

마이크로파-폴리올법을 이용한 고분자 전해질 연료전지용 Pt/MWCNTs 촉매의 제조 및 이의 특성분석

이태규 · 허승현*

울산대학교 화학공학부

(2012년 11월 20일 접수 : 2012년 11월 30일 채택)

Synthesis and Study of Pt/MWCNTs Catalysts by Using Microwave Assisted Polyol Method for PEM Fuel Cells

Tae Kyu Lee and Seung Hyun Hur*

School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan,
102 Daehak-ro, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea

(Received November 20, 2012 : Accepted November 30, 2012)

초 록

본 연구에서는 50 wt%에 달하는 매우 높은 Pt 담지량에서도 장기내구성이 우수한 연료전지용 Pt/MWCNT 촉매를 마이크로파를 이용한 폴리올법을 이용하여 제조하였다. X선 회절분석법과 투과전자현미경 분석결과 마이크로파 조사시간이 늘어남에 따라 Pt의 크기가 증가하였다. 마이크로파 조사시간이 10분, 20분, 30분일 경우 Pt 크기는 각각 4.1, 4.9, 8.5 nm로 나타났다. 마이크로파를 사용하지 않은 기존 폴리올 방법에 의해 제조된 촉매와 비교하였을 경우 Pt 분산도와 장기내구성이 증가한 것으로 나타났다.

Abstract : In this study, highly loaded(50 wt%) and very stable Pt/MWCNT catalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells(PEMFCs) are synthesized in short time scale by microwave assisted polyol method with different microwave irradiation time. The XRD and TEM results show that the Pt size becomes bigger as the microwave irradiation time increases. The mean Pt sizes of fabricated catalysts are 4.1, 4.9 and 8.5 nm when the microwave are irradiated for 10, 20 and 30 min, respectively. When compared with Pt catalyst made by conventional polyol method, it shows better long term durability due to the better Pt dispersion on the MWCNT surface.

Keywords : Platinum catalyst, Carbon Nanotube, Microwave, Durability

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC) 환경오염의 원인인

CO₂를 배출하지 않고 화학에너지를 직접 전기에너지로 생산이 가능하기 때문에 미래 에너지로 각광을 받고 있다. 하지만 제조비용이 높고 내구성이 낮아 수명이 짧은 등 여러 가지 문제점으로 인하여 상용화에 어려움을 겪고 있다. 촉매의 구성요소 중 담체의 산화에 의한 부식이 PEMFC의 장시간 운전 시 내구성을 저

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

해하는 중요 요인으로 인식되고 있어 이의 개선에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며, 비용을 낮추기 위해 촉매에 사용되는 귀금속의 사용량을 줄이고 촉매활성을 증가시키며, 귀금속 이외의 전이금속을 사용하기 위한 연구도 많이 진행되고 있다.^{1,2)}

PEMFC의 촉매 담지체로 비표면적이 크고 전기전도도가 우수한 카본블랙(Carbon black, CB)이 많이 이용되고 있지만 CB의 경우 PEMFC의 장시간 사용과 운전환경에서 전기화학적 산화에 의한 부식이 발생하는 문제점이 있다.^{3,4)} 탄소 지지체가 부식될 경우 Pt 촉매의 입자성장, 담지체에서 Pt 입자의 분리와 촉매층 내에서 전기적 단락에 의한 저항증가 등의 문제점이 발생하여 PEMFC의 성능이 감소하게 된다.⁵⁾ 이러한 내구성에 단점을 가진 CB를 대신하여 최근에 본 그룹을 포함한 많은 연구자들이 내구성이 뛰어난 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)를 촉매 담지체로 이용하는 연구를 많이 수행하고 있다.^{6,7)} CNTs는 넓은 표면적과 좋은 물리적·화학적 안정성, 높은 전기적 전도성을 가지고 있어 복합체 물질의 담지체로 많은 관심을 받고 있다. 여러 장점을 가진 CNT를 담지체로 이용하여 제조한 Pt/CNTs 촉매는 연료전지 촉매, 센서, 수소 저장 등 많은 분야에 사용된다. Pt/CNTs 복합체의 촉매 활성은 Pt 입자의 균일성과 크기뿐만 아니라 CNT 표면의 Pt 입자의 분포도에 따라 영향을 받는다.⁸⁾

PEMFC에 필요한 촉매를 제조하기 위해서는 많은 방법들이 있는데 그 중 공정이 간단하고 촉매 입자크기 조절이 용이한 polyol 합성방법이 많이 사용된다.⁹⁾ 이 때 촉매 합성 시 마이크로파를 이용하면 짧은 시간에 일정한 크기로 작고 분산도가 뛰어난 Pt, Ru, Ag, 그리고 Pd 촉매 등을 만들 수 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 마이크로파 가열방법은 일반적인 가열방법과는 달리 반응시간 단축과 고효율, 간단하고 편리한 조작과 반응 후의 간편한 처리과정 등의 여러 가지 장점을 가지고 있어 금속 나노입자를 만드는데 많이 쓰이고 있다.^{8,13,14)} 본 연구에서는 PEMFC에 사용되는 고담지 Pt/CNTs 촉매 (50 wt% Pt)를 마이크로파를 이용하여 polyol 합성법으로 제조하였으며 마이크로파의 조사 시간에 따라 변화되는 금속 입자의 크기나 분산도를 조사하였다. 또한 마이크로파의 조사시간에 따른 촉매의 전기화학적 특성 및 장기 내구성을 비교하였다.^{13,15,16)} 제조한 촉매의 물리적 특성을 관찰하기 위해 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA), X선 회절분석법(X-Ray Diffraction, XRD)과 투과전자현미경 (Transmission Electron Microscope, TEM)을 이용하여 분석을 실시하였으며, 순환전류전압법(Cyclic Voltammetry, CV)으로 전기화학적 특성을 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. Pt/MWCNTs 촉매의 제조

다중벽 탄소나노튜브(Multi Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs, CM-95, Hanwha Nanotech Co.)를 Pt 입자의 담지체로 사용하여 촉매를 제조하였다. Pt 입자를 담지하기 전 MWCNTs 표면의 불순물을 제거하고 표면에 작용기를 생성시켜 Pt 입자가 고르게 분산되어 균일하게 담지되도록 전처리를 실시하였다. 4 M H₂SO₄와 4 M HNO₃(vol. ratio 3 : 1)의 혼합용액에 MWCNTs를 넣고 1시간 동안 초음파 분산처리 후 110°C에서 4시간 동안 교반하였다. 전처리 후 MWCNTs 현탁액을 증류수로 세척한 다음 60°C에서 4시간 동안 진공건조 하였다.

촉매 제조에 필요한 Pt 전구체는 H₂PtCl₆ · 6H₂O (Sigma-Aldrich CO.)를 사용하여 에틸렌글리콜(Ethylene Glycol, EG) 10 mL에 녹여서 Pt 전구체 용액을 제조하였다. 그리고 200 mL의 EG 용액에 50 mg의 전처리된 MWCNTs를 넣고 EG 중에 MWCNTs가 완전히 분산되도록 30분 동안 초음파 분산처리를 실시하였다. EG + MWCNTs 현탁액을 교반하면서 마이크로파를 이용하여 400 W에서 가열을 3분 동안 수행한 다음, 1 M NaOH 용액으로 ~pH 11이 되도록 조절하였다. 그 다음 교반되고 있는 현탁액에 준비된 Pt 전구체 용액을 조금씩 첨가한 후 마이크로파를 각각 10분, 20분 그리고 30분 동안 조사하여 50 wt% Pt/MWCNTs 촉매를 제조하였다. 제조된 Pt/MWCNTs 촉매는 여과 후 증류수를 이용하여 수십 차례 세척한 다음 60°C에서 4시간 동안 진공건조 하였다. 제조된 촉매의 이름은 10분, 20분, 30분 마이크로파의 조사 시간에 따라 각각 Pt/MWCNTs-1, Pt/MWCNTs-2 그리고 Pt/MWCNTs-3으로 명명하였다. 또한, 이 촉매들과 비교하기 위하여 마이크로웨이브를 사용하지 않고 선행 연구에서 이용한 polyol 방법으로 제조된 촉매는 Pt/MWCNTs-A라 명명하였다.¹⁷⁾

2.2. 물리적 특성 분석

TGA 분석을 통하여 MWCNTs에 담지된 Pt의 양을 측정하였으며, XRD(Rigaku RAD-3C)를 이용하여 Pt 입자의 생성여부와 결정구조 및 평균입자 크기를 확인하였다. X선 회절 분석기의 X선은 Cu-K α 를 사용하였으며, 측정 범위는 10~100°, 측정속도는 1.5°/min로 측정하여 Scherrer's 공식을 이용하여 평균 Pt 입자의 크기를 구하였다. 그리고 MWCNTs의 구조와 MWCNTs에 담지된 Pt 입자의 형태와 분산도는 TEM(JEOL LEM-2010)으로 확인하였다.

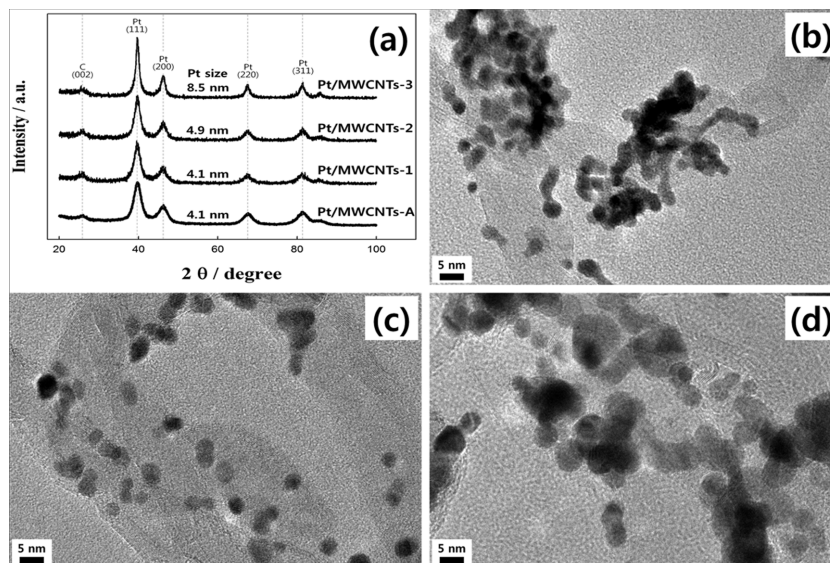


Fig. 1. (a) XRD patterns of various catalysts and TEM images of (b) Pt/MWCNTs-A, (c) Pt/MWCNTs-1, and (d) Pt/MWCNTs-3.

2.3. 전기화학적 특성 평가

Pt/MWCNTs 촉매의 활성 평가는 3 전극시스템인 half-cell 을 이용하여 CV 를 측정하였다. 3전극 셀에 사용되는 working 전극은 glassy carbon 전극을 사용하였고, 전극 위에 촉매 잉크를 입혀서 사용했다. 촉매 잉크는 각각의 촉매를 용기에 넣은 후 5 wt% Nafion 용액(Dupont Co.)과 isopropyl alcohol(IPA)을 넣고 초음파 분산처리를 하여 제조하였다. Reference 전극은 Ag/AgCl 전극을 사용하였고, counter 전극은 백금전극을 사용하였다. 전해액은 0.5 M 의 H_2SO_4 수용액을 사용하였으며, CV 분석은 $-0.2 \sim 1.0$ V의 전압범위에서 50 mV/s의 순환속도로 측정하였다.¹⁸⁾ Pt/MWCNTs 촉매의 MWCNTs 표면에 담지된 Pt 입자의 크기에 따른 내구성의 차이를 보기 위하여 0.4~1.2 V의 전압범위에서 50 mV/s의 순환속도로 60회 동안 순환시킨 후 CV를 측정하여 초기 값과 비교하였다.¹⁹⁾ RDE(Rotating Disk Electrode)를 이용하여 산소가 포화된 0.1 M $HClO_4$ 전해질 용액에서 0.2 V부터 1.1 V 범위에서 5 mV/s의 속도로 주사하며 1600 rpm의 회전수에서 제조된 촉매의 산소환원반응(Oxygen reduction reaction: ORR) 활성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Pt/MWCNTs 촉매의 물리적 특성

합성된 각각의 Pt/MWCNTs 촉매의 Pt 입자 크기 및

MWCNTs의 결정화도를 확인하기 위해 XRD 분석을 하였으며 Fig. 1(a)에 그 결과를 나타냈다. XRD 회절 패턴의 $2\theta = 26^\circ$ 에서 MWCNTs의 결정을 보여주는(002) 회절 peak가 관찰되었다. 또한, $2\theta = 39.8^\circ, 46.6^\circ, 68.1^\circ$, 그리고 81.3° 에서 Pt의 결정을 나타내는 (111), (200), (220) 그리고 (311) 회절 peak를 확인하였고, 이 peak들을 이용하여 Scherrer's 공식에 의해 Pt의 평균입자 크기를 계산하였다.²⁰⁾ 평균입자 크기는 Pt/MWCNTs-A, Pt/MWCNTs-1, Pt/MWCNTs-2 와 Pt/MWCNTs-3 촉매들에 대해 각각 4.1, 4.1, 4.9와 8.5 nm였다. MWCNTs에 담지된 Pt 입자들의 분포와 MWCNTs

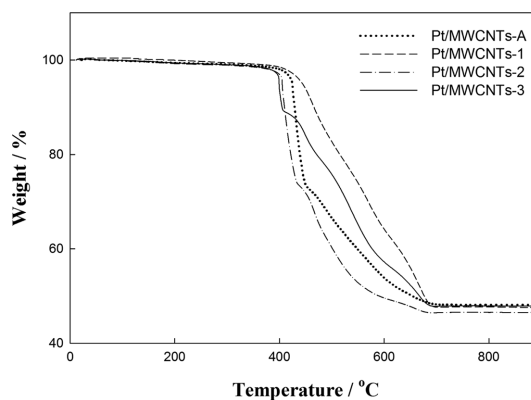


Fig. 2. TGA curves of various catalysts.

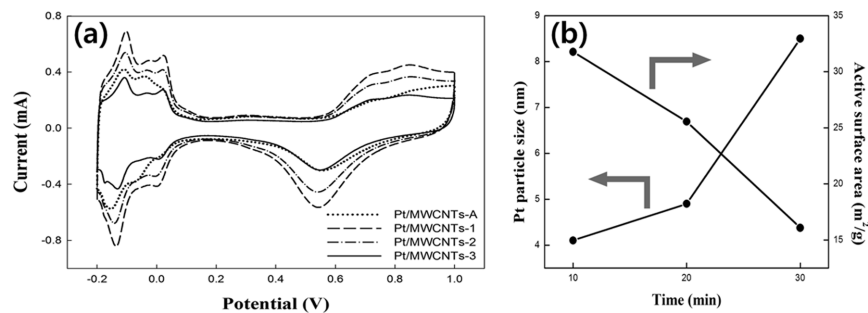


Fig. 3. (a) Cyclic voltammograms of catalysts before durability test (vs Ag/AgCl), (b) the effect of time on the change in the Pt particle size and active surface area.

의 구조는 TEM 사진에 의해 확인되었다.

Fig. 1(b)와 (c)에서 볼 수 있듯이 마이크로파로 합성한 Pt/MWCNTs-1 촉매의 Pt 입자와 마이크로파를 사용하지 않고 합성한 Pt/MWCNT-A 촉매의 Pt 입자의 크기가 비슷하였지만 분산도에서는 Pt/MWCNTs-1 이 우수한 것을 확인하였다.^{12,21)} 또한 Fig. 1(c)와 (d)에서 마이크로파 조사 시간을 길게 한 Pt/MWCNTs-3 촉매의 Pt 입자 크기가 Pt/MWCNT-1 촉매의 Pt 입자 크기보다 큰 것을 확인 할 수 있었다.

담지체인 MWCNTs 에 50 wt% 의 목표값을 기준으로 Pt 를 담지 하였으며, Fig. 2의 TGA 결과에서 볼 수 있듯이 Pt/MWCNTs 촉매들의 Pt 담지율이 50 wt% 부근인 것을 확인하였다.

3.2. 촉매의 전기화학적 특성 분석

Pt/MWCNTs 촉매의 전기화학적 촉매활성 면적을 평가하기 위하여 CV 평가를 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3(a)의 CV 그래프에서 Pt/MWCNTs-A, Pt/MWCNTs-1, Pt/MWCNTs-2, Pt/MWCNTs-3의 촉매활성면적은 각각 19.40, 31.78, 25.55, 16.08 m²/g으로 계산되었다.²²⁾ Pt/MWCNTs-A 와 Pt/MWCNTs-1 촉매의 Pt 입자 크기는 같지만 촉매활성면적의 값은 Pt/MWCNTs-1 촉매가 더 큰 값을 갖는 것을 알 수 있는데, 이는 Pt/MWCNTs-1 촉매의 Pt 가 더 고르게 분산되었기 때문이라고 생각된다.⁸⁾ 마이크로파의 조사 시간을 달리 하여 제조한 Pt/MWCNTs-1, Pt/MWCNT-2, Pt/MWCNT-3 촉매들의 촉매활성면적은 MWCNTs 담지체에 담지된 Pt 입자의 크기에 따라 촉매활성면적의 값에 영향을 주는 것을 확인하였다.²³⁻²⁵⁾ Fig. 3(b)에 마이크로파의 조사 시간에 따라 Pt/MWCNTs 촉매의 Pt 입자 크기변화와 촉매활성면적의 차이에 따른 관계를 나타냈다. 마이크로파의 조사 시간을 증가시킴에 따라 MWCNTs 담지체에 담지된 Pt 입자의 크기가 증가하였으며 이에 따라 촉매활성면적은

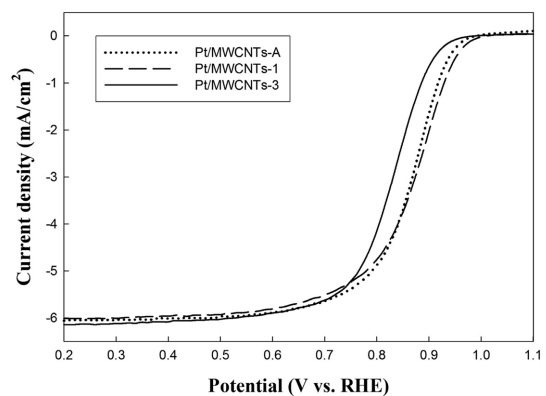


Fig. 4. Oxygen reduction current densities of the various catalysts supported on glassy-carbon RRDE in an O₂-saturated 0.1 M HClO₄ at a rotating speed of 1600 rpm and at a scan rate of 5 mV/s.

감소하는 것으로 나타났다.^{13,26)} 즉, 마이크로파의 조사 시간을 증가시킬수록 담체 표면에서의 촉매입자의 운동이 활발해져 촉매의 소결이 진행되어 입자크기가 더 증가한다고 판단된다.

Fig.4에 제조된 촉매의 산소환원실험 결과를 나타내었다. 최대 비전류는 6 mA/cm² 정도로 유사했지만 onset 전압의 경우 Pt/MWCNT-1 촉매가 더 높게 나타났는데 이것은 촉매 크기가 작고 분산성이 우수하기 때문이라고 판단된다.

3.3. 촉매의 장기내구성 분석

Fig. 5에 Pt/MWCNTs-A, Pt/MWCNTs-1, Pt/MWCNTs-3 촉매들의 장기 운전에 따른 촉매활성면적의 변화를 나타내었다. Fig. 5(a)와 (b)에서 확인할 수 있듯이 MWCNTs 담지체에 담지된 Pt 입자의 크기는 같지만 Pt/MWCNT-A 촉매보다 더 높은 분산도를 가진 Pt/MWCNT-1 촉매의 내구성 감소율이 더 낮은

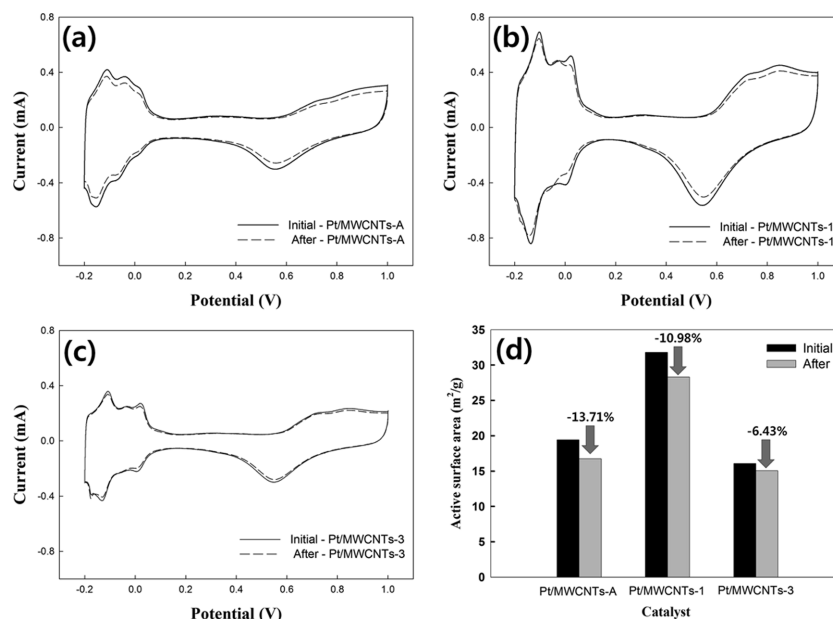


Fig. 5. Cyclic voltammograms of catalysts before and after durability test (vs Ag/AgCl), (a) Pt/MWCNTs-A, (b) Pt/MWCNTs-1, (c) Pt/MWCNTs-3, (d) comparison of changes in active surface area.

것을 확인하였다. 그리고 Fig. 5(b)와 (c)에서는 Pt/MWCNTs-1보다 더 큰 Pt 입자 크기를 가진 Pt/MWCNTs-3 촉매의 내구성이 더 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.^{27,28)} 즉, 촉매 제조 시 마이크로파를 가할 경우 약하게 결합되었던 금속입자들이 미리 소결됨으로 인해 운전 중 촉매의 손실이나 소결 등을 막아주어 장기 내구성을 증가시키는 것으로 생각된다.

4. 결 론

마이크로웨이브를 이용하여 빠르고 간편하게 다중벽 탄소나노튜브를 촉매담지체로 사용한 50 wt%의 고담지의 Pt/MWCNTs 촉매를 제조 하였다. 마이크로파를 조사하여 고담지량에서도 단시간 내에 고르게 분산된 Pt 입자를 형성하여 할 수 있었다. 마이크로파의 조사 시간을 다르게 하여 Pt 입자 크기의 변화를 TEM 과 XRD를 이용하여 살펴본 결과 조사시간이 가장 짧은 Pt/MWCNTs-1 촉매가 가장 작은 Pt 입자 크기를 형성 하였으며 조사시간이 증가할수록 Pt 입자의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 CV 를 이용한 촉매의 전기화학적 특성 분석결과 Pt/MWCNTs-1 촉매가 가장 큰 촉매활성면적을 나타냈으며 마이크로파 조사 시간이 증가하여 Pt 입자의 크기가 증가함에 따라 촉매 활성면적의 감소가 나타났다. 내구성 평가결과 마이크로파를 이용하여 제조된 촉매가 기존 방법으로 제조한

촉매 대비 내구성이 좋은 것으로 나타났다. 본 실험의 결과에 의해 Pt/MWCNTs 촉매 제조시 마이크로파의 조사시간을 적절히 조절할 경우 촉매 분산성 및 내구성이 우수한 촉매를 확보할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

This work was supported by Inter-Metropolitan Cooperation Development funded by the Presidential Committee on Regional Development (PCRD, Korea).

참고문헌

1. F. Lufrano, E. Passalacqua, G. Squadrito, A. Patti, and L. Giorgi, "Improvement in the diffusion characteristics of low Pt-loaded electrodes for PEFCs" *J. Applied Electrochemistry*, **29**, 445 (1999).
2. S. Koh, C. Yu, P. Mani, R. Srivastava, and P. Strasser, "Activity of ordered and disordered Pt-Co alloy phases for the electroreduction of oxygen in catalysts with multiple coexisting phases" *J. Power Sources*, **172**, 50 (2007).
3. S. Zhang, X. Yuan, H. Wang, W. Merida, H. Zhu, J. Shen, S. Wu, and J. Zhang, "A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells" *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 388 (2009).

4. 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).
5. X. Yu and S. Ye, "Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC" *J. Power Sources*, **172**, 145 (2007).
6. L. Li and Y. Xing, "Electrochemical durability of carbon nanotubes at 80°C" *J. Power Sources*, **178**, 75 (2008).
7. T. Lee, J. Jung, J. Kim, and S. Hur, "Improved durability of Pt/CNT catalysts by the low temperature self-catalyzed reduction for the PEM fuel cells" *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 17992-18000 (2012).
8. W. Chen, J. Zhao, J. Y. Lee, and Z. Liu, "Microwave heated polyol synthesis of carbon nanotubes supported Pt nanoparticles for methanol electrooxidation" *Materials Chemistry and Physics*, **91**, 124 (2005).
9. L. K. Kurihara, G. M. Chow, and P. E. Schoen, "Nano-crystalline metallic powders and films produced by the polyol method" *Nanostructured Materials*, **5**, 607 (1995).
10. S. Chen and W. Liu, "Preparation and characterization of surface-coated ZnS nanoparticles" *Langmuir*, **15**, 8100 (1999).
11. X. Yan, H. Liu, and K. Y. Liew, "Size control of polymer-stabilized ruthenium nanoparticles by polyol reduction" *J. Materials Chemistry*, **11**, 3387 (2001).
12. W. X. Chen, J. Y. Lee, and Z. Liu, "Preparation of Pt and PtRu nanoparticles supported on carbon nanotubes by microwave-assisted heating polyol process" *Materials Letters*, **58**, 3166 (2004).
13. J. Zhao, W. Chen, Y. Zheng, X. Li, and Z. Xu, "Microwave polyol synthesis of Pt/C catalysts with size-controlled Pt particles for methanol electrocatalytic oxidation" *J. Mater. Sci.*, **41**, 5514 (2006).
14. S. Yoshida and M. Sano, "Microwave-assisted chemical modification of carbon nanohorns: Oxidation and Pt deposition" *Chemical Physics Letters*, **433**, 97 (2006).
15. Y. Y. Chu, Z. B. Wang, D. M. Gu, and G. P. Yin, "Performance of Pt/C catalysts prepared by microwave-assisted polyol process for methanol electrooxidation" *J. Power Sources*, **195**, 1799 (2010).
16. E. Lebegue, S. Baranton, and C. Coutanceau, "Polyol synthesis of nanosized Pt/C electrocatalysts assisted by pulse microwave activation" *J. Power Sources*, **196**, 920 (2011).
17. S. H. Kim, T. K. Lee, J. H. Jung, J. N. Park, J. B. Kim, and S. H. Hur, "Catalytic performance of acid-treated multi-walled carbon nanotube-supported platinum catalyst for PEM fuel cells" *Materials Research Bulletin*, **47**, 2760 (2012).
18. K. W. Nam, J. Song, K. H. Oh, M. J. Choo, H. Park, J. K. Park, and J. W. Choi, "Monodispersed PtCo nanoparticles on hexadecyltrimethylammonium bromide treated graphene as an effective oxygen reduction reaction catalyst for proton exchange membrane fuel cells" *Carbon*, **50**, 3739 (2012).
19. E. S. Sayin, A. Bayrakceken, and I. Eroglu, "Durability of PEM fuel cell electrocatalysts prepared by microwave irradiation technique" *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 16663 (2012).
20. Z. Liu, L. M. Gan, L. Hong, W. Chen, and J. Y. Lee, "Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells" *J. Power Sources*, **139**, 73 (2005).
21. W. X. Chen, J. Y. Lee, and Z. Liu, "Microwave-assisted synthesis of carbon supported Pt nanoparticles for fuel cell applications" *Chem. Commun.*, 2588 (2002).
22. A. Pozio, M. D. Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, and L. Giorgi, "Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry" *J. Power Sources*, **105**, 13 (2002).
23. Y. Takasu, H. Itaya, T. Iwazaki, R. Miyoshi, T. Ohnuma, W. Sugimoto, and Y. Murakami, "Size effects of ultrafine Pt-Ru particles on the electrocatalytic oxidation of methanol" *Chem. Commun.*, 341 (2001).
24. L. Gan, H. D. Du, B. H. Li, and F. Y. Kang, "The effect of particle size on the interaction of Pt catalyst particles with a carbon black support" *New Carbon Materials*, **25**, 53 (2010).
25. S. J. Yoo, T. Y. Jeon, K. S. Lee, K. W. Park, and Y. E. Sung, "Effects of particle size on surface electronic and electrocatalytic properties of Pt/TiO₂ nanocatalysts" *Chem. Commun.*, **46**, 794 (2010).
26. J. Zheng, R. Fu, T. Tian, X. Wang, and J. Ma, "Effect of the microwave thermal treatment condition on Pt-Fe/C alloy catalyst performance" *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 12994 (2012).
27. Z. Xu, H. Zhang, H. Zhong, Q. Lu, Y. Wang, and D. Su, "Effect of particle size on the activity and durability of the Pt/C electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells" *Applied Catalysis B: Environmental*, **111**, 264 (2012).
28. X. Wang, W. Li, Z. Chen, M. Waje, and Y. Yan, "Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell" *J. Power Sources*, **158**, 154 (2006).