

전극촉매의 내구성 향상을 위한 지지체 특성 평가 연구

장정윤^{1,2} · 임성대^{1,2} · 박석희^{1,2} · 정남기^{2,†} · 박구곤^{1,2,†}

¹한국에너지기술연구원 연료전지연구실, ²충남대학교 에너지과학기술대학원

A Study on Characteristics of Supports Materials for Durability Improvement of Electrocatalysts

JEONGYUN JANG^{1,2}, SUNG-DAE YIM^{1,2}, SEOK-HEE PARK^{1,2}, NAMGEE JUNG^{2,†}, GU-GON PARK^{1,2,†}

¹Fuel Cell Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

²Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

†Corresponding author :
gugon@kier.re.kr
njung@cnu.ac.kr

Received 11 October, 2019

Revised 28 October, 2019

Accepted 30 December, 2019

Abstract >> The development of cost-effective electrocatalysts with high durability is one of the most important challenges for the commercialization of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). The durability of the electrocatalyst has been studied in terms of structural change in the active metal and the support. In particular, in fuel cell vehicles, degradation of the carbon-based support is known to have a significant effect on the electrocatalyst deterioration since the start-up/shut-down cycle is frequently repeated. The requirements for the support of the electrocatalyst include high surface area, electrical conductivity, chemical stability, and so on. In this study, we propose the evaluation methods for choosing better support materials and present the physicochemical properties that promising carbon supports should have. Three kinds of carbon materials with different crystallinity are compared. From in-depth study using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis, and accelerated stress test, it is clearly confirmed that the durability of carbon-supported electrocatalysts is closely related to the physicochemical properties of the carbon supports.

Key words : Polymer electrolyte fuel cell(고분자 전해질 연료전지, PEFC), Oxygen reduction reaction(산소환원반응), Carbon corrosion(탄소 부식), electrocatalyst(전극촉매), Accelerated stress test(가속 스트레스 시험)

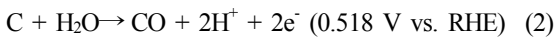
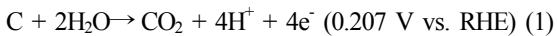
1. 서론

고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte fuel cell, PEFC)의 빠른 시동 성능 및 운전/정지 순환 특

성은 이동형 전원과 자동차 등 운송 분야 산업에 적합하며, 에너지 변환 효율이 높아 차세대 전기화학 에너지 장치로 각광받고 있다. 하지만 본격적인 상용화를 위해서는 가격 및 내구성 측면에서 해결해야

할 문제가 여전히 남아 있다^{1,2)}. 백금 등 귀금속을 사용하는 전극 촉매는 대표적인 소재이며, 백금의 사용량을 줄이거나 성능 및 내구성을 향상시키는 방향으로 연구가 진행되고 있다³⁻⁵⁾. 촉매층의 가격저감 및 내구성 향상을 위한 연구 개발은 활성금속과 탄소계 지지체(carbon black) 두 가지 측면을 나누어 진행되고 있다^{6,7)}.

한편, 연료전지는 시동/정지 환경에 반복적 또는 장기적으로 노출되거나 국부적으로 수소의 starvation이 일어날 경우, 연료전지의 전극은 1.2 V 이상의 전위영역에 노출된다⁸⁻¹¹⁾. 또한, 촉매의 지지체로서 많이 사용되고 있는 탄소계 지지체는 연료전지 운전조건에서 열역학적으로 불안정하여 다음 식 (1), (2)와 같이 부식될 수 있다.



이러한 메커니즘으로 탄소의 부식이 증가되어 표면 산화와 물리적인 지지체의 붕괴가 일어날 수 있다. 이때 지지체로부터 백금 입자의 결합력이 약화되면서 분리되어 떨어져 활성금속의 유실 또한 발생할 수 있다. 그로 인해 지지체의 전기전도도와 촉매의 전기화학적 활성 표면적(electrochemical surface area, ECSA)이 감소되고 결과적으로 촉매의 성능 및 내구성이 저하된다¹²⁻¹⁵⁾. 이러한 지지체의 열화는 백금 촉매의 안정성에 부정적인 영향을 미치고, PEFC의 작동 수명을 감소시킨다. 이에 대한 해결책으로 내구성이 높은 지지체 활용에 대한 연구가 진행되고 있다. 이에 따라 carbon nanofiber (CNF), carbon nanotube (CNT), silica-coated carbon nanofiber 등의 고전압 환경에서 높은 내구성을 가지는 지지체의 적용에 대한 연구가 이루어지고 있다^{5,16)}. 일반적으로 가속 내구성 시험(accelerated stress test, AST)을 통해 Pt/CNF, Pt/Vulcan 등 촉매의 지지체 부식으로부터 생성된 CO₂의 농도를 측정하여 탄소부식의 정도를 상대적으로 비교분석할 수 있으며, 지지체의 구조적 차이에 의해 야기된 성능저하를 확인할 수 있다¹⁷⁾. 또한 높

은 흑연화도 혹은 낮은 비표면적을 가지는 지지체는 전극층의 열화에 도움이 될 수 있다는 연구도 보고되었다^{18,19)}. Castanheira 연구그룹은 differential electrochemical mass spectrometry (DEMS)와 Raman spectrum 분석을 활용하여 지지체 부식에 의해 발생된 CO₂ 양과 탄소 지지체의 물리적 구조가 밀접한 상관관계를 가지고 있음을 확인하였고, 결과적으로 낮은 흑연화도를 가지면서 높은 비표면적을 가지는 지지체에 담지된 Pt 입자는 흑연성이 높은 지지체에 담지된 Pt 입자보다 고전압 환경에서 낮은 내구성을 보인다는 것을 밝혀내었다^{14,20)}. 따라서 고전압 환경에서 우수한 내구성을 가지는 전극촉매 제조를 위해서는 탄소부식에 강한 결정성이 높은 지지체의 적용이 반드시 필요하다고 할 수 있다. 하지만 너무 높은 결정성은 탄소계 지지체의 표면적을 극단적으로 낮추어 전극촉매 제조공정 등에서 많은 어려움을 야기할 수도 있다⁶⁾.

본 연구에서는 전극촉매의 내구성 향상을 위해 지지체 자체가 가져야할 물리적 구조와 표면 특성의 상관관계를 조사하였다. 결정성 및 표면적이 서로 다른 세 종류의 지지체인 low crystalline carbon (LC), middle crystalline carbon (MC), high crystalline carbon (HC)을 선정하고 다양한 특성화 분석을 진행하였다. 이를 통해서 최적의 지지체를 선정하기 위해 필요한 효과적인 분석 방법 및 관리해야 할 주요 물성값 등에 대해서 방향을 제시하고자 하였다.

2. 실험

2.1 전극 촉매 제조

폴리올법을 사용하여 다양한 지지체에 균일하게 활성금속을 담지하여 촉매를 제조하였다. 에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG)에 백금 전구체 platinum (IV) chloride solution (H₂PtCl₆)을 넣고 교반시켰다. 교반 중 용액에 1.0 M NaOH/EG 용액을 점적하면서 용액의 pH를 11로 맞춘 후, 탄소 지지체를 넣는다. 위의 혼합용액을 질소 분위기에서 환류(reflux)시키

며 160°C로 3시간 동안 반응시킨 이후 상온냉각 한다. 합성된 용액은 에탄올 및 증류수로 세척한 후, 12시간 동안 70°C 진공오븐에서 건조시킨다.

2.2 촉매 특성화

합성된 촉매의 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer [XRD], Rigaku DMAX-2000, Rigaku, Tokyo, Japan; Cu K α =1.5406)를 이용하여 5°/min의 스캔속도로 2 θ 의 20-90° 범위에서 측정하였다. 촉매의 형태와 입자 크기 및 분포도 확인하기 위해 투과전자현미경(field emission transmission electron microscopy [FE-TEM, FEI], Talos F200X, 200 kV, Thermo fisher Scientific, Middlesex, US)을 사용하였다. 백금 담지량은 유도결합플라즈마 원자 방출분광기(inductively-coupled plasma optical emission spectroscopy [ICP-OES], iCAP 6300 Duo, Thermo fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, US)를 사용하여 분석하였다.

2.3 지지체 특성 평가

Low crystalline carbon (LC)은 ViNATech사의 제품인 HPS940이며, middle crystalline carbon (MC)은 Cabot사의 Vulcan XC-72, high crystalline carbon (HC)은 Cabot사의 FX-100이다.

지지체의 표면적 및 기공구조는 N₂ 흡탈착 분석장비(ASAP2020, Micromeritics, Gwinnett, US)를 사용하여 분석되었다. XRD를 이용하여 2 θ 의 10-90° 범위에서 측정하여 지지체의 결정구조 및 결정화도를 확인하였다. 지지체의 흑연성은 라만 분광기(Raman, LabRAM HR800, Horiba, Kyoto, Japan; laser source=514 nm)를 이용하여 분석되었으며, Raman의 spectral resolution 범위는 500 cm⁻¹-4,000 cm⁻¹에서 측정되었다. 지지체에 대한 열적 안정성 및 타는점을 분석하기 위해 열 중량 분석기(thermogravimetric analysis [TGA], TGA N-1000, Sinco M&T, Seoul, Korea)를 사용하였다.

2.4 지지체 및 전극촉매 전기화학 평가

전기화학 평가는 회전원반 전극(rotating disk electrode, RDE)을 이용한 3-전극계 시스템에서 수행되었다. 상대전극으로 Pt wire, 기준전극으로 수소기준 전극(Gaskatel GmbH, Kassel, Germany)을 사용하였으며, 0.1 M perchloric acid 전해질에서 수행되었다.

탄소계 지지체의 슬러리 조건은 다음과 같다. 지지체 3 mg에 iso-propanol (IPA)과 DI-water를 1:4로 혼합한 용액 2 mL를 사용하였다. 전극촉매의 슬러리는 촉매 5 mg에 IPA와 DI-water를 9:1로 혼합한 용액 1 mL를 사용하여 제조하였다. 제조된 슬러리는 ultrasonic bath에서 약 1분간 분산시킨 후, Glassy carbon electrode에 코팅하여 작업전극으로 사용하였다.

AST는 질소분위기에서 500 mV/s 속도로 1.0-1.5 V (vs. RHE)의 영역을 반복하여 전압홀기를 진행하였다. AST 전·후의 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)은 20 mV/s의 속도로 질소분위기에서 0.03-1.1 V (vs. RHE)의 영역을 측정하였다. 선형 주사전위법(linear sweep voltammetry, LSV)은 10 mV/s의 속도로 산소분위기에서 0.0-1.1 V (vs. RHE)의 영역을 각각 2,500, 1,600, 900, 400, 100 rpm으로 측정하였다. 모든 LSV 데이터는 IR-compensation 및 background capacitance current를 제거하여 보정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전극촉매 특성 분석

3.1.1 전극촉매 제조

폴리올법은 용매이자 환원제로 EG를 사용하며 유기계 안정제를 필요로 하지 않으면서 백금의 입자 크기를 용이하게 제어할 수 있는 촉매 합성법이다. 산화과정에서 생성되는 글리콜 음이온은 환원된 백금원자의 표면에 흡착되어 음의 표면 전위를 형성하고, 백금 원자간 전기적 반발력을 형성하여 입자간 뭉침현상을 방지해주는 안정제 역할을 하게 된다. 따

라서 pH 조절을 통해 글리콜 음이온의 농도를 조절함으로써 금속 입자의 크기를 조절 할 수 있다. 한편, pH가 높아질수록 백금의 입자 크기는 작아지지만, 백금 입자와 탄소간의 척력이 작용하여 담지율이 줄어들게 되므로 pH down 방법을 적용하여 담지량을 제어하였다. 백금 입자의 크기를 줄이기 위해서 반응의 pH를 6 이상에서 진행하고 그 이후 용액의 pH를 감소 시켰다.

제조된 전극촉매인 Pt/LC, Pt/MC, Pt/HC는 ICP 분석을 통해 백금의 담지량을 각각 40.1 wt%, 37.7 wt%, 40.9 wt%로 확인하였다.

3.1.2 특성화

세 종류의 지지체에 담지 된 백금 입자의 구조분석을 위해 XRD, Raman 및 TEM 분석을 진행하였다. Fig. 1의 XRD pattern에서 Pt (111), (200), (220) 면의 peak가 검출되었고, 이를 통해 백금 입자의 결정 구조가 face centered cubic (FCC) 구조임을 알 수 있다. 식 (3)의 Scherrer's equation을 통해 백금 입자의 평균 입자 크기를 확인할 수 있으며, Pt (111) 피크를 이용하여 계산된 Pt/LC, Pt/MC, Pt/HC의 평균 입자 크기는 4.1 nm, 3.5 nm, 4.2 nm로 확인하였다.

$$d = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3)$$

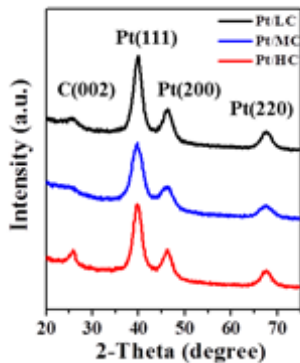


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Pt catalysts with three different carbon supports

d 는 결정질 입자의 평균 크기이며, κ 는 형상 계수(구형 결정의 경우=0.89), λ 은 X-선 파장(Cu K α :1.54 Å), β 는 반치폭(full width at half maximum, FWHM) intensity, θ 는 Bragg's angle이다.

Fig. 2(a), (c), (e)는 TEM 이미지로 구형의 나노 입자가 탄소 지지체 표면에 균일한 크기로 잘 분산되어 제조되었음을 확인하였다. Fig. 2(b), (d), (f)는 입자 크기 분포도로 250개의 나노 입자 크기를 측정하여 평균값을 구하였으며, Pt/LC, Pt/MC, Pt/HC 촉매의 백금 입자의 크기는 각각 3.9 nm, 3.6 nm, 4.1 nm로 확인되었다. 이는 XRD로 측정된 평균 입자 크기와 비슷하거나 작은 값을 보인다.

3.2 지지체 특성 분석

3.2.1 특성화

지지체의 비표면적을 측정하기 위해 액체질소를 공급하면서 질소 흡착-탈착 분석을 수행(Fig. 3[a])하

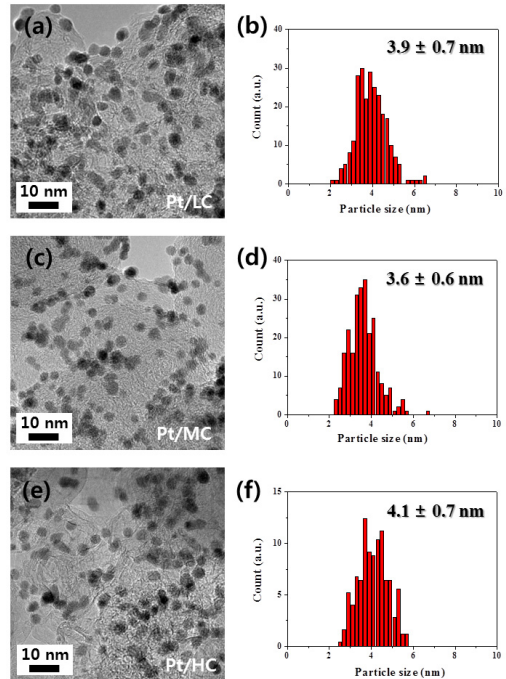


Fig. 2. FE-Transmission electron microscopy (FE-TEM) images and histograms of Pt particle sizes. (a), (b) Pt/LC, (c), (d) Pt/MC, and (e), (f) Pt/HC

였고, 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방정식에 의해 계산되었다. 비표면적은 LC>MC>HC 순으로, 각각 738.7 m²/g, 220.1 m²/g, 97.5 m²/g임을 확인하였다.

Fig. 3(b)의 XRD pattern에서 나타나는 C (002) peak은 HC가 가장 명확하고 큰 피크를 보이며, 계산된 탄소구조의 평균 층간간격(d_{002})은 0.347 nm로 순수 흑연의 평균 층간간격인 0.335 nm보다 높았지만 LC와 MC보다는 현저히 낮은 값을 보인다. 그러나 XRD의 C (002) peak으로는 탄소의 흑연성과 구조의 결합을 구분하기 힘들기 때문에 Raman 분석을 통해 G peak과 D peak을 구분하여 각 band에서 측정되는 intensity값으로 I_D/I_G ratio를 계산하였다.

Fig. 3(c)는 라만 분광 데이터로 D1 band와 G band의 강한 peak을 볼 수 있다. D1 band (1,350 cm⁻¹)는 disordered turbostratic 구조를, G band (1,575 cm⁻¹)는 ordered graphitic 구조와 D2 band (1,615 cm⁻¹)는 graphitic 구조의 표면 결합과 관련되어 있다. 크고 명확한 D1 band의 peak을 보이는 LC와 MC는 HC보다 낮은 결정성을 가진다고 할 수 있다. G band는 탄소 재료에 따라 위치와 모양이 다르게 나타나는데, HC가 흑연 단결정에서 나타나는 G band의 위치인 1,575 cm⁻¹에 가장 가까우며, LC와 MC 경우는 D2 band의 많은 영향을 받아 더 높은 파수에서 넓은 peak이 나타남을 확인하였다. I_D/I_G ratio 값이 작을수록 고휘연성 지지체로 판단할 수 있으며, 계산된 I_D/I_G ratio는 1.659 (LC)>1.057 (MC)>0.867 (HC)으로 각 지지체가 가지는 흑연성은 HC>MC>LC로 확인되었다.

3.2.2 열적 안정성 평가

Fig. 4(a)는 5°C/min의 속도로 800°C까지 열중량 분석을 진행한 그래프이다. 500-700°C 사이에서 지지체의 산화반응으로 급격한 중량 손실을 보인다. Fig. 4(b)는 열중량 그래프를 미분한 그래프로 온도의 on-set point로 타는점을 확인하였다. 흑연성이 높은 HC의 경우, 산화 및 열적안정성이 높은 것을 명확히 알 수 있다.^{18,21)}

3.3 전기화학적 평가

3.3.1 지지체 전기화학적 안정성 평가

Fig. 5의 CV 그래프를 보면 사이클에 따라 측정된 탄소 지지체의 double layer capacitance 면적 변화가

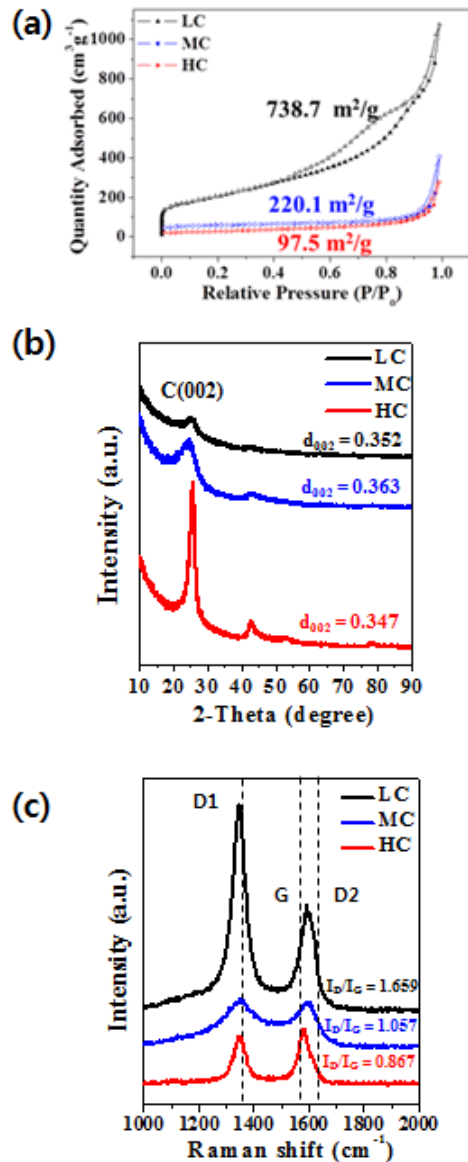


Fig. 3. Characterizations of three different carbon supports, LC, MC, and FC. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms, (b) X-ray diffraction patterns, and (c) Raman spectroscopy

지지체의 결정성과 반비례하는 경향성을 가짐을 알 수 있다¹³⁾. AST 전후 double layer capacitance 면적의 변화는 지지체의 전기화학적 안정성과 직접적으로 비례하며, LC의 경우 hydroquinone-quinone redox couple region인 0.6 V에의 peak이 명확히 보이며, 이는 탄소의 부식으로 인해 표면적이 증가하였으며, 지지체의 안정성이 상대적으로 낮은 것으로 해석될 수 있다. 변화가 가장 적은 HC가 가장 높은 전기화학적 안정성을 가지는 것으로 판단된다. 이 결과를 통해 탄소 지지체의 고혹연성이 전기화학적 내구성 향상에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

3.3.2 전극촉매 가속 열화 평가

모든 시료의 전기화학적 표면적(electrochemical surface area, ECSA)은 CV의 H desorption (0.03-0.4 V vs. RHE)의 peak 면적을 적분하였고, polycrystalline Pt에 대한 기준값인 $210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 을 사용하여 해당 표

면적으로 변환하여 계산하였다. 고전압 AST 50 k 전후의 ECSA 변화율과 0.9 V에서의 반파전위(half-wave potential, $E_{1/2}$) 변화값을 통해 내구성을 측정하였다. Fig. 6에서 Pt/HC은 double layer capacitance의 변화가 거의 보이지 않는다. 또한, 가장 작은 ECSA 변화율(-15.3%)과 $\Delta E_{1/2}$ 값(0 mV)을 보이며 높은 내구성을 보이며, double layer capacitance의 변화가 거의 보이지 않는다. 이것은 고혹연성의 HC가 상대적으로 다른 지지체들보다 전기화학적으로 더 안정적이기 때문에 AST 후에도 Pt/HC 촉매가 높은 활성을 유지하는 것으로 판단된다. Double layer capacitance

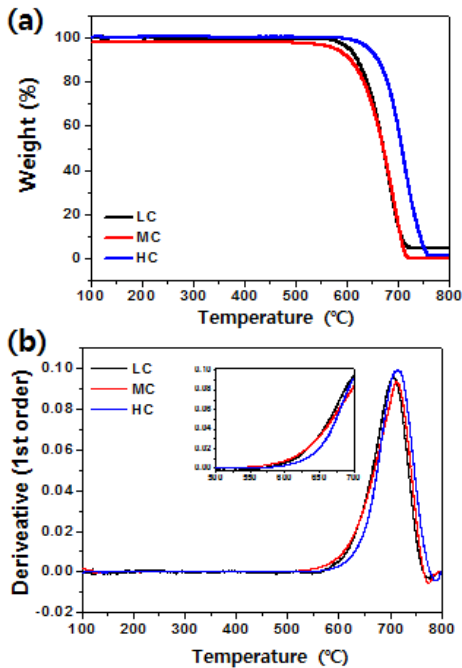


Fig. 4. Oxidation temperature of three different carbon supports measured by thermogravimetric analysis. (a) TGA curves, and (b) The dependence of the first derivative of the TGA signal on temperature

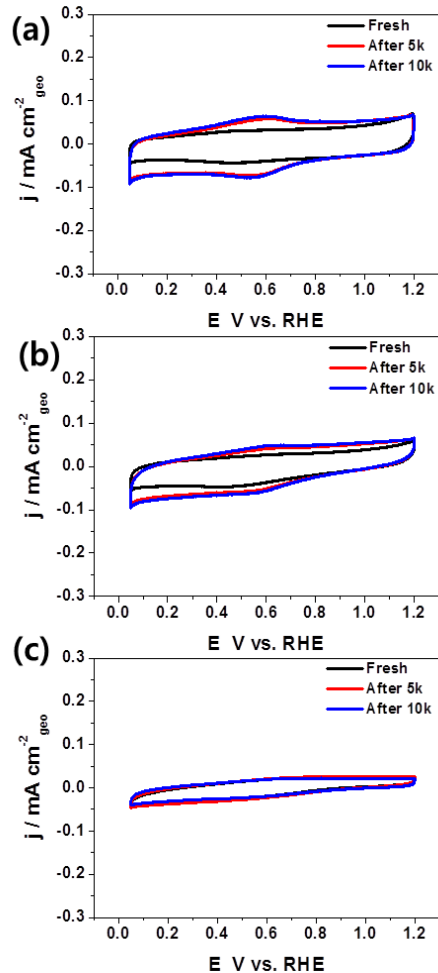


Fig. 5. Cyclic voltammograms of carbon supports before and after carbon corrosion AST. (a) LC, (b) MC, and (c) HC

의 변화량이 가장 큰 Pt/LC는 탄소의 부식이 가장 많이 일어났으며, 고전위 환경에서 낮은 내구성을 보인다. 하지만, Pt/LC의 ECSA 변화량(-17.6%)과 $\Delta E_{1/2}$ 값(-4 mV)은 Pt/MC보다 좋은 내구성을 보인다. 그 이유는 MC의 비표면적이 3배 정도 낮아 상대적으로 백금 입자가 지지체의 기공보다 표면에 존재할 확률이 높다. 그로 인해 표면에 존재하는 백금 입자들이 agglomeration 될 확률이 높아지므로 내구성 측면에서 불리할 것으로 판단된다.

Fig. 7은 합성된 시료의 AST 전후의 TEM images

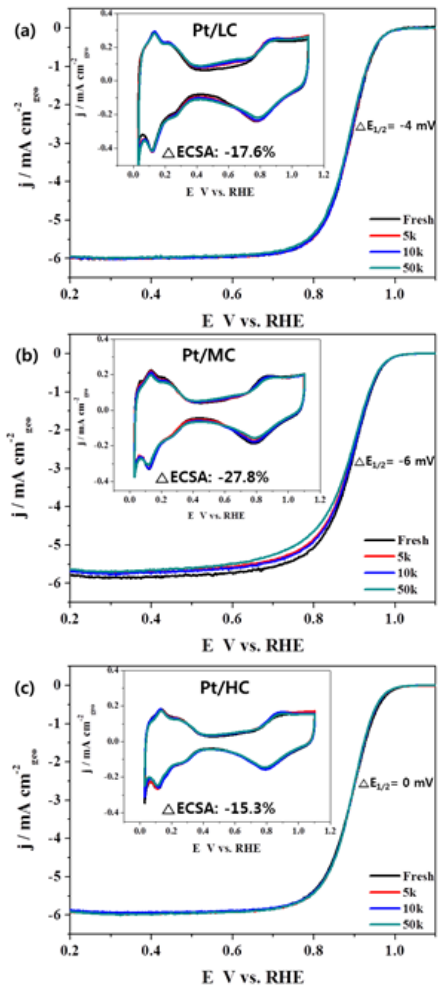


Fig. 6. Linear sweep voltammetry curves of samples before and after accelerated stress test 50k in O₂-saturated 0.1 M HClO₄. Inset showed the CVs before and after AST 50k

를 분석하였다. Pt/LC, Pt/MC 촉매의 경우 AST 50k cycles 후에 평균 입자 크기가 0.3 nm, 0.4 nm 커졌지만 Pt/HC의 입자 크기는 변화가 없었다. 이는 시료들의 AST 후의 ECSA 변화율과 일치하는 경향을 보인다고 할 수 있다. ECSA 손실은 내구성 테스트를 진행하면서 지지체가 산화되어 백금 입자와 지지체 사이의 연결부위가 파괴되어 백금 입자의 detachment가 일어났거나 electrochemical ostwald ripening에 의한 용해/재증착 또는 백금 입자의 agglomeration이 일어났을 것이라 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 지지체에 약 4 nm의 균일한 입자 크기 분포를 가지는 백금 입자를 담지하여,

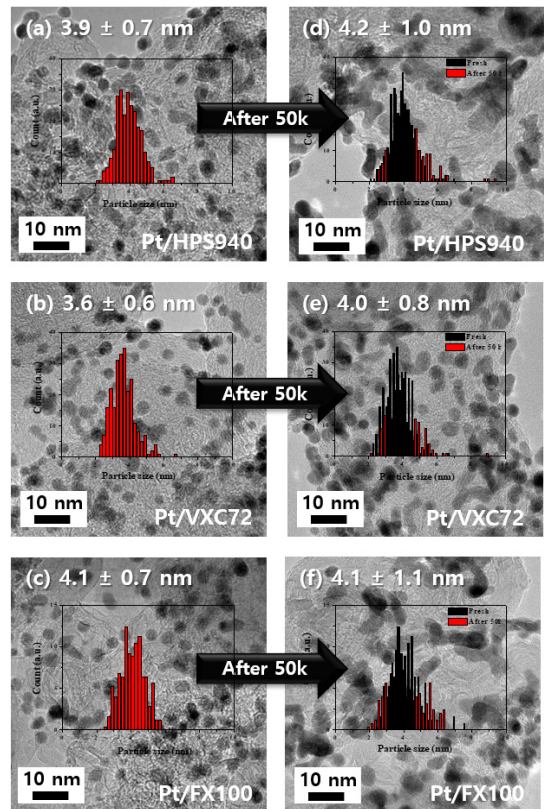


Fig. 7. FE-TEM images and histograms of Pt particle sizes (a, b, c) before, and (d, e, f) after 50k cycles.

고전압 환경에서 탄소 지지체 구조와 전극촉매의 내구성 사이의 상관관계에 대해 고찰하였다. 흑연성, 즉 구조적 결정성이 상이한 탄소계 지지체에 대한 XRD, Raman, TGA, TEM 분석결과와 전극촉매의 전기화학적 특성 변화 관찰을 통해 이들의 상호 연관성을 제시하고자 하였다. 결과적으로, 탄소계 지지체의 높은 흑연성은 고전위 환경에서 촉매의 내구성 향상에 뚜렷한 효과가 있음이 확인되었다. 특히 TGA를 통해 확인한 지지체 자체의 타는점(on-set point)은 전극촉매의 고전위 환경 내구성과 직접적인 연관성을 보였으며, 고내구성 지지체 선정을 위한 중요한 지표로 제시할 수 있음을 확인하였다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원의 “수소연료전지차 부품실용화 및 산업기반 육성사업”(과제번호 P0000273)으로 수행된 연구 결과입니다.

References

1. R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, and M. A. Inbody, “PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements”, *Journal of Power Sources*, Vol. 163, No. 1, 2006, pp. 76-81, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.009>.
2. R. Borup, J. Meyers, B. Pivovarov, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inada, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima and N. Iwashita, “Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation”, *Chem. Rev.*, Vol. 107, No. 10, pp. 3904-3951, doi: <https://doi.org/10.1021/cr050182l>.
3. P. Strasser and S. Kühl, “Dealloyed Pt-based core-shell oxygen reduction electrocatalysts”, *Nano Energy*, Vol. 29, 2016, pp. 166-177, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.047>.
4. M. Shao, Q. Chang, J. P. Dodelet, and R. Chenitz, “Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction”, *Chem. Rev.*, Vol. 116, No. 6, 2016, pp. 3594-3657, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>.
5. J. Islam, S. K. Kim, E. Lee, and G. G. Park, “Durability enhancement of a Pt/C electrocatalyst using silica-coated carbon nanofiber as a corrosion-resistant support”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 8, 2019, pp. 4177-4187, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.138>.
6. Y. Shao, G. Yin, and Y. Gao, “Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell”, *Journal of Power Sources*, Vol. 171, No. 2, 2007, pp. 558-566, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.004>.
7. K. H. Kim, J. D. Lee, H. Lee, S. H. Park, S. D. Yim, N. Jung, and G. G. Park, “Preparation of Shape-Controlled Palladium Nanoparticles for Electrocatalysts and Their Performance Evaluation for Oxygen Reduction Reaction”, *Transactions of the Korean hydrogen and new energy society*, Vol. 29, No. 5, 2018, pp. 450-457, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2018.29.5.450>.
8. 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”, *Electrochemical and Solid State Letters*, Vol. 8, No. 6, 2005, pp. A276, doi: <https://doi.org/10.1149/1.1896466>.
9. J. P. Meyers and R. M. Darling, “Model of Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 153, No. 8, 2006, pp. A1432-A1442, doi: <https://doi.org/10.1149/1.2203811>.
10. A. P. Younga, J. Stumperc, and E. Gyenge, “Characterizing the Structural Degradation in a PEMFC Cathode Catalyst Layer: Carbon Corrosion”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 156, No. 8, 2009, pp. B913-B922, doi: <https://doi.org/10.1149/1.3139963>.
11. L. Castanheira, L. Dubau, M. Mermoux, G. Berthomé, N. Caqué, E. Rossinot, M. Chatenet, and F. Maillard, “Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: From Model Experiments to Real-Life Operation in Membrane Electrode Assemblies”, *ACS Catal.*, Vol. 4, No. 7, 2014, pp. 2258-2267, doi: <https://doi.org/10.1021/cs500449q>.
12. J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, A. A. Topalov, A. Kostka, F. Schüth, and K. J. J. Mayrhofer, “Degradation Mechanisms of Pt/C Fuel Cell Catalysts under Simulated Start-Stop Conditions”, *ACS Catal.*, Vol. 2, No. 5, 2012, pp. 832-843, doi: <https://doi.org/10.1021/cs300024h>.
13. J. Speder, A. Zana, I. Spanos, J. J. K. Kirkensgaard, K. Mortensen, M. Hanzlik, and M. Arenz, “Comparative degradation study of carbon supported proton exchange membrane fuel cell electrocatalysts – The influence of the platinum to carbon ratio on the degradation rate”, *Journal of Power Sources*, Vol. 261, 2014, pp. 14-22, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.039>.
14. J. Wang, G. Yin, Y. Shao, S. Zhang, Z. Wang, and Y. Gao, “Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst”, *Journal of Power Sources*, Vol. 171, No. 2, 2007, pp. 331-339, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.084>.

15. R. Sharma and S. M. Andersen, "Quantification on Degradation Mechanisms of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Catalyst Layers during an Accelerated Stress Test", *ACS Catal.*, Vol. 8, No. 4, 2018, pp. 3424-3434, doi: <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00002>.
16. E. Antolini, "Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 88, No. 1-2, 2009, pp. 1-24, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.030>.
17. J. H. Park, S. M. Hwang, G. G. Park, S. H. Park, E. D. Park, and S. D. Yim, "Variations in performance-degradation behavior of Pt/CNF and Pt/C MEAs for the same degree of carbon corrosion", *Electrochimica Acta*, Vol. 260, 2018, pp. 674-683, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.015>.
18. D. A. Stevensa, M. T. Hicksc, G. M. Haugenc, and J. R. Dahna, "Ex Situ and In Situ Stability Studies of PEMFC Catalysts Effect of Carbon Type and Humidification on Degradation of the Carbon", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, No. 12, 2005, pp. A2309-A2315, doi: <https://doi.org/10.1149/1.2097361>.
19. F. Coloma, A. Sepulvedaescribano, and F. Rodriguezreinoso, "Heat-Treated Carbon-Blacks as Supports for Platinum Catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 154, No. 2, 1995, pp. 299-305, doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1171>.
20. L. Castanheira, W. O. Silva, F. H. B. Lima, A. Crisci, L. Dubau, and F. Maillard, "Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere", *ACS Catal.*, Vol. 5, No. 4, 2015, pp. 2184-2194, doi: <https://doi.org/10.1021/cs501973j>.
21. X. X. Wang, Z. H. Tan, M. Zheng, and J. N. Wang, "Carbon nanocages: A new support material for Pt catalyst with remarkably high durability", *Scientific Reports*, Vol. 4437, No. 4, 2014, doi: <https://doi.org/10.1038/srep04437>.