

결정성 탄소의 산처리가 고분자연료전지의 성능과 내구성에 미치는 영향 평가

오형석 · 한학수 · 김한성*

연세대학교 화공생명공학과

(2009년 5월 13일 접수 : 2009년 5월 25일)

Effect of Acid Treatment of Graphitized Carbon on Carbon Corrosion in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Hyung-Suk Oh, Haksoo Han, and Hansung Kim*

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

(Received May 13, 2009, Accepted May 25, 2009)

초 록

carbon nanofiber (CNF)의 표면을 질산과 황산을 사용하여 산화시킨 후 백금 촉매를 modified polyol method로 담지시켰다. 산처리 시간이 길어질수록 탄소 표면에 산소 작용기의 양이 증가했으며 그 결과 백금 담지량이 증가하고 분산도가 향상되었다. CNF의 산처리 시간이 전기화학적 부식특성에 미치는 영향을 평가하기 위해서 단위전지형태에서 1.4 V의 정전압 조건을 30분간 인가하였으며 이 때 발생한 CO₂의 양을 on-line mass spectrometry로 측정하였다. 실험 결과 산처리한 CNF를 사용한 Pt/CNF 촉매가 산처리 하지 않은 CNF를 담체로 사용한 경우보다 CO₂ 발생량이 많았으며 산처리 시간이 증가할수록 CO₂ 발생량이 증가하였다. 부식실험 이후 성능감소의 폭은 카본부식이 증가할수록 증가하였다. 이는 CNF에 대한 산처리가 촉매 담지에는 유리할 수 있으나 전기화학적 카본 부식을 가속화 시키는 결과를 초래하여 결과적으로 연료전지 내구성을 저하시키는 요인이 될 수 있는 것으로 사료된다.

Abstract: Pt catalyst was adsorbed on Carbon nanofiber (CNF) by modified polyol method after acid treatment of the carbon support with HNO₃ and H₂SO₄. As the time for acid treatment increases, more oxygen functional groups on carbon surface were produced which improve the loading amount and dispersion of Pt catalyst on carbon supports. In order to inspect the effect of CNF acid treatment time on electrochemical corrosion, constant potential of 1.4 V was applied to a single cell for 30 min and the amount of CO₂ emitted was monitored with on-line mass spectrometry. According to the results of our experiment, more CO₂ was produced with Pt/oxidized-CNF catalyst in compared to that with unoxidized-CNF. Increasing acid treatment time also induces the more CO₂ emission. Besides, performance degradation after corrosion test expanded with severer carbon corrosion. From the observed results, it can be concluded that the acid treatment of CNF is beneficial to catalyst loading, but it also is a significant factor declining the fuel cell durability by accelerating electrochemical oxidation of carbon support.

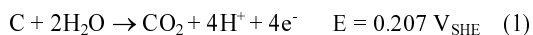
Keywords : Carbon nanofiber, Chemical oxidation, Durability, Carbon corrosion, PEM fuel cell

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

1. 서 론

결정성 탄소인 Carbon nanotube(CNT), Carbon nanofiber(CNF)는 뛰어난 전기적,¹⁾ 물리적²⁾ 성질 때문에 촉매 담체로 사용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.³⁻⁵⁾ 특히 연료전지 촉매 담체에 적용 될 경우 백금 촉매의 활용도를 높여주고 백금과 담체간의 결합력을 증가 시켜 성능이 향상된다는 연구 결과가 보고되고 있다.⁶⁻⁹⁾ 또한 탄소 담체의 전기화학적 부식이 연료 전지의 성능 저하의 주요 원인 중 하나로 알려지면서 부식 저항성에 강한 CNT와 CNF를 촉매 담체로 사용하는 연구가 진행 되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 그러나 CNT와 CNF표면의 발수성 때문에 극성 용매에서 묻치는 경향성을 가져 고비용, 고분산의 백금 담지 촉매 제조에 어려움이 있다.¹³⁾ 이런 문제점을 개선하기 위해 탄소 표면을 산화시켜 작용기를 붙이는 방법이 사용되고 있으며 플라즈마와 공기, 강산을 사용하는 방법이 활용되고 있다. 그러나 플라즈마와 공기를 사용한 방법은 CNT와 CNF의 표면 구조를 파괴할 정도의 강한 산화 반응으로 촉매 담체에 적용시키기 적합하지 않기 때문에 대신 산처리 방법이 널리 사용되고 있다[14,15].

산처리 방법에 사용되는 강산은 질산, 황산 혹은 질산과 황산 혼합용액이 사용되며 탄소 표면에 카르복실기(-COOH), 히드록시기(-OH), 카보닐기(>C=O)와 같이 산소를 포함한 작용기를 형성시키는 역할을 한다.¹⁶⁾ 탄소 표면에 형성된 작용기는 친수성을 증가시켜 극성 용매에서 용해도를 증가 시킨다.¹⁷⁾ 또한 탄소 표면에 생성된 작용기는 백금 이온들의 교착 지점을 제공함으로써 고비용, 고분산의 백금 담지 촉매를 얻을 수 있다.¹⁸⁻²⁰⁾ 이런 장점으로 CNT와 CNF를 촉매 담체로 사용 할 경우 금속 입자를 담지 하기 전 산처리 과정이 이루어 진다. 하지만 이러한 산처리 과정은 입자 담지에 효과적일 수 있으나 오히려 카본 부식에 대한 내구성을 저하시킬 가능성이 크다. 본연구실의 기존 연구에 따르면 연료전지 촉매의 탄소 부식은 기습 양에 영향을 받으며 기습 양이 증가 할수록 탄소 담체 부식이 더 활발하게 진행된다.²¹⁾ 탄소 부식 메커니즘 (1)에서 볼 수 있듯이 탄소를 부식 시켜 이산화탄소를 생산해 내는 산소는 물에서 공급된다. 따라서 탄소 담체가 물과 접촉하는 발수성의 정도는 탄소의 전기화학적 부식과 밀접한 관계가 있으며 발수성이 높은 CNT와 CNF의 산처리 과정 또한 탄소 부식에 영향을 미칠 수 있다.



본 연구에서는 높은 결정성을 갖는 carbon nanofiber (CNF)를 산처리 시간을 달리하여 표면의 산소 작용기의 양을 조절하였고 이를 이용한 Pt/CNF 촉매를 제조하였다. 그리고 on-line mass spectrometry를 사용하여 전기화

학적 부식 실험 동안 발생한 CO₂ 양을 실시간으로 측정함으로써 전기화학적 탄소 부식을 정량평가 하였다.²²⁾ 이러한 결과를 바탕으로 PEMFC용 촉매 담체로 결정성 탄소인 CNF의 산처리가 내구성에 미치는 영향을 확인하려 한다.

2. 실험방법

고결정성 탄소 담체인 herring-bone type의 CNF가 황산과 질산 혼합 용액 80°C 에서 교반 시간(0, 1, 3, 4, 8, 16 시간)을 달리하여 산처리 되었다. 산처리 된 CNF를 담체로 사용하여 상기 연구된 modified polyol 방법으로 Pt/CNF 촉매를 제조하였다.²³⁾ 결정성 탄소인 CNF의 산처리 시간이 탄소부식에 미치는 영향을 비교하기 위해서 membrane electrode assembly (MEA)를 제조하여 부식 평가하였다. Johnson Matthey 사의 40 wt% Pt/C를 연료전극 촉매로 선택하고 산처리된 CNF를 담체로 사용한 백금 담지 촉매를 환원전극 촉매로 사용하였으며 촉매를 Isopropanol, 5 wt% Nafion 용액과 섞어 슬러리를 제조하고 nafion 212 전해질막에 Pt loading양이 0.4 mg/cm²가 되도록 스프레이 하였다. 제조된 5 cm² MEA는 셀에 체결한 뒤 부식테스트 전후로 각각 주어진 조건에서 단위전지 성능곡선, cyclic voltammetry (CV) 그리고 임피던스를 측정하였다. 단위전지 성능은 산화전극에 수소 150 ml/min, 환원전극에 산소 150 ml/min을 흘려주고 상압, 셀 온도 75°C 에서 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/s 의 주사 속도로 0.05~1.2 V_{SHE} 범위에서 CV를 측정 하고 부식 평가를 위해 기습과 셀 온도를 90°C 로 변경하였다. 그 후 mass spectrometer를 cathode에 연결 하고 기체 유량을 각각 산화전극 20 ml/min (수소), 환원전극 30 ml/min (질소)으로 고정시키고 1.4 V의 constant potential을 환원전극에 30 분 동안 인가하여 탄소가 부식할 수 있는 환경을 부여하였다. 부식 평가 중 시간에 따른 이산화탄소 발생량은 mass spectrometry를 통해 실시간 측정하였다. 부식 평가 후 CV, 단위 전지 성능 곡선과 임피던스를 측정하여 부식 전과 비교 하였다. 산처리 시간에 따른 CNF의 표면 산화 정도를 평가 하기 위해 CNF만의 CV를 0.5 M H₂SO₄ 전해질, 주사 속도 5 mV/s, 주사 구간 0~1.0 V_{SHE} 조건에서 실시 하였다. 탄소의 표면을 분석하기 위해 XPS 분석 법을 사용하였다. 분석 조건은 100 W (15 kV, 10 mA), AlK α (1486.6 eV), <10⁻¹⁰ mbar 이며 결합 에너지(BE)는 C 1s 피크를 284.6 eV 로 하여 보정 하였다. CNF에 담지 된 백금 촉매의 분산도를 확인 하기 위해 고해상도 전자 현미경인 JEM-3010 (JEOL) 기종을 사용하였다.

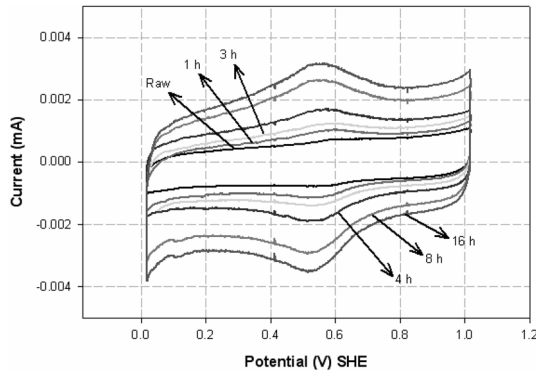


Fig. 1. Cyclic voltammograms of the CNFs with different acid treatment time. Voltage scan rate = 5 mV/s, treatment time = 0, 1, 3, 4, 8, 16 hours.

백금의 입자 크기를 측정 하기 위해 XRD 분석을 하였으며 측정 범위 20-90°, 2°/min의 조건에서 실시 하였다.

3. 결과 및 고찰

결정성 CNF 탄소의 산처리 시간에 따른 표면 산화물 생성을 확인하기 위해 CNF의 CV를 실시하여 그 결과를 Fig. 1 에 나타내었다. CNF의 산처리 시간은 0, 1, 3, 4, 8, 16 으로 달리하였으며 CV의 주사 속도는 5 mV/s 조건에서 실시 하였다. CV 그래프의 0.6 V 영역에서 나타나는 전류 피크는 탄소 표면에 형성된 산화물에 의해 나타나며 이 부분을 Hydroquinone-quinone (HQ-Q) 영역이라 한다.^{24,25)} HQ-Q 영역의 전류 피크는 아래 메커니즘에 의해 나타난다.²⁶⁾



HQ-Q 영역의 전류 피크가 증가 하는 것은 탄소 표면 산화물의 양이 증가 했기 때문이며 산처리 시간이 증가

할수록 HQ-Q 영역의 전류 피크가 증가하는 것을 통해 표면 산화물의 양이 증가 하였다는 것을 확인 할 수 있다.²⁷⁾ XPS 분석은 탄소 표면의 산소와 탄소의 비율을 측정 할 수 있어 폭넓게 활용되고 있는 분석 방법이다. 본 연구에서는 산처리 시간에 따른 CNF의 표면 산화물을 정량 평가 하기 위해 XPS 분석을 진행 하였으며 결과 값을 Table 1에 나타내었다. 16시간 산처리한 CNF는 산처리 하지 않은 CNF에 비해 산소 비율이 4배 증가 하였다. 이 결과를 통해 산처리 시간이 증가 할 수록 탄소의 산소 비율이 증가 하였으며 탄소 표면의 산소작용기 농도의 증가로 탄소표면의 친수성이 증가하게 된다.²⁸⁾

산처리된 CNF를 담체로 사용하여 modified polyol process를 통해 백금을 담지 하였다. 제조된 Pt/CNF의 백금 입자 크기 및 분산도를 확인하기 위해 HR-TEM 이미지를 촬영 하였으며 Fig. 2 에 나타내었다. HR-TEM을 통해 확인된 백금 입자 크기는 산처리 시간에 관계 없이 2.5 nm로 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 polyol process과정에서 생성 되는 glycolate anion이 stabilizer 역할을 해 주기 때문으로 판단 된다.²⁹⁾ 그러나 백금이 담체에 고르게 담지 되어 있는 정도를 나타내는 분산도의 경우 산처리 시간이 증가 할수록 좋아지는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 결과는 산처리 시간이 증가 할수록 카르복실기 (-COOH), 히드록시기(-OH), 카보닐기(>C=O)와 같은 표면 산화물의 양이 증가하고 이런 표면 산화물들이 백금의 교착지점 역할을 했기 때문으로 판단 된다.

Pt/CNF의 백금 입자 크기를 좀더 정확히 측정 하기 위해 XRD 분석을 하였으며 이를 Fig. 3 에 나타내었다. XRD pattern의 $2\theta = 67^\circ$ 영역의 Pt(220) peak를 scherrer formular에 적용시켜 백금 입자 크기를 계산하였다.³⁰⁾ XRD를 통해 계산된 백금 입자 크기는 산처리 하지 않은 raw Pt/CNF가 2.0 nm, 산처리한 Pt/CNF 모두 1.8 nm로 HR-TEM 이미지에서 확인된 것과 같이 백금 입자 크기는 비슷한 것을 확인 할 수 있었다. Pt/CNF 촉매의 백금 담지율과 촉매의 활성 면적을 측정 하기 위해 ICP와 CV 실험을 진행 하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. ICP분석을 통한 백금 담지량은 Raw Pt/CNF의 경우 23.9 wt%, 16시간 산처리한 Pt/CNF의 경우 34.9 wt%로 산처리시간에 따라 백금비율이 증가하였으며 40 wt%의 목표값을 기준으로 각각 60%에서 87%로 수율이 증가 하였다. CV실험을 통해 측정된 백금 촉매의 유효 활성 면적은 산처리 조건에 관계 없이 약 50 m²/g Pt로 비슷하게 측정 되었다. 이는 XRD와 HR-TEM image 분석을 통해 확인할 수 있듯이 CNF에 담지 된 백금의 입자 크기가 비슷하기 때문에 백금의 단위질량당 활성 면적이 유사하게 측정되었다.

산처리 시간을 달리한 CNF를 담체로 사용한 Pt/CNF를 공기 조건에서 성능 평가하였고 그 결과를 Fig. 4 에 나

Table 1. Evaluation of oxygen and carbon content in the surface of CNFs as a function of acid treatment time using XPS

Sample	O composition (%)	C composition (%)
Raw CNF	1.65	98.35
1h acid treated CNF	3.55	96.45
3h acid treated CNF	4.62	95.38
4h acid treated CNF	4.94	95.06
8h acid treated CNF	6.12	93.88
16h acid treated CNF	7.04	92.96

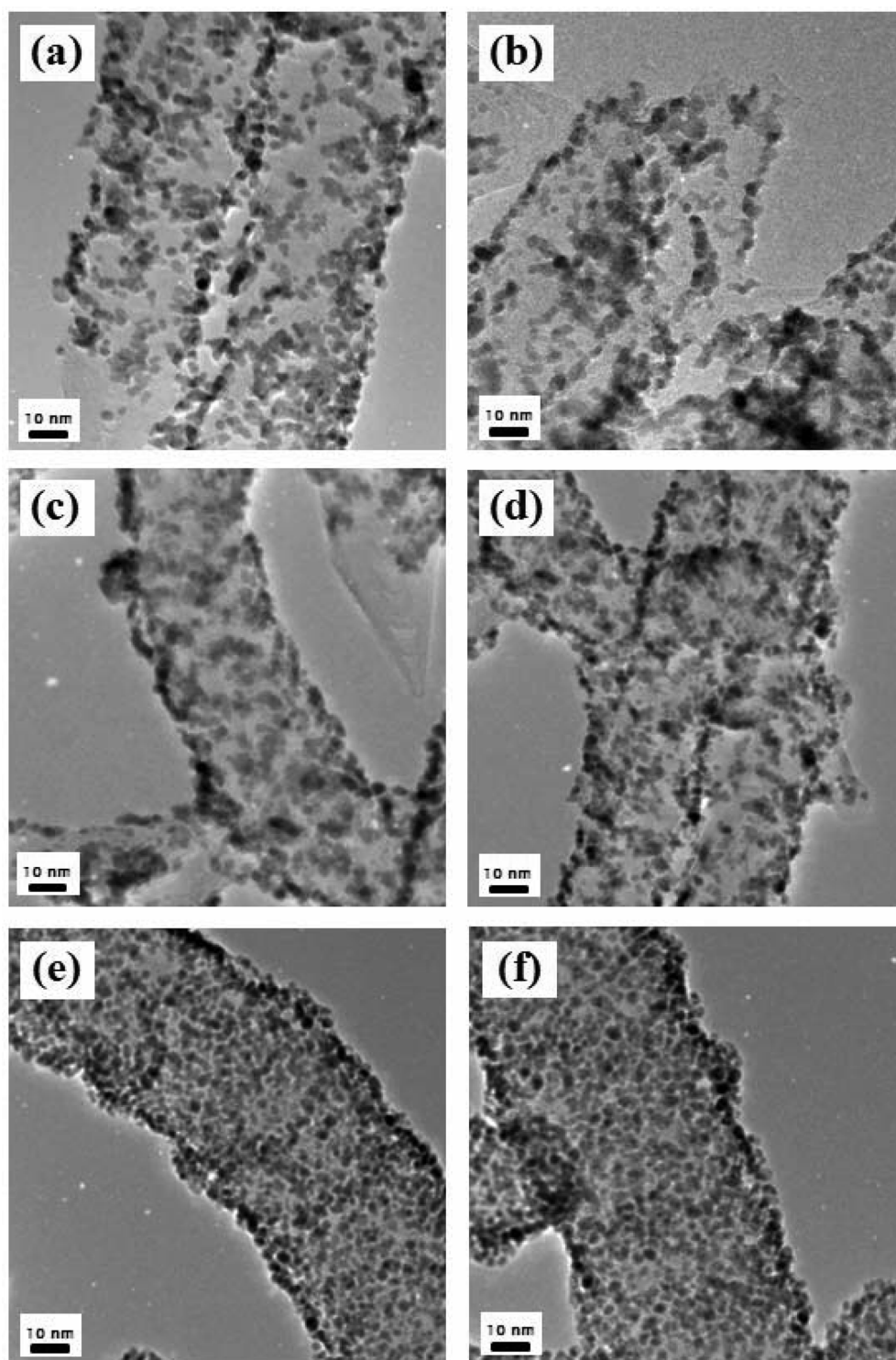


Fig. 2. HR-TEM images of Pt particles on the CNFs with different acid treatment time : (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 3 h, (d) 4 h, (e) 8 h, (f) 16 h.

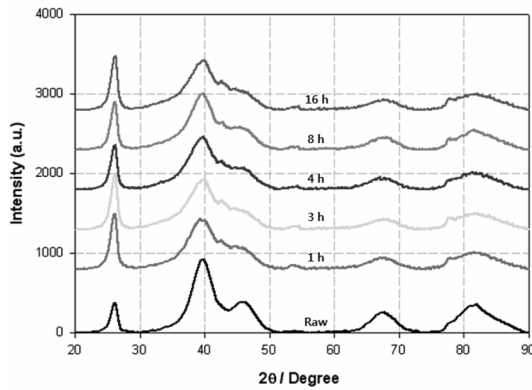


Fig. 3. XRD patterns of Pt particles on the CNFs with different acid treatment time.

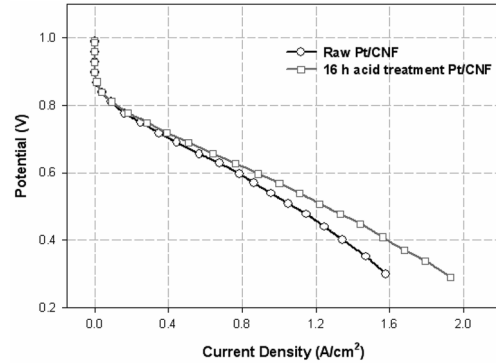


Fig. 4. Polarization curves of MEA using H_2 /air at 1 atm with respect to the acid treatment time on CNFs : (a) Raw Pt/CNF, (b) 16 h acid treatment Pt/CNF

Table 2. Properties of Pt/CNF with different acid treatment time

Sample	Pt content (wt%)	Active surface area (m^2/g Pt)	Particle size from XRD (nm)
Pt/Raw CNF	23.9	50.3	2.0
Pt/1h acid treated CNF	25.3	52.3	1.8
Pt/3h acid treated CNF	27.1	51.2	1.8
Pt/4h acid treated CNF	30.7	55.6	1.8
Pt/8h acid treated CNF	32.1	53.2	1.8
Pt/16h acid treated CNF	34.9	52.7	1.8

타내었다. 16시간 산처리한 Pt/CNF가 0.6 V에서 $0.886 A/cm^2$ 로 raw Pt/CNF의 $0.784 A/cm^2$ 보다 높게 측정되었다. 이러한 결과는 두 촉매의 백금 입자 크기가 유사한 조건하에서 16시간 산처리한 Pt/CNF의 백금 담지율이 34.9 wt%로 산처리하지 않은 raw Pt/CNF의 백금 담지율 23.9 wt%보다 높기 때문에 16시간 산처리한 촉매의 전극 두께가 얇아지게 되어 성능이 향상된 것으로 파악된다.

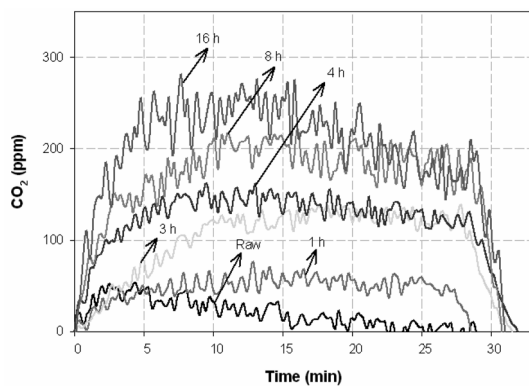
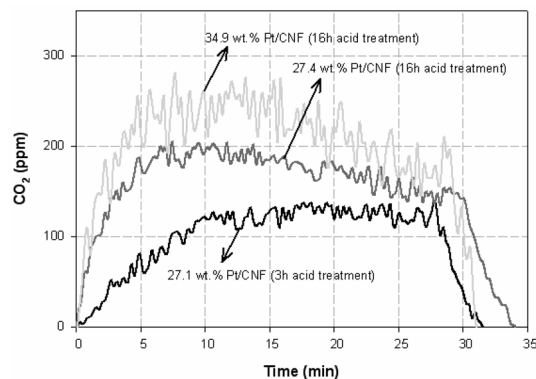
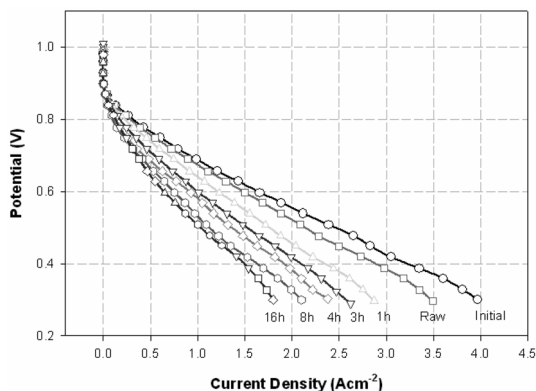
CNF의 산처리 조건에 따른 연료전지 촉매의 내구성을 파악 하기 위해 전기화학적 부식 평가가 진행 되었다. 탄소 담체의 전기화학적 부식 메커니즘은 반응식 (1)과 같이 최종 생성물로 CO_2 가 발생하기 때문에 CO_2 를 직접 정량 측정 함으로써 탄소의 부식 정도를 평가 할 수 있다. 부식실험시 발생한 CO_2 양과 부식실험 전후의 MEA 성능곡선, CV 그리고 임피던스를 측정하였고 그 결과를 Table 3에 정리하였다. Fig. 5는 Pt/CNF 촉매의 부식평가 중 발생한 이산화탄소의 양을 on-line mass spectrometer를 사용하여 실시간 정량 평가한 그래프이다. 산처리가 되지 않은 raw Pt/CNF 촉매의 경우 부식 실험이 이루어진 30분 동안 이산화탄소의 발생량이 $18 \mu L$ 발생하였다. 반면 CNF의 산처리가 16시간 이루어진 Pt/CNF

촉매의 경우 이산화탄소 발생 양이 $186 \mu L$ 로 raw Pt/CNF와 비교해 10배 증가 한 것을 확인 할 수 있다.

Fig 6는 부식 평가 전후의 단위전지 성능을 나타낸 결과이다. 부식 평가 전후의 단위 전지 성능은 Table 3에 나타냈으며 각 샘플의 초기 성능 값은 매우 유사 하여 대표 값을 갖는 한 그래프로 나타내었다. 초기성능이 유사한 이유는 산소분위기에서 측정되었기 때문에 물질전달 저항의 영향을 받지 않기 때문인 것으로 보인다. 부식의 정도는 부식 평가 전후 셀전압 0.6 V에서의 전류밀도 감소율을 통해 평가 하였다. raw Pt/CNF 촉매의 경우 10.0%의 성능 감소를 보인 반면 이산화탄소 발생량이 가장 많았던 16시간 산처리한 Pt/CNF의 경우 61.0%의 성능 감소를 보였다. 부식 평가 전후 백금 촉매의 활성표면적(S_{Pt}) 변화와 저항 변화를 측정 하기 위해 단위전지상에서 CV와 임피던스를 실시한 결과 부식 경향과 일치하는 결과를 얻었다. 따라서 산처리시간이 증가함에 따라 카본부식이 증가하는 것으로 판단된다. 하지만 이러한 결론을 내리기 전에 카본 부식의 증가가 촉매 담지량의 증가로 인한 결과인지 확인할 필요가 있다. 일반적으로 연료전지 촉매의 백금 담지율이 증가 할수록 탄소 담체의 부식성이 증가하는 것으로 알려져 있기 때문이다.³¹⁻³³⁾ 이점을 확인하기 위해서 산처리

Table 3. Summary of carbon corrosion test

Condition	MEA performance at 0.6 V (A/cm ²)		Active surface area (m ² /g Pt)		Charge transfer resistance (Ω cm ²)		Cumulative CO ₂ amount (μL) 30min @1.4V
	Before	After	Before	After	Before	After	
	Decrement ratio		Decrement ratio		Increment ratio		
Pt/Raw CNF	1.66	1.50	32.5	31.7	0.0429	0.0458	18 μL
	-10.0 %		-2.5 %		+6.8 %		
Pt/1h acid treated CNF	1.65	1.23	35.2	31.0	0.0458	0.0584	48 μL
	-25.5 %		-11.8 %		+27.5 %		
Pt/3h acid treated CNF	1.63	1.02	35.6	27.4	0.0420	0.0614	91 μL
	-37.4 %		-23.1 %		+46.2 %		
Pt/4h acid treated CNF	1.66	0.93	34.1	25.2	0.0481	0.0864	108 μL
	-44.0 %		-26.2%		+79.6 %		
Pt/8h acid treated CNF	1.65	0.75	34.8	24.7	0.0394	0.0894	144 μL
	-54.5 %		-28.9 %		+126.9 %		
Pt/16h acid treated CNF	1.67	0.65	34.5	23.7	0.042	0.105	186 μL
	-61.0 %		-31.2 %		+150.0 %		

**Fig. 5. Comparison of CO₂ mass-spectra profiles for MEAs using CNFs with different acid treatment time at 1.4 V for 30 min.****Fig. 7. Comparison of CO₂ mass-spectra profiles for MEAs at 1.4 V for 30 min : (a) 34.9 wt% Pt/CNF (16 h acid treatment), (b) 27.4 wt% Pt/CNF (16 h acid treatment), (c) 27.1 wt% Pt/CNF (3 h acid treatment)****Fig. 6. Polarization curves of MEA before and after the corrosion test with respect to acid treatment time on CNFs.**

시간이 다른 CNF에 백금 담지율을 동일하게 하여 부식 평가를 진행 하였다. Fig. 7 은 16시간 산처리된 CNF를 담체로 사용하여 각각 백금을 34.9 wt%와 27.4 wt% 담지한 촉매와 3시간 산처리한 CNF에 27.1 wt% 백금을 담지한 촉매의 부식 평가 결과를 나타낸 그래프이다. 동일한 담체 내에서는 백금 담지량이 증가 할수록 카본 부식이 증가하였다. 하지만 약 27 wt%로 거의 동일한 백금 담지율의 조건에서는 16시간 산처리한 Pt/CNF의 CO₂가 157 μ L로 3시간 산처리한 Pt/CNF의 91 μ L 보다 많이 발생하였다. 전기화학적 부식 평가 후 성능 감소율은 16시간 산처리한 Pt/CNF 가 57.6%로 3시간 산처리한 Pt/CNF의 37.6% 보다 크게 나타났다. 따라서 Pt/CNF의 전기 화학적 부식은 산처리 시간에 크게 의존하

는 것을 알 수 있다. 위 결과를 통해 연료전지 촉매 담체로서 CNF를 적용함에 있어 산처리 과정은 백금담지율과 분산도는 증가시키지만 전기화학적 부식에 대한 저항성을 감소 시키는 것으로 판단된다.

4. 결 론

고결정성 탄소인 CNF를 황산과 질산을 사용하여 산처리 하였으며 산처리 시간이 길어질 수록 탄소의 표면 산화물 양이 증가함을 XPS 분석을 통해 확인 할 수 있었다. 산처리한 CNF를 담체로 사용하여 백금 입자를 modified polyol방법으로 형성시켰다. 산처리시간이 증가할수록 표면 산화물은 백금 입자의 교차점으로 작용하여 백금 촉매의 담지율과 분산도를 높여주었고 백금입자의 크기변화는 관찰되지 않았다. 제조된 Pt/CNF의 전기화학적 탄소 부식을 평가하기 위해서 정전압 1.4 V를 30분 동안 인가하면서 발생하는 CO₂를 on-line mass spectrometry로 측정하였다. 그 결과 16시간 산처리한 Pt/CNF는 CO₂발생량이 186 μ L로 산처리 하지 않은 Raw Pt/CNF에서 측정된 18 μ L 보다 10배 증가하였다. 전기화학적 부식 평가 후 성능 감소율도 CNF의 산처리 시간이 증가 할수록 증가 하였다. 이러한 결과를 바탕으로 CNF를 산처리 하는 것은 백금을 담지 하는데 있어 고비율, 고분산 촉매 제조에 용이 하지만 전기화학적 부식 저항성을 약화시키는 것으로 파악된다.

감사의 글

본 연구는 Korea Research Foundation Grant (KRF-2005-005-J01402)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. W. Odom, J. L. Clary, P. Kim, and C. M. LiLieber, 'Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes' *Nature*, **391**, 62 (1998).
2. M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, J. F. P. Brooks, S. Washburn, and R. Superfine, 'Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain' *Nature*, **389**, 582 (1997).
3. T. Gennett, B. J. Landi, J. M. Elich, K. M. Jones, J. L. Alleman, P. Lamarre, R. S. Morris, R. P. Raffaele, and M. J. Heben, 'Fuel Cell application of nanotube-metal supported catalysts' *J. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **756**, 379 (2003).
4. P. Serp, M. Corrias, and P. Kalck, 'Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis' *Appl. Catal. A*, **253**, 337 (2003).
5. E. Antolini, 'Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts' *Appl. Catal. B*, **88**, 1 (2009).
6. M. Carmo, V. A. Paganin, J. M. Rosolen, and E. R. Gonzalez, 'Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells : the use of carbon nanotubes' *J. Power Sources*, **142**, 169 (2005).
7. X. Wang, M. Waje, and Y. Yan, 'CNT-Based Electrodes with High Efficiency for PEMFCs' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A42 (2005).
8. N. Rajalakshmi, H. Ryu, M. M. Shaijumon, and S. Ramaprabhu, 'Performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with carbon nanotubes as oxygen reduction catalyst support material' *J. Power Sources*, **140**, 250 (2005).
9. D. Villers, S. H. Sun, and A. M. Serventi, J. P. Dodelet, S. Dsilets, 'Characterization of Pt Nanoparticles Deposited onto Carbon Nanotubes Grown on Carbon Paper and Evaluation of This Electrode for the Reduction of Oxygen' *J. Phys. Chem. B*, **110**, 25916 (2006).
10. 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).
11. Y. Siyu, H. Miho, and H. Ping, 'PEM Fuel Cell Catalysts: The Importance of Catalyst Support' *ECS Transactions*, **16**, 2101 (2008).
12. L. Li and Y. Xing, 'Electrochemical Durability of Carbon Nanotubes in Noncatalyzed and Catalyzed Oxidations' *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1823 (2006).
13. K. I. Han, J. S. Lee, S. O. Park, S. W. Lee, Y. W. Park, and H. S. Kim, 'Studies on the anode catalysts of carbon nanotube for DMFC' *Electrochim. Acta*, **50**, 791 (2004).
14. T. W. Ebbesen, H. Hiura, H. Fujita, and K. Tanigaki, 'Purification of nanotubes' *Nature*, **367**, 519 (1994).
15. H. Hiura, T. W. Ebbesen, and K. Tanigaki, 'Opening and purification of carbon nanotubes in high yields' *Adv. Mater.*, **7**, 275 (1995).
16. T. G. Ros, A. J. Dillen, J. W. Geus, and D. C. Koningsberger, 'Surface Oxidation of Carbon Nanofibres' *Chem. Eur. J.*, **8**, No. 5, 1151 (2002).
17. J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Roa, P. C. Eklund, 'Solution properties of single-walled carbon nanotubes' *Science*, **282**, 95 (1998).
18. J. Liu, A. G. Rinzier, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, and P. J. Boul, 'Fullerene pipes' *Science*, **280**, 1253 (1998).
19. B. C. Satishkumar, E. M. Vogl, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, 'The decoration of carbon nanotubes by metal nanoparticles' *J. Phys. D*, **29**, 3173 (1996).
20. B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G. N. Shbbanna, and C. N. R. Rao, 'Novel experiments with carbon nanotubes : Opening, filling, closing and functionalizing nanotubes' *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, 4925 (1996).
21. K. H. Lim, H. S. Oh, S. E. Jang, Y. J. Ko, H. J. Kim, H. S. Kim, 'Effect of operating conditions on carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells' *J. Power Sources*, In Press (2009).
22. H. S. Oh, J. G. Oh, S. J. Haam, K. Arunabha, B. W. Roh,

- I. C. Hwang, H. S. Kim, 'On-line mass spectrometry study of carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells' *Electrochem. Commun.*, **10**, 1048 (2008).
23. 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*, **142**, 169 (2008).
24. 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).
25. J. S. Ye, X. Liu, H. F. Cui, W. D. Zhang, F. S. Sheu, and T. M. Lim, 'Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors' *Electrochem. Commun.*, **7**, 249 (2005).
26. Y. Shao, G. Yin, J. Zhang, and Y. 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).
27. Y. Xing, L. Li, C. C. Chusuei, and R. V. Hull, 'Sonochemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes' *Langmuir*, **21**, 4185 (2005).
28. J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, and J. J. M. Orfao, 'Modification of the surface chemistry of activated carbons' *Carbon*, **37**, 1379 (1999).
29. H. S. Oh, J. G. Oh, Y. G. Hong, and H. S. Kim, 'Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications' *Electrochim. Acta*, **52**, 7278 (2007).
30. K. Kinoshita, *Carbon, Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley, New York, 1998.
31. O. A. Baturina, S. R. Aubuchon, and K. J. Wynne, 'Thermal Stability in Air of Pt/C Catalysts and PEM Fuel Cell Catalyst Layers' *Chem. Mater.*, **18**, 1498 (2006).
32. D. A. Stevens, M. T. Hicks, G. M. Haugen, and J. R. Dahn, 'Ex Situ and In Situ Stability Studies of PEMFC Catalysts Effect of Carbon Type and Humidification on Degradation of the Carbon' *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2309 (2005).
33. 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).