 조건으로 30분간 시행되었으며 이 때 발생한 CO₂의 양을 on-line mass spectrometry로 측정하였다. 실험 결과 결정성이 높은 carbon nanofiber (CNF)를 사용한 Pt/CNF 촉매가 결정도가 낮은 담지체를 사용한 상용 Pt/C 촉매보다 CO₂ 발생량이 적어 전기화학 부식에 대한 저항성이 큰 것으로 나타났다. 부식실험 전후의 임피던스와 CV측정에서도 탄소 부식의 영향이 적은 Pt/CNF에서 그 변화가 크지 않은 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 탄소 부식이 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC)의 내구성을 결정하는 중요한 요소임을 보여준다. 하지만 탄소 부식이 영향을 미치지 않는 조건에서 실시한 반복 CV 실험 결과 촉매 입자 이동에 의한 뭉침현상은 Pt/CNF에서 더 큰 것으로 나타났다.

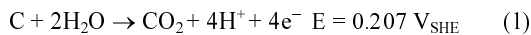
Abstract : The influence of graphitization of carbon support on the electrochemical corrosion of carbon and sintering of Pt particles are investigated by measuring CO₂ emission at a constant potential of 1.4 V for 30 min using on-line mass spectrometry and cyclic voltammogram. In comparison to commercial Pt/C (from Johnson Matthey), highly graphitized carbon nanofiber (CNF) supported Pt catalyst exhibits lower performance degradation and CO₂ emission. As the more carbon corrosion occurred, the more prominent changes were detected in electrochemical characteristics of fuel cell. This indicates that the carbon corrosion affects significantly the fuel cell durability. From the observed results, CNF is considered to be more corrosion resistant material as a catalyst support. However, CNF shows higher aggregation of Pt particles under repeated cyclic voltammetry between 0 and 0.8 V where the carbon corrosion is not initiated.

Keywords: Carbon nanofiber, Durability, Carbon corrosion, Sintering, PEM fuel cell

*E-mail: elchem@yonsei.ac.kr

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 상용화를 위해서 촉매 및 전극의 내구성 향상에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻³⁾ PEMFC에서 일반적으로 사용되는 탄소 담지 백금 촉매는 백금의 용해-재증착에 의한 ostwald ripening process와 입자 이동 (migration)으로 인하여 촉매유효 표면적이 감소하고 그 결과 촉매 성능이 저하되는 것으로 알려져 있다.⁴⁻⁸⁾ 최근에는 이와 더불어 탄소 담지체의 전기화학적 부식이 PEMFC의 장기성능 구현을 위해서 해결해야 할 가장 큰 문제점 중 하나로 인식되고 있다.⁹⁻¹¹⁾ 탄소 부식은 탄소의 기체화 반응으로 열역학적 표준전압은 0.207 V_{SHE}이다. 이는 연료전지의 구동 전압보다 낮기 때문에 높은 산화과전압이 발생하여 열역학적으로 산화하려는 경향이 크다. 하지만 반응 속도가 느리기 때문에 탄소 부식은 일반적인 PEMFC의 운전조건에서는 심각한 문제가 되지 않는다.¹²⁾



하지만 반복되는 on/off cycle에서는 연료극(anode)에 air/hydrogen boundary이 형성되고 공기극 (cathode)의 전압이 1.4 V_{SHE} 이상 증가할 수 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 이러한 조건은 탄소 부식의 반응속도를 증가시켜 탄소부식이 심각한 문제가 될 수 있다.

PEMFC에서 탄소 부식 문제를 개선하기 위해서 부식에 대한 저항성이 큰 카본 담체에 관한 연구가 진행되어 왔다. 문헌에 의하면 vulcan XC-72 보다 결정성 탄소인 MWNTs가 연료전지 촉매의 담체로 사용 되었을 때 내부식성이 강하다고 보고되었다.¹⁶⁾ 지금까지 탄소 부식 연구는 일반적으로 half cell에서 cyclic voltammetry (CV)를 사용하여 전기화학적으로 부식된 탄소의 전하량 증가를 측정함으로써 평가하였다.¹⁷⁾ 부식실험 후 증가된 전하량은 탄소 표면에 생성된 산화물의 양을 의미 하는 것으로 내부식성이 강할수록 표면산화물의 양이 적게 생성된다. 그러나 탄소에 형성된 표면 산화물은 이산화탄소(CO₂)가 형성되기 전 중간 생성물이기 때문에 부식이 더 진행 될 경우 표면 산화물이 이산화탄소로 변환되어 오히려 CV에서 측정되는 전하량이 감소할 수 있다.¹⁸⁾ 또한 백금이 있는 탄소의 경우 탄소의 부식을 가속화 시키기 때문에 CV 측정 방법은 탄소의 전기화학적 부식평가에 적합하지 않다.¹⁹⁾

본 연구에서는 높은 결정성을 갖는 carbon nanofiber (CNF)를 담지체로 사용한 Pt/CNF 촉매를 제조하고 on-line mass spectrometry를 사용하여 부식 실험 동안 발생한 CO₂ 양을 실시간으로 측정함으로써 전기화학적 탄소 부식을 정량평가 하였다.²⁰⁾ 그리고 결정성이 낮은 탄소를 담지체로 사용한 상용 Pt/C 촉매와 비교하여 결정성

탄소 담지체의 탄소 부식에 대한 영향을 평가하였다. 탄소 부식과 더불어 탄소 지지체 종류에 따른 입자 뭉침 현상을 비교하였다. 이러한 결과를 바탕으로 PEMFC용 촉매 담지체 선택에 대한 기준을 제시하려고 한다.

2. 실험방법

고결정성 탄소 담지체인 herring-bone type의 CNF를 사용하여 상기 연구된 modified polyol 방법 [21]으로 Pt/CNF 촉매를 제조하였다. 결정성이 탄소부식에 미치는 영향을 비교하기 위해서 Johnson Matthey 사의 40 wt% Pt/C를 선택하였다. 부식 평가는 membrane electrode assembly (MEA)를 제조하고 단위전지 성능측정장치에서 실시하였다. 촉매를 Isopropanol, 5wt% Nafion 용액과 섞어 슬러리를 제조하고 nafion 212 전해질막에 Pt loading양이 0.4 mg/cm²가 되도록 스프레이 하였다. 제조된 MEA는 셀에 체결한 뒤 부식테스트 전후로 각각 주어진 조건에서 단위전지 성능곡선, CV 그리고 임피던스를 측정하였다. 단위전지 성능은 anode에 수소 150 ccm, cathode에 산소 150 ccm를 흘려주고 상압, 셀 온도 75에서 측정하였다. 단위전지의 성능을 측정한 후 임피던스 실험을 시행하였다. 그 후 CV 실험을 하기 전에 약 30분 동안 질소 기체를 흘려주었다. 질소 처리가 끝난 뒤 50 mV/s의 주사 속도로 0.05~1.2 V_{SHE} 범위에서 CV를 측정 하고 부식 평가를 위해 가습과 셀 온도를 90로 변경하였다. 그 후 mass spectrometer를 cathode에 연결 하고 기체 유량을 각각 anode 20ccm (수소), cathode 30 ccm (질소)으로 고정시키고 1.4 V의 constant potential을 cathode에 30분 동안 인가하여 탄소가 부식할 수 있는 환경을 부여하였다. 부식 평가 중 시간에 따른 이산화탄소 발생량은 mass spectrometry를 통해 실시간 측정하였다.

Pt/C촉매의 입자 뭉침현상 half Cell상에서 CV를 통해 진행하였다. 4 cm²의 금판에 백금양이 0.8 mg/cm²가 되도록 촉매를 도포하였다. 준비된 전극을 0.5 M 황산 전해질 조건에서 50 mV/s 주사속도로 0~0.8 (V) SHE 범위 사이에서 4000회 반복 실시 하였다. Voltage cycling 중 특정 구간 마다 촉매의 활성표면적을 측정 하기 위해 5 mV/s로 0~1.2 V_{SHE} 범위에서 CV를 측정하였다. CV 실험 이후 Pt/C 촉매를 회수하여 XRD 분석을 통해 입자 크기성장 정도를 분석하였으며 황산 전해질 수용액의 ICP 분석을 통해 해리된 백금의 양을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

결정성 CNF 탄소 담지체를 이용한 Pt/CNF 와 상용 Pt/C 촉매의 형상 및 백금 입자 크기 분포를 확인하기

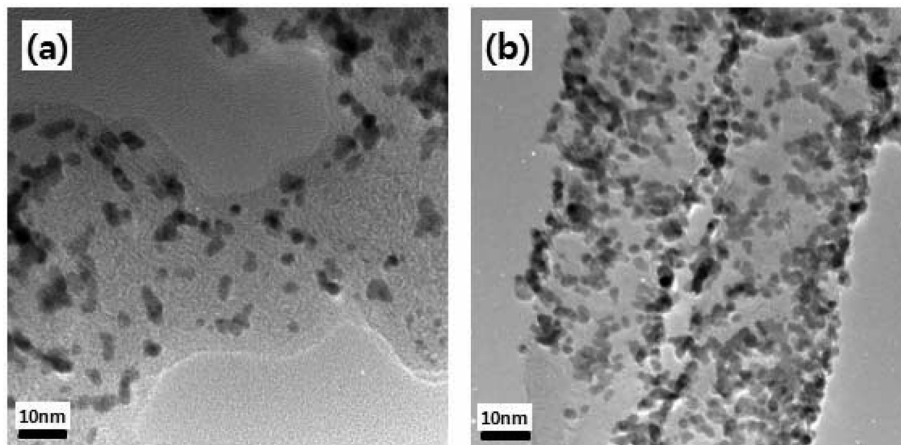


Fig. 1. HR-TEM images of Pt particles on different carbon types : (a) commercial Pt/C, (b) Pt on Herring-Bone type carbon nanofiber (CNF).

위해서 HR-TEM을 실시하였고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. HR-TEM을 통해 확인된 백금 입자 크기는 modified polyol process로 제조된 Pt/CNF가 2.7 nm로 상용 Pt/C의 3.6 nm 보다 작은 것으로 나타났다. Fig 1. (b)의 Pt/CNF 이미지에 의하면 탄소 담지체가 흑연층으로 결정성을 가지는 것을 볼 수 있으며 흑연층의 방향이 선형 탄소의 표면과 일정한 각도로 사선을 이루고 있어 herring-bone type임을 확인할 수 있다. 촉매 담지체로 사용된 탄소의 결정성 정도를 비교하기 위해서 XRD pattern을 측정 하여 Fig. 2에 나타냈다. XRD 분석 결과 CNF를 담체로 사용한 Pt/CNF 촉매에서만 $2\theta=26^\circ$ 영역에서 PEAK를 확인 할 수 있다. $2\theta=26^\circ$ 영역의 peak는 (002) graphene planes peak로 결정성을 띠는 탄소에서 확인 되며 CNF가 결정성을 가지고 있음을 확인 시켜준

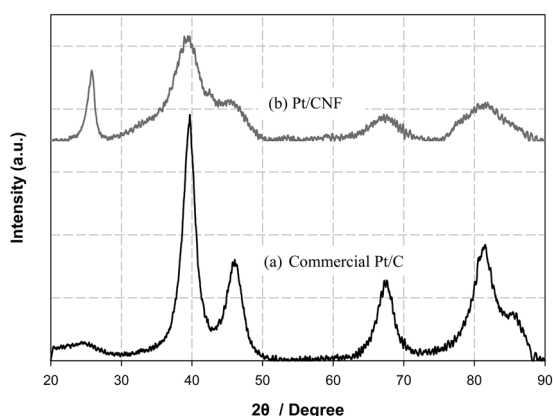


Fig. 2. XRD patterns of Pt particles on different Carbon types : (a) commercial Pt/C, (b) Pt/CNF.

다.²²⁾ $2\theta=67^\circ$ 영역의 Pt(220) peak를 scherrer formular에 적용시켜 백금 입자 크기를 계산하였다.²³⁾ XRD를 통해 계산된 백금 입자 크기는 Pt/CNF가 2.3 nm, 상용Pt/C가 3.4 nm로 HR-TEM 이미지에서 측정된 백금 입자 크기와 같은 경향성을 보였다.

두 촉매의 백금 담지율과 촉매의 활성 면적을 측정 하기 위해 ICP와 CV 실험을 진행 하였다. ICP분석을 통한 백금 담지량은 상용 Pt/C의 경우 40 wt%, Pt/CNF의 경우 24 wt%로 40 wt%의 이론 값을 기준으로 60%의 수율을 보였다. CV 실험을 통해 측정된 유효촉매면적은 상용 Pt/C 촉매의 경우 $39.5 \text{ m}^2/\text{g}$, Pt/CNF의 경우 $46.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 측정 되었다. 이는 XRD와 HR-TEM image 분석을 통해 확인할 수 있듯이 CNF에 담지 된 백금의 입자 크기가 작기 때문에 단위질량당 촉매의 활성 면적이 크게 측정 된 것이다.

연료전지 탄소 담지체의 전기화학적 부식 메커니즘은 반응식 (1)과 같이 최종 생성물로 CO_2 가 발생하기 때문에 CO_2 를 직접 정량 측정 함으로써 탄소의 부식 정도를 평가 할 수 있다. Fig. 3은 촉매의 부식평가 중 발생한 이산화탄소의 양을 on-line mass spec-trometer를 사용하여 정량 평가한 그래프이다. 탄소 담지체의 결정성이 낮은 상용 Pt/C 촉매의 경우 이산화탄소의 농도가 초기 634 ppm까지 증가하였으며 시간이 지나면서 그 양이 서서히 감소한 후 부식 실험이 종료된 30분 이후에 0 ppm으로 수렴하였다. 반면 결정성 탄소를 담지체로 사용한 Pt/CNF의 경우 이산화탄소 발생 양이 최대 76 ppm 미만으로 상용촉매와 비교하여 크게 감소한 것을 확인 할 수 있다. 이 결과를 통해 상대적으로 결정성이 높은 탄소인 CNF가 전기화학적 부식에 대한 저항이 큰 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 4는 부식 평가 전후의 단위전지 성능을 나타낸 결과

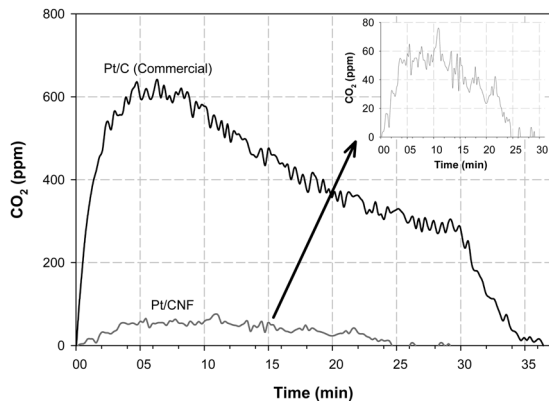


Fig. 3. Comparison of CO_2 mass-spectra profiles for MEAs with commercial Pt/C and Pt/CNF at 1.4 V for 30 min.

이다. 부식의 정도는 부식 평가 전후 셀전압 0.6 V에서의 전류밀도 감소율을 통해 평가 하였다. 상용 Pt/C 촉매의 경우 91.3%의 성능 감소를 보인 반면 이산화탄소 발생량이 적었던 Pt/CNF의 경우 17%의 성능 감소를 보였다. 따라서 탄소 부식이 연료전지의 내구성을 결정하는 중요한 인자임을 알 수 있으며 전기화학적 부식 저항이 큰 결정성 탄소인 CNF를 사용하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있다.

그 다음으로 부식 평가 전후 백금 담지 촉매의 활성 표면적(S_{Pt}) 변화를 측정 하기 위해 단위전지상에서 CV를 실시하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 부식 평가 후 상용촉매의 경우 전기이중층 영역의 전하량이 증가한 반면 촉매의 활성표면적은 65.7% 감소 하였다. 이는 탄소의 부식으로 인하여 탄소의 표면적이 증가하였고 백금 입자가 상대적으로 안정한 지역으로 이동함으로써 입자의 뭉침현상이 발생하였기 때문이다. 결정성 탄소인 CNF를 담체로 사용한 경우 전기이중층 영역이 크게 변하지 않았으며 촉매의 활성 면적 또한 8.3% 감소한 것으로 나타나 상대적으로 탄소 부식으로 인한 입자뭉침현상이 적은 것을 알 수 있다.

탄소 부식에 의한 단위 전지의 저항 변화를 측정 하기 위해 임피던스를 실시하여 Fig. 6에 나타냈다. 임피던스 측정은 셀전압 0.8 V에서 진동수를 0.1~1 kHz 로 변환시키면서 진행 하였다. 상용 Pt/C의 경우 charge transfer 저항이 130.3% 증가한 반면 Pt/CNF의 경우 7.8%에 그쳤다. 그리고 높은 진동수에서 측정되는 막저항에서는 Pt/CNF의 경우 변화가 없었지만 상용 Pt/C의 경우 17.2% 증가하였다. 부식 평가 전후 mass spectrometry를 통한 수소의 막 투과량은 변화가 없었기 때문에 막저항의 증가는 막 자체의 손상에 의한 성능 감소라기 보다는 탄소의 부식에

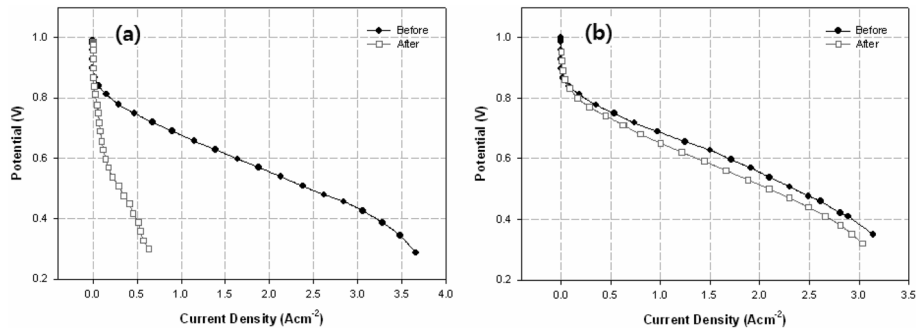


Fig. 4. Comparison of the MEA performances before and after the corrosion test for (a) commercial Pt/C (b) Pt/CNF.

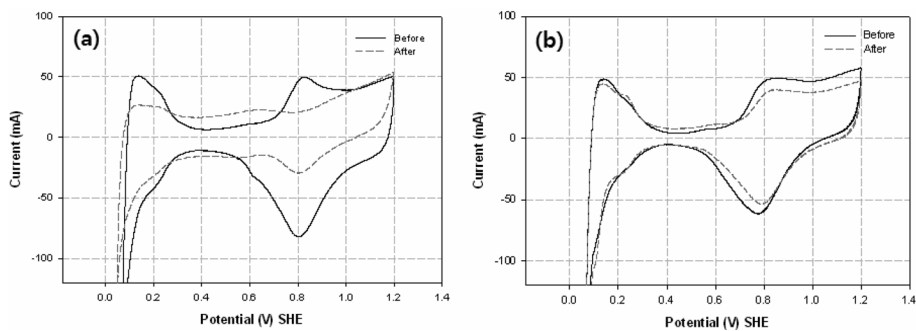


Fig. 5. Cyclic voltammograms of the MEAs before and after the corrosion test at scan rate of 50 mV/s : (a) commercial Pt/C, (b) Pt/CNF.

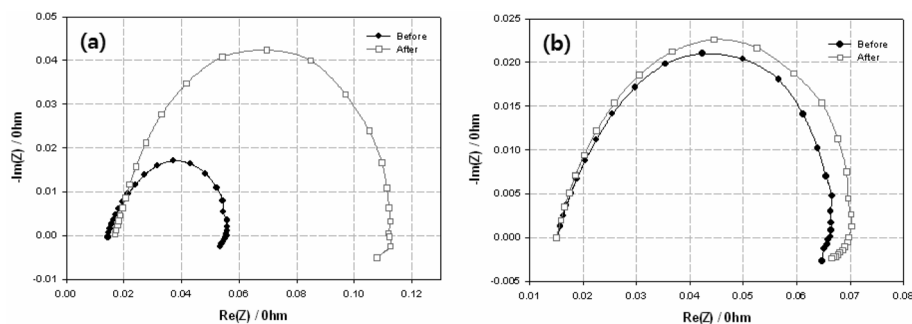


Fig. 6. Nyquist plots of MEAs based on different types of carbon supports at 0.8 V before and after the corrosion test : (a) commercial Pt/C, (b) Pt/CNF.

Table 1. Summary of carbon corrosion test

condition	MEA performance at 0.6 V (A/cm ²)		Active surface area (m ² /g)		Membrane resistance		Charge transfer resistance		CO ₂ (total/peak) (mL/ppm) 30min @1.4 V
	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	
Commercial Pt/C	1.64	0.14	28.6	9.8	0.0145	0.017	0.0413	0.0951	1806/634
	-91.3%		-65.7%		+17.2%		+130.3%		
Pt/CNF	1.71	1.42	32.5	29.8	0.015	0.015	0.051	0.055	132 / 76
	-17.0 %		-8.3 %		0 %		+7.8 %		

의한 접촉 저항 증가 때문으로 판단 된다. 위의 부식 실험 결과는 Table 1에 요약하여 나타내었다.

탄소 부식측면에서 결정성이 높은 CNF를 담체로 선택하는 것이 내구성을 향상시키는 방안이 될 수 있음을 보였다. 하지만 CNF의 경우 Fig. 5에서 전기이중층을 통해 간접적으로 알 수 있듯이 표면적이 상대적으로 적고 표면의 거칠기 정도가 낮다. 이는 촉매 입자의 이동을 용이하게 하여 뭉침현상에 취약할 수 있는 가능성이 있다. 백금 입자의 뭉침을 평가하기 위해 상온 조건의 half Cell에서 CV를 4000 cycle 진행 하였다. 탄소의 전기화학적 부식은 일반적인 조건에서 0.9 V_{SHE} 이상에서 관찰되기 시작하기 때문에²⁵⁾ 탄소부식에 의한 입자 뭉침현상을 배제하기 위해서 CV 주사구간을 0~0.8 V_{SHE}로 한정하여 진행하였다. Fig. 7은 CV 실험을 통한 촉매의 활성 면적 감소율을 나타낸 것이다. 상용 Pt/C 촉매의 활성 면적은 13.6% 감소에 그쳤으나 CNF를 담체로 사용한 촉매의 경우 26.4% 감소 하였다. 0.9V 미만의 상온에서 CV 실험을 시행하였기 때문에 촉매의 활성 면적 감소는 백금 입자의 용해-재흡착(dissolution-redeposition)과 입자 이동에 의한 크기 성장에 의해 감소 되었다고 판단 할 수 있다. 입자 크기 변화를 확인 하기 위해 CV 실험 전후 백금 담지 촉매에 대한 XRD 분석을 실시하여 백금 입자의 크기 변화를 측정하였다. 상용 Pt/C의 경우 3.4 nm에서 4.7 nm로 1.4배 증가 하였으며 CNF를 담체로 사용한 경우 2.4 nm에서 4.9 nm로 2.1배 증가

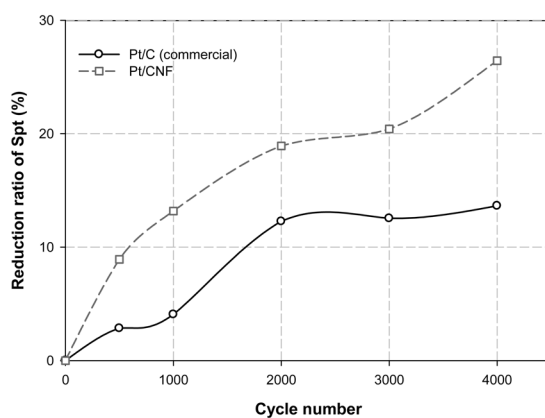


Fig. 7. Comparison of Pt active surface area loss for the commercial Pt/C and Pt/CNF at different cycle numbers during CV test.

하였다. 전해질에 녹아 있는 백금의 양을 측정 하기 위해 CV 실험 후 전해질에 녹아있는 백금의 ICP 분석을 진행 하였다. 그 결과 상용 Pt/C의 경우 도포된 백금 양의 8.8%가 전해질에 녹아 있었으며 CNF의 경우 10.6%가 녹아 있었다. 위 결과를 통해 전기화학적 탄소 부식에 대한 높은 저항성을 보여준 CNF는 표면의 구조적 특성으로 인하여 입자 뭉침현상이 용이한 것으로 판단된다.

4. 결 론

고결정성 탄소인 CNF를 담지체로 사용하고 modified polyol process방법을 이용해 Pt/CNF를 제조하였다. 제조된 Pt/CNF의 전기화학적 탄소 부식을 평가하기 위해서 정전압 1.4 V를 30분 동안 인가하면서 발생하는 CO₂를 on-line mass spectrometry로 측정하였다. 그 결과 Pt/CNF는 CO₂발생량이 30 μ L로 결정성이 낮은 탄소 담지체를 사용한 상용 Pt/C에서 측정된 410 μ L 보다 적었다. 임피던스와 CV 실험에서도 Pt/CNF의 촉매 활성 면적 감소와 저항 증가가 적게 나타나 탄소 부식에 의한 영향이 적음을 알 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 고결정성 탄소를 담지체로 사용하는 것이 전기화학적 탄소 부식에 의한 내구성 저하를 줄일 수 있는 방안을 알 수 있었다. 하지만 CNF는 촉매 입자의 용해-재증착과 migration에 의한 입자 뭉침이 더 용이한 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 Korea Research Foundation Grant (KRF-2005-005-J01401)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, and F. Garzon, 'Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation' Chem. Rev. **107**, 3904 (2007).
2. H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, and F. T. Wagner, 'Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs' Appl. Catal. B, **56**, 9 (2005).
3. C. H. Paik, T. D. Jarvi, and W. E. O'grady, 'Extent of PEMFC Cathode Surface Oxidation by Oxygen and Water Measured by CV' Electrochem. Solid-State Lett. **7**, A82 (2004).
4. P. J. Ferreira, G. J. La O, Y. S. Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H. A. Gasteiger, 'Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells' J. Electrochem. Soc. **152**, A2256 (2005).
5. X. Wang, R. Kumar, and D. J. Myers, 'Effect of Voltage on Platinum Dissolution' Electrochem. Solid-State Lett. **9**, A255 (2006).
6. M. Pourbaix, 'Atlas Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions', 379, National Association of Corrosion Engineers, New York (1974).
7. E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, and M. Chatenet, 'Membrane and Active Layer Degradation upon PEMFC Steady-State Operation' J. Electrochem. Soc. **154**, B1106 (2007).
8. A. V. Virkar and Y. Zhou, 'Mechanism of Catalyst Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells' J. Electrochem. Soc. **154**, B540 (2007).
9. C. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry, and T. D. Jarvi, 'A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells' Electrochem. Solid-State Lett. **8**, A273 (2005).
10. S. D. Knights and K. M. Colbow, J. St-Pierre, D. P. Wilkinson, 'Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC' J. Power Sources, **127**, 127 (2004).
11. K. H. Kangasniemi, D. A. Condit, and T. D. Jarvi, 'Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions' J. Electrochem. Soc. **151**, E125 (2004).
12. Y. Shao, G. Yin, and Y. Gao, 'Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell' J. Power Sources, **171**, 558 (2007).
13. T. W. Patterson and R. M. Darling, 'Damage to the Cathode Catalyst of a PEM Fuel Cell Caused by Localized Fuel Starvation' Electrochem. Solid-State Lett. **9**, A183 (2006).
14. C. Reiser, 'Procedure for starting up a fuel cell system using a fuel purge', US2002/0076582 A1, June 20, (2002).
15. H. Tang, Z. Qi, M. Ramani, and J. F. Elter, 'PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode' J. Power Sources, **158**, 1306 (2006).
16. Y. Siyu, H. Miho, and H. Ping, 'PEM Fuel Cell Catalysts: The Importance of Catalyst Support' ECS Transactions, **16**, 2101 (2008).
17. L. Li and Y. Xing, 'Electrochemical Durability of Carbon Nanotubes in Nanocatalyzed and Catalyzed Oxidations' J. Electrochem. Soc. **153**, A1823 (2006).
18. L. Li and Y. Xing, 'Electrochemical durability of carbon nanotubes at 80°C' J. Power Sources, **178**, 75 (2008).
19. D. A. Stevens and J. R. Dahn, 'Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells' Carbon, **43**, 179 (2005).
20. H. S. Oh, J. G. Oh, S. J. Haam, K. Arunabha, B. W. Roh, I. C. Hwang, and H. S. Kim, 'On-line mass spectrometry study of carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells' Electrochem. Commun. **10**, 1048 (2008).
21. H. S. Oh, J. G. Oh and H. S. Kim, 'Modification of polyol process for synthesis of highly platinum loaded platinum-carbon catalysts for fuel cells' J. Power Sources **183**, 600 (2008).
22. T. H. Hyeon, S. J. Han, Y. E. Sung, K. W. Park and Y. W. Kim, 'High-Performance Direct Methanol Fuel Cell Electrodes using Solid-Phase-Synthesized Carbon Nanocoils' Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 4352 (2003).
23. K. Kinoshita, Carbon, Electrochemical and Physicochemical Properties, Wiley, New York, (1998).
24. L. M. Roen, C. H. Pail, and T. D. Jarvi, 'Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes' Electrochem. Solid-State Lett. **7**, A19 (2004).
25. J. Willsau and J. Heitbaum, 'The influence of Pt-activation on the corrosion of carbon in gas diffusion electrodes-A dems study' J. Electroanal. Chem. **161**, 93 (1984).