

과산화수소를 이용한 Pt계 촉매의 인산 이온 피독 특성 정량 평가 방법

양승원 · 박정진 · 정용진*[†] · 권용재[†]

서울과학기술대학교 에너지환경대학원
01811 서울특별시 노원구 공릉로 232
*한국교통대학교 화공신소재고분자공학부 화공생물공학전공
27469 충청북도 충주시 대소원면 대학로 50

(2018년 9월 4일 접수, 2019년 3월 25일 수정본 접수, 2019년 3월 27일 채택)

The Measurement Method Using Hydrogen Peroxide for Quantification of Phosphate Ion Poisoning of Pt Based Catalyst

Seungwon Yang, Jeongjin Park, Yongjin Chung*[†] and Yongchai Kwon[†]

Grad. School of Energy and Environment, Seoul National Univ. of Science and Technology, 232, Gongreung-ro, Nowon-gu, Seoul, 01811, Korea

*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National Univ. of Transportation,
50, Daehak-ro, Daesowon-myeon, Chungju-si, Chungcheongbuk-do, 27469, Korea

(Received 4 September 2018; Received in revised form 25 March 2019; accepted 27 March 2019)

요 약

본 연구에서는 HT-PEMFC 공기극용 Pt계열 연료극 촉매의 인산이온 피독 특성에 대한 새로운 평가 방법을 제시하였다. 이를 위하여, 기존의 전기화학적 인산이온 피독 측정법인 CV와 ORR RDE 측정법이 갖고 있는 문제점을 저감하기 위하여, 과산화수소를 Pt 촉매와의 반응물로 이용하여 고농도 인산 이온 분위기에서의 내피독성 측정값 오차를 감소시켰다. 그 결과 인산이온 농도 0.1 M 이하의 저농도와 0.5 M 이상의 고농도에서 인산농도 대비 전류밀도의 변화가 직선적으로 나타나, 실제 HT-PEMFC의 구동 환경과 유사한 고농도의 인산이온 분위기에서의 Pt계 인산이온 피독 정량화에 대하여 기존의 측정방법에 비해 우수함을 확인하였다.

Abstract – A new measurement method is suggested to quantify the phosphate poisoning of cathodic Pt catalyst for HT-PEMFC. To do that, hydrogen peroxide was used as an indicator to reduce the error which has been occurred in conventional electrochemical measurement such as CV or ORR RDE with high concentration of phosphate ions. As a result, the current density induced from the reaction of hydrogen peroxide decomposition increased proportionally to the concentration of phosphate ion while the conventional methods show has a significant error with high concentration of phosphate ion. Thus, it is confirmed that the suggested way is superior to the conventional measurement method for the quantification of phosphate ion poisoning in an atmosphere similar to the actual operation condition of HT-PEMFC.

Key words: Phosphoric acid, Platinum catalyst, Hydrogen peroxide, Poisoning mechanism, PEMFC

1. 서 론

고온형 고분자전해질 막 연료 전지(HT-PEMFC)는 고온구동의 이점인 일산화탄소(CO)피독에 대한 내저항성, 빠른 반응 속도와 연료 전처리 및 시스템 구성의 용이성 등과 같은 장점과, 구동 중 발생하는 열을 이용한 복합발전에 따른 높은 효율에 기인하여 최근 빌딩 및 가정용 전원으로 최근 주목받고 있다[1,2]. 그러나 HT-

PEMFC의 다양한 장점에도 불구하고, 장기적인 신뢰성의 결여 및 백금(Pt) 등 고가 촉매의 다량 소비로 인한 비용증가 등의 문제로 인해 실적용은 널리 이루어지고 못하고 있다. 특히, HT-PEMFC에서 분리막으로 널리 사용되고 있는 인산이 추가된 폴리이미다졸(polybenzimidazole)(PBI/H₃PO₄)은 높은 양성자 전도도 및 HT-PEMFC의 고온 작동 온도 범위(120~200 °C)에서의 내열성 등 장점 때문에 HT-PEMFC에서 선호되어왔지만[3,4], Pt와 인산이온의 강한 결합에 의한 산소 환원 반응(Oxygen reduction reaction, ORR)의 저하는 공기극의 성능저하로 인한 HT-PEMFC의 장기안정성 문제를 일으키는 것으로 알려져 있다[1,2].

이러한 문제를 해결하기 위해 금속 산화물, 전이 금속(Ni, Sn 등) 등 비귀금속계 촉매 및 Pt계 합금 촉매가 인산 내구성 및 비용 절감

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ychung@ut.ac.kr, kwony@seoultech.ac.kr

*이 논문은 연세대학교 설용건 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

과 내인산피독성 향상을 위하여 연구되고 있으며[1,4,5], 피독 내구성을 확인하기 위한 방법으로는 ORR 회전 디스크 전극(rotating disk electrode, RDE) 측정법 등 전기화학적 측정법과 극미세 구조 분석용 광역 X선 흡수분석법(EXAFS) 및 X선 흡착 분광법(XAS)과 같은 광학적 측정법이 주로 사용되어 왔다[3,4]. 이 중 ORR RDE 측정법은 실험이 비교적 간단하고, 적은 비용이 소요되는 장점이 있어 가장 널리 사용되고 있으나, 고농도 인산 환경에서의 측정 신뢰성이 낮아지는 문제로 실제 구동환경에 대한 모사가 불가능한 단점을 갖고 있으며[6], 광학적 측정법은 비용과 측정시간이 과도하게 소요되고, 구동환경의 모사가 매우 어렵기 때문에 촉매의 개발을 위한 일반적 분석방법으로 활용하기가 어려운 제약이 있다.

본 논문에서는 저비용과 빠른 분석시간을 기반으로 실제 구동환경이 모사 가능한 HT-PEMFC 연료극 촉매의 인산피독 특성 평가 방법을 개발하고, 이를 기존 방법과 비교하였다. 이를 위해 산소(O₂)에 의한 환원 반응의 대안으로 과산화수소(H₂O₂)에 의한 환원 반응(HPRR)을 이용하였으며, 이의 전류 밀도를 전기 화학적으로 측정하고 기존의 전기화학적 측정법과 비교하였다.

2. 실험

2-1. 시약

상용 Pt/C (Commercial Pt/C, Platinum, nominally 40% on carbon black HiSPECTM 4000, Alfa Aesar), H₂O₂ (Hydrogen peroxide, 35% w/w aq. soln., stab., Alfa Aesar), HClO₄ (Perchloric acid, 70%, SAMCHUN Chemical), H₃PO₄ (Phosphoric acid, 85.0%, SAMCHUN Chemical), 상용 Nafion 117 현탁액(Nafion® 117 Solution, ~5%, Sigma Aldrich) 등을 사용했다.

2-2. 특성 평가

분말 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 측정은 Bruker D8 advance X-ray diffractometer (Cu K α)를 사용하여 수행되었으며, X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)은 VG Scientific Escalab 250 (Al K α X-ray source)을 사용하여 측정하였다. 특성평가의 측정을 위한 촉매는 상용 촉매와 인산과 상용 Pt/C를 1:1 비율로 혼합한 후 여과 및 세척하여 인산 피독된 상용 Pt/C를 비교 분석하였다.

2-3. 전기화학적 측정법

시료 성능 평가를 위해 정전위기를 이용한 전기화학적 측정을 진행하였다. 전기화학 측정법은 CHI 720D, CH Instrument, USA 정전위기를 사용하였고, CV (cyclic voltammetry, 순환전압전류법), LSV (linear sweep voltammetry, 선형주사전위법) 측정을 위하여 삼전극 실험을 진행했다. 상대전극은 백금선, 기준전극은 Ag/AgCl (3.0 M NaCl)을 사용하였다. 작업 전극은 IPA와 증류수, 상용 Nafion 117 현탁액을 첨가하여 제조한 촉매잉크를 탄소전극에 10 μ l 올려 건조하여 제조했다[7].

전해질은 0.1 M HClO₄를 사용했으며 인산피독 실험 시, 추가로 1 mM~1 M H₃PO₄ 용액과 1 mM~20 mM H₂O₂를 첨가 혼합하였다.

전해질의 pH는 전기 화학 실험 전체에 대해 pH 1로 일정했다. CV와 함께 RDE 측정법으로 ORR 전류밀도를 측정했다. RDE 실험은 용액에 직접 기체 및 용액을 공급하였으며 CV 측정의 경우

질소를 통해 산소가 제거한 반면 산소와 H₂O₂는 각각 ORR 측정과 H₂O₂ 반응성 측정 시 주입 되었다. 전위 주사속도(scan rate)는 CV와 H₂O₂반응성 측정에서 100 mV·s⁻¹로 ORR에서 20 mV·s⁻¹ 진행됐다. 각 실험의 결과는 -0.3~1.0 V의 영역에서 20 mV·s⁻¹의 주사속도로 3회 활성화한 후 측정하였으며, 모든 실험은 20 °C에서 시행되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 인산피독된 Pt/C 촉매의 광학적 분석

인산이온에 의한 피독에 따른 Pt촉매의 변화를 확인하기 위해, 인산에 의해 피독된 Pt와 피독되지 않은 Pt의 두 가지 시료에 대한 XRD 및 XPS 측정을 수행했다. XRD 측정(Fig. 1a)결과, 두 촉매 사이에 차이가 발견되지 않았으며, 인산이온이 Pt의 격자 구조에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 이는 Pt표면에 인산 이온에 의한 단순 흡착됨으로서 피독현상이 발생된다는 Roth등의 연구결과와 일치하는 결과로서[3,8], 인산에 의한 Pt의 성능저하가 결정구조의 변화가 아닌 인산이온의 표면 흡착에 의한 결과임을 확인 할 수 있다.

이와 달리, XPS 측정에서는 인산에 의해 피독된 Pt/C 촉매의 경우, 인산피독이 되지 않는 Pt/C에서 나타나지 않았던 P2p 봉우리(peak)가 명확히 나타났으며(Fig. 1b), O1s 봉우리도 증가하였음을 확인 하였다. 또한, P-O 결합을 나타내는 533 eV(O1s) 및 135 eV(P2p) 영역의 신호가 상승하였으나[9,10], P-Pt 결합(~130 eV)은 관측되지 않은 것을 볼 때, 인산이온 피독이 인(P)이 아닌 산소(O)원자가

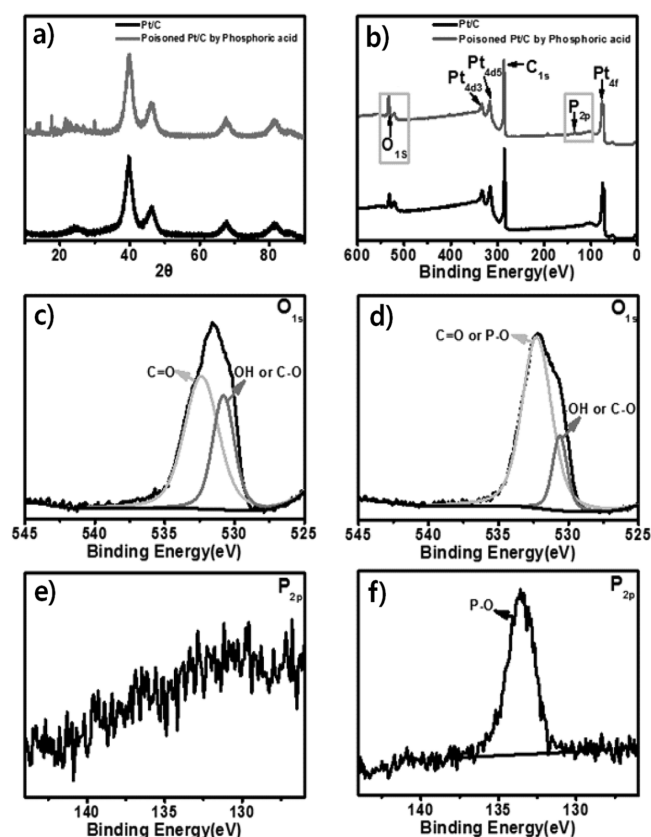


Fig. 1. XRD analysis results of a) Pt/C and b) poisoned Pt/C by phosphoric acid, and O1s and P2p peak analysis results by XPS of Pt/C(c) and e) and d) poisoned Pt/C by phosphoric acid (d) and f).

Pt 표면에 흡착되면서 발생한다는 것을 확인할 수 있었으며, Iwasita 등의 선행 연구 결과와도 일치하였다[8].

즉, XRD와 XPS의 결과, 인산이온이 Pt의 표면에 흡착되지만 Pt의 격자 구조를 변화시키지 않으며, Pt 표면에 흡착되는 인산이온은 Pt-O의 결합을 나타낸다는 것을 알 수 있었으며, 이로 인하여 PBI/H₃PO₄ 막에서 누출된 인산이온의 산소 원자가 Pt 촉매 표면에 흡착됨으로서, 성능을 저하시킴을 알 수 있다.

3-2. 인산피복된 Pt/C 촉매의 CV 분석법

Pt 촉매의 인산에 의한 피복 기작과 반전지 실험에서의 HT-PEMFC 구동환경 모사 조건 확인을 위하여 다양한 인산농도에서의 CV를 측정을 진행하였다. 일반적으로 HT-PEMFC 실구동시 PBI/H₃PO₄ 막에서 누출되는 인산이온의 양은 450 시간 운전 중 0.75~1.45 mg·cm⁻², 동 기간 중 Pt 촉매 표면에 흡착되는 인산이온의 양은 0.7 mg·cm⁻² 내외로 알려져 있다[11]. 따라서, 구동환경의 모사를 위해서는 고농도의 인산이온 분위기를 형성할 필요가 있으며, 이를 위하여 다양한 농도 범위의 인산이 함유된 전해질로 사용하여 (1 mM, 10 mM, 0.1 M, 0.5 M 및 1 M), 고농도 인산이온 분위기에서의 Pt 촉매의 전기화학적 거동을 확인하였다. 또한, 충분한 수소이온의 공급을 위하여 짝염기(CIO₄⁻)가 금속이온과 결합력이 상대적으로 낮아 오차를 최소화 할 수 있는 HClO₄를 보조 전해질로 사용하였다[12].

그 결과(Fig. 2), Pt 촉매의 산화상태(Pt-O 또는 Pt-OH, 식 (1)을 나타내는 봉우리가 0.3~0.7 V (vs. Ag/AgCl)에 걸쳐 확인되었으며, 인산이 전해질로 함유되지 않은 경우 1.64 mA·cm⁻²이었던 최대전

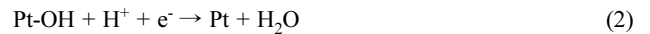
류밀도가 1 mM, 10 mM, 0.1 M, 0.5 M 및 1 M H₃PO₄을 주입 한 경우 각각 1.51(7.9), 1.32(19.5), 1.29(21.3), 1.19(27.4) 와 1.14 mA·cm⁻² (30.5%)로 감소되었다. 또한, 0.2~0.71 V 영역에서의 환원 반응(식 2)은 -2.90 mg·cm⁻²에서 -2.79(3.8), -2.57(11.4), -2.44(15.9), -2.19 (24.5), -2.04 mg·cm⁻² (29.7%)로 각각 감소되었다. 이는 고농도의 인산이온이 농도가 증가할수록 식 (4)와 같이 Pt의 활성부위(active site)를 막아 산소 반응성을 약화시킴을 다시 한 번 확인하는 결과로서, -0.15 V 부근에서 관찰된 수소 흡탈착이 모든 촉매에서 변화가 없음을 볼 때(Fig. 2a), 인산이온은 산소와의 반응성에만 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

3-2-1. Pt 산화 기작

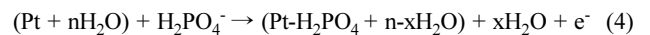
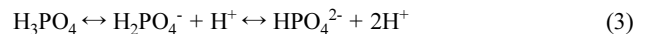
흡착(adsorption)



탈착(Desorption)



Pt의 인산피복 기작



인산의 농도별 피복현상을 살펴보면 0.1 M 이하(저농도)와 1 M 이상(고농도)에 상이한 경향을 나타내는데, 우선 저농도에서는 전해질 내부에 인산이온이 충분치 못하기 때문에 Pt의 산소 활성부위에 식 (4)와 같은 피복현상이 전류감소의 주된 원인으로 알려져 있다[5]. Fig. 2의 산화반응 봉우리가 0.1 M 이하의 저농도에서 전류밀도 감소를 나타내 기존의 연구와 일치하였다[1,4,5]. 그러나 0.5 M 이상의 고농도에서도 전류밀도 감소가 지속되며, Fig. 2b에 나타난 0.1~0.25 V 부근에서 새로운 봉우리가 관측되었는데, 이 반응은 인산이온의 흡탈착에 의해 형성되는 것으로[4,5], 저농도와 고농도에서 인산의 산소 반응 저해효과가 다른 기작으로 형성됨을 나타낸다.

인산은 높은 점도를 가지고 있으며, 저농도에서는 인산이온의 양이 피복에 충분하지 않아, 산이온의 증가가 산화반응의 저해가 미치지 않지만, 고농도에서는 높은 점도로 인해 추가적인 인산이온이 Pt 활성부위에 추가적인 흡착을 발생시켜, 새로운 봉우리가 형성되어 기존의 연구와 일치하는 결과를 확인할 수 있었다[4,13]. 하지만 고농도 인산이온 분위기에서의 CV 반응은 촉매의 피복 특성을 대표할 수 없음을 확인 하였다.

3-3. 인산피복된 Pt/C 촉매의 RDE 분석법

CV에서 확인한 고농도에서의 반응저해현상에 대한 추가 확인과 HT-PEMFC에서 인산피복에 대한 ORR의 영향을 확인하기 위해 각 조건에서의 RDE 측정을 시행하였다. Fig. 3의 결과에서 볼 수 있는 것처럼 인산이온이 존재하지 않는 환경에서 0.66 V였던 개시 전위는 1 mM, 10 mM, 0.1 M, 0.5 M 및 1 M의 인산농도에서 0.65, 0.645, 0.64, 0.64 및 0.64 V로 저농도에서만 감소하였으며, 0~0.3 V 영역에서 관찰된 한계전류는 인산이온이 존재하지 않는 환경에서 -5.8 mA·cm⁻²를 나타낸 전류밀도가 -5.8(0), -5.8(0), -5.75(0.9), -5.1(12.1), -4.4 mA·cm⁻² (24.1%)로 감소하여, 고농도 영역에서만 크게 감소함을 확인하였다. 즉, 저농도 인산영역(1 mM~0.1 M)과 고농도 인산영

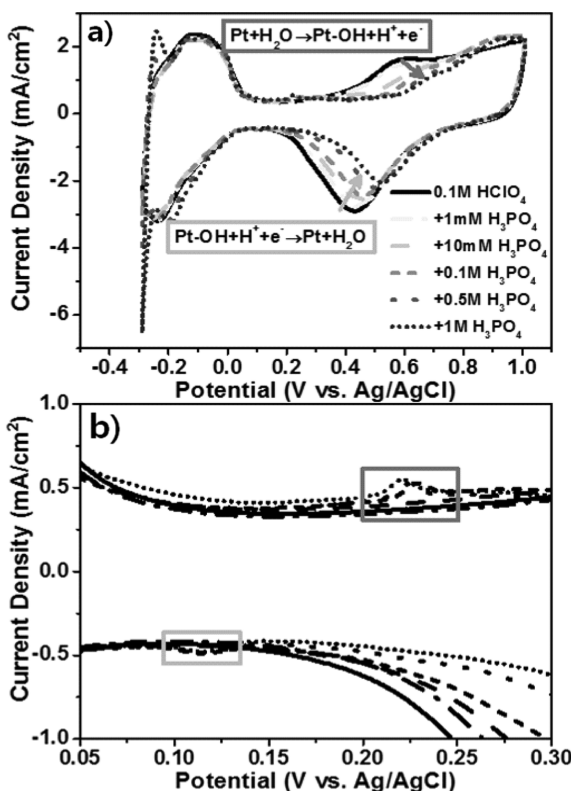


Fig. 2. CV curves of Pt/C catalyst with different concentration of phosphate ions. For the tests, 0.1 M HClO₄ was used as an electrolyte in N₂ saturated with scan rate of 100 mVs⁻¹.

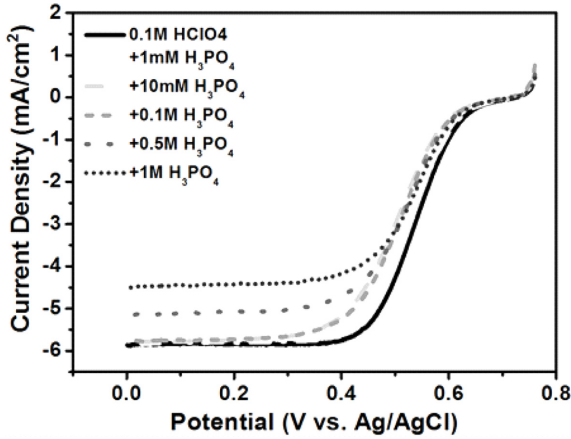


Fig. 3. ORR test result of Pt/C catalyst with different concentration of phosphate ions. For the tests, 0.1 M HClO₄ was used as an electrolyte in N₂ saturated with scan rate of 20 mVs⁻¹.

역(0.5 M-)에서 각기 다른 경향성을 나타냈으며, 저농도인 경우 반과 전위가 농도의 증가에 따라 Pt 활성부위의 피독으로 인해 점차 감소하며, 고농도에서는 Pt 활성부위의 피독과 전해질 점도 변화에 따른 O₂의 물질전달 감소효과가 복합적으로 발생하며, 반과전위의 추가적인 감소 없이 한계전류만 감소한다. 인산피독 측정 기준의 변화로 고농도 영역의 촉매 성능을 대표할 수 없음을 확인할 수 있었다[6,14].

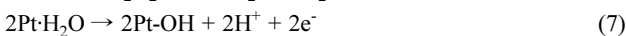
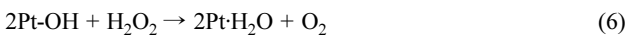
이러한 문제점을 개선하기 위하여 ORR실험의 산소를 대신하여 과산화수소를 반응물로 사용하였으며, 과산화수소의 반응기작은 식 (5)-(9)(피독되지 않은 경우) 및 식 (10)(인산피독된 경우)와 같다[15-17].

3-3-1. Pt/C의 HPOR(Hydrogen Peroxide Oxidation Reaction) 및 HPRR(Hydrogen Peroxide Reduction Reaction) 기작

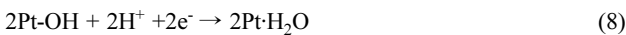
흡착(adsorption)



HPOR



HPRR

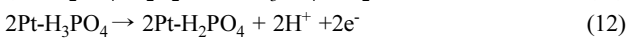
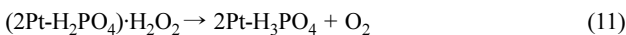


3-3-2. 인산피독된 Pt/C의 HPOR 및 HPRR 기작

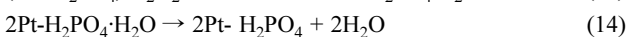
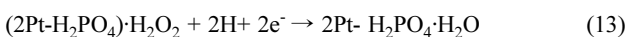
흡착(adsorption)



HPOR



HPRR



과산화수소 반응의 특이점으로는 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이,

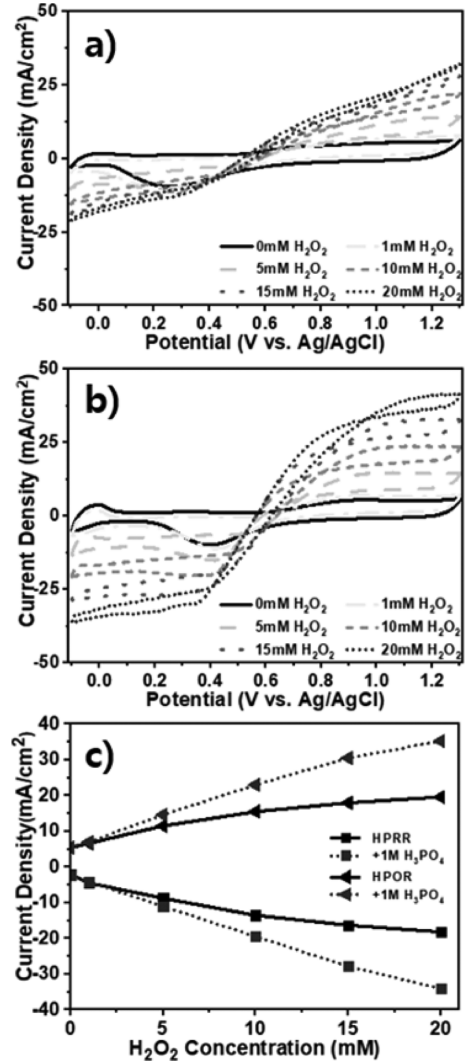


Fig. 4. CV curves of Pt/C catalyst with different concentration of H₂O₂ (a) without phosphate ions and (b) with 1 M of H₃PO₄, (c) the plot of current densities of (a) and (b) at 0.1 V (HPRR) and 1.0 V (HPOR). For the tests, 0.1 M HClO₄ was used as an electrolyte in N₂ saturated with scan rate of 100 mVs⁻¹.

고농도(1 M) 인산이온에 의해 피독된 Pt 촉매는 피독되지 않은 촉매에 비하여(Fig. 4a) 과산화수소의 산화 및 환원반응에 의한 전류 밀도가 크게 상승(Fig. 4b)하였으며, 과산화수소의 농도의 증가에 따라 그 차이가 더 크게 벌어지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 5처럼 인산피독이 진행될 경우 반응이 억제되는 기존의 ORR과 다르게 과산화수소는 제시된 식 (10)-(14)에 의하여 Pt 표면에 흡착된 인산이온이 과산화수소의 분해반응을 촉진시키며[15], 고농도 인산이온 환경에서도 그 효과를 확인할 수 있음을 알 수 있는 결과이다. 또한, 다양한 농도의 H₃PO₄과 H₂O₂의 농도와 전류간의 상관관계를 보여주는 Fig. 6에서 0.1 M HClO₄, 20 mM H₂O₂ 기준 1 mM, 10 mM, 0.1 M, 0.5 M 및 1 M H₃PO₄를 주입 한 경우 HPOR에 의한 산화전류 밀도는 각각 22.4, 23.6, 26.9, 27.2, 32.7, 35.2 mAcm⁻²로 나타났으며, HPRR에 의한 환원전류밀도는 21.0, -23.5, -25.0, -27.0, -29.7, -31.5 mA cm⁻²으로 측정되었다. 즉, CV 및 ORR과 달리 저농도 및 고농도 구분 없이 인산농도 대 전류밀도의 변화가 직선적으로 나타나며, 특히 고농도 과산화수소에서 그 효과가 더욱

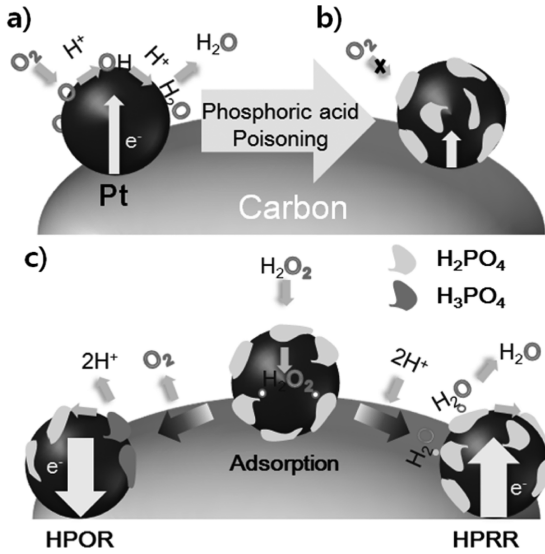


Fig. 5. The schematic illustration of proposed ORR reaction mechanisms a) without and b) with PA (Phosphate anion) poisoning, and c) HPOR and HPRR mechanisms with PA poisoning.

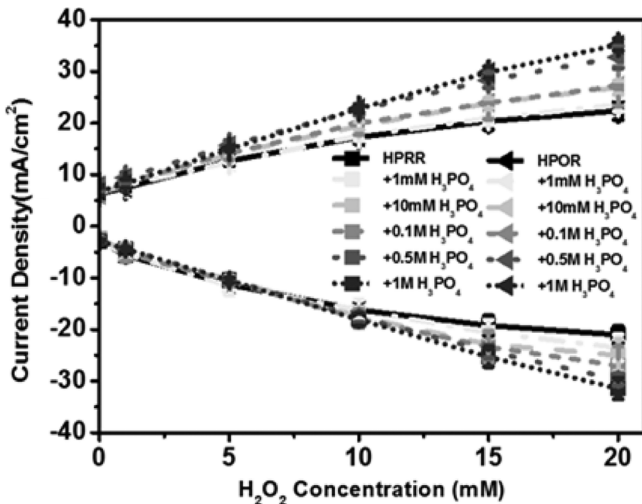


Fig. 6. The plot of current densities of HPRR (0.1 V) and HPOR (1.0 V) with various concentration of H₂O₂ concentration and phosphoric acid. For the tests, 0.1 M HClO₄ was used as an electrolyte in N₂ saturated with scan rate of 100 mVs⁻¹.

크게 나타나 기존 CV 및 ORR 실험을 효과적으로 대체할 수 있는 측정법임을 확인하였다. 즉, 과산화수소를 이용할 경우 CV와 ORR 실험에서 나타났던 물질전달 저해현상에 의한 고농도 인산 환경에서의 인산피독 정량화 문제를 효과적으로 해결 가능하며, 보다 HT-PEMFC의 구동환경에 가까운 상태에서의 측정이 가능함을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존 Pt 촉매 인산피독에 대한 전기화학적 측정법의 단점들을 개선하고, 민감도를 개선하기 위하여 인산이온의 과산화수소 분해 촉진 반응을 이용한 새로운 전기화학 측정법을 제시하였다. 고농도에서 물질전달 저해현상에 의하여 낮은 민감도와 피독

특성 평가에 오차를 나타낸 기존 측정법을 과산화수소와의 반응을 이용하여 HT-PEMFC의 실제구동환경을 모사한 고농도 인산분위 기에서의 민감도를 크게 향상시켰다.

감 사

이 연구는 2017년 한국연구재단에서 진행하는 기후변화대응사업 지원(No.2016M1A2A2937143)을 받아 수행되었습니다.

References

1. He, Q., Yang, X., Chen, W., Mukerjee, S., Koel, B. and Chen, S., "Influence of Phosphate Anion Adsorption on the Kinetics of Oxygen electroreduction on Low Index Pt(hkl) Single Crystals," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 12544-12555(2010).
2. Chandan, A., Hattenberger, M., El-kharouf, A., Du, S., Dhir, A., Self, V., Pollet, B. G., Ingram, A. and Bujalski, W., "High Temperature (HT) Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) - A Review," *J. Power Sources*, **231**, 264-278(2013).
3. Kaserer, S., Caldwell, K. M., Ramaker, D. E. and Roth, C., "Analyzing the Influence of H₃PO₄ as Catalyst Poison in High Temperature PEM Fuel Cells Using in-operando X-ray Absorption Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, **117**, 6210-6217(2013).
4. He, Q., Shyam, B., Nishijima, M., Ramaker, D. and Mukerjee, S., "Mitigating Phosphate Anion Poisoning of Cathodic Pt/C Catalysts in Phosphoric Acid Fuel Cells," *J. Phys. Chem. C*, **117**, 4877-4887(2013).
5. Park, H., Lim, D., Yoo, S. J., Kim, H., Henkensmeier, D., Kim, J. Y., Ham, H. C. and Jang, J. H., "Transition Metal Alloying Effect on the Phosphoric Acid Adsorption Strength of Pt Nanoparticles: an Experimental and Density Functional Theory Study," *Sci. Rep.*, **7**, Article number: 7186(2017).
6. Hsueh, K.-L., Gonzalez, E. R. and Srinivasan, S., "Effects of Phosphoric Acid Concentration on Oxygen Reduction Kinetics at Platinum," *J. Electrochem. Soc.*, **131**(4), 823-828(1984).
7. Park, J., Yang, S., Chung, Y. and Kwon, Y., "The Analysis Method for Evaluation of Phosphoric Acid Poisoning of Pt Based Catalyst by Using Hydrogen Peroxide Decomposition Reaction," *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, **28**(6), 669-674 (2017).
8. Nart, F. C. and Iwasita, T., "On the Absorption of H₂PO₄ and H₃PO₄ On Platinum: An *In Situ* Ft-ir Study," *Electrochim. Acta*, **37**(3), 385-391(1992).
9. Yang, G., Chen, Y., Zhou, Y., Tang, Y. and Lu, T., "Preparation of Carbon Supported Pd-P Catalyst with High Content of Elementphosphorus and its Electrocatalytic Performance for Formic Acid Oxidation," *Electrochem. Commun.*, **12**, 492-495(2010).
10. Sun, H., Xu, J., Fu, G., Mao, X., Zhang, L., Chen, Y., Zhou, Y., Lu, T. and Tang, Y., "Preparation of Highly Dispersed Palladium-phosphorus Nanoparticles and its Electrocatalytic Performance for Formic Acid Electrooxidation," *Electrochim. Acta*, **59** 279-283 (2012).
11. Oono, Y., Sounai, A. and Hori, M., "Influence of the Phosphoric Acid-doping Level in a Polybenzimidazole Membrane on the Cell Performance of High-temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Power Sources*, **189**, 943-949(2009).

12. Kadiri, F. E., Faure, R. and Durand, R., "Electrochemical Reduction of Molecular Oxygen on Platinum Single Crystals;" *J. Electroanal. Chem.*, **301**, 177-188(1991).
13. Conway, B. E. and Novak, D. M., "Hysteresis in Formation and Reduction of Submonolayer Quantities of Surface Oxide at Pt in an Almost Anhydrous Solvent;" *J. Electrochem. Soc.*, **128**(5), 956-962(1981).
14. Deng, Y., Wiberg, G. K. H., Zana, A. and Arenz, M., "On the Oxygen Reduction Reaction in Phosphoric Acid Electrolyte: Evidence of Significantly Increased Inhibition at Steady State Conditions;" *Electrochim. Acta*, **204**, 78-83(2016).
15. Hall, S. B., Khudaish, E. A. and Hart, A. L. "Electrochemical Oxidation of Hydrogen Peroxide at Platinum Electrodes. Part IV: Phosphate Buffer Dependence;" *Electrochim. Acta*, **44**, 4573-45829 (1999).
16. Atsounaros, I., Schneider, W. B., Meier, J. C., Benedikt, U., Biedermann, P. U., Auer, A. A. and Mayrhofer, K. J. J., "Hydrogen peroxide electrochemistry on platinum: towards understanding the oxygen reduction reaction mechanism" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 7384-7391(2012).
17. Gomez-Marin, A. M., Rizo, R. and Feliu, J. M., "Some Reflections on the Understanding of the Oxygen Reduction Reaction at Pt(111);" *Beilstein J. Nanotechnol.*, **4**, 956-967(2013).