

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0121658 (43) 공개일자 2012년11월06일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01M 4/92</i> (2006.01) <i>B01J 23/40</i> (2006.01) <i>B01J 21/18</i> (2006.01) <i>B01J 37/16</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0039589 (22) 출원일자 2011년04월27일 심사청구일자 2011년04월27일	(71) 출원인 이화여자대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교) 재단법인대구경북과학기술원 대구광역시 달성군 현풍면 상리 50-1 (72) 발명자 심준호 서울특별시 서대문구 이화여대길 52, 화학 나노화학과 (대현동, 이화여자대학교) 이영미 서울특별시 서대문구 이화여대길 52, 화학 나노화학과 (대현동, 이화여자대학교) (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인엠에이피에스

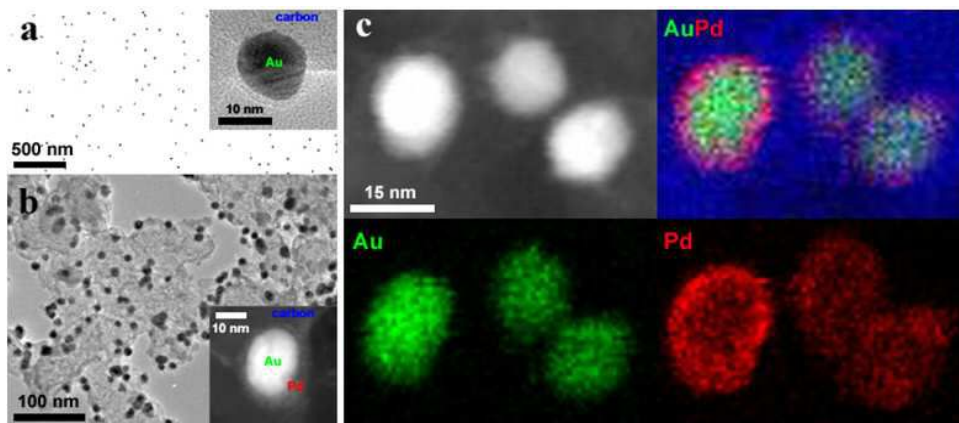
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 이금속성 A u P d 나노입자를 포함하는 산소-환원용 전극촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본원은 탄소계 지지체에 담지된 이금속성(bimetallic) AuPd 나노입자를 포함하는 산소-환원용 전극촉매 및 이의 제조방법, 및 상기 산소-환원용 전극촉매를 포함하는 연료전지에 관한 것으로, 상기 본원에 따른 산소-환원용 전극촉매는 산성 조건 하에서의 우수한 산소-환원 활성과 함께 안정성 및/또는 알코올 내성을 나타낸다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이종목

서울특별시 서대문구 이화여대길 52, 화학 나노화
학과 (대현동, 이화여자대학교)

김지영

서울특별시 서대문구 이화여대길 52, 화학 나노화
학과 (대현동, 이화여자대학교)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10-BD-01

부처명 교육과학기술부

연구사업명 대구경북과학기술원 연구운영비지원

연구과제명 신재생에너지 지능형 로봇 융합기술 개발

주관기관 재단법인대구경북과학기술원

연구기간 2010.01.01 ~ 2010.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

탄소계 지지체에 담지된 이금속성(bimetallic) AuPd 나노입자를 포함하는, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 이금속성 AuPd 나노입자는 Au 코어 및 상기 Au 코어를 둘러싼 Pd 셸을 포함하여 형성된 것인, 산소-환원용 전극촉매

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 Pd 셸은 다공성 Pd 층을 포함하는 것인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 다공성 Pd 층은 Au 나노입자의 표면에 팔라듐 양이온의 갈바닉 치환반응(galvanic replacement reaction)에 의한 자발적 환원 반응에 의해 증착된 것인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 이금속성 AuPd 나노입자에 있어서 Au : Pd의 중량비는 1 : 0.1 내지 1인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 이금속성 AuPd 나노입자에 있어서 Au : Pd의 중량비는 1 : 0.15 내지 0.8인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 이금속성 AuPd 나노입자에 있어서 Au : Pd의 중량비는 1 : 0.5 내지 0.7인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 이금속성 AuPd 나노입자는 1 nm 내지 20 nm 의 크기를 가지는 것인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 탄소계 지지체는 카본블랙, 그래파이트카본, 탄소나노튜브(carbon nanotube), 탄소 섬유(carbon fiber) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

산성 조건 하에서 안정성을 가지는 것인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

산성 조건 하에서 알코올에 대한 내성을 가지는 것인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 산소-환원용 전극촉매를 함유하는 캐소드를 포함하는, 연료전지.

청구항 13

탄소계 지지체에 담지된 Au 나노입자를 형성하고;

상기 탄소계 지지체에 담지된 Au 나노입자 표면에서 팔라듐 양이온의 자발적 환원에 의하여 Pd을 증착하여 이금속성(bimetallic) AuPd 나노입자를 형성하는 것;

을 포함하는, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 산소-환원용 전극촉매의 제조방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 팔라듐 양이온의 자발적 환원에 의하여 Pd 을 증착하는 것은, 상기 팔라듐 양이온을 포함하는 전구체 용액과 상기 탄소계 지지체에 담지된 Au 나노입자를 혼합하여, 상기 탄소계 지지체에 담지된 Au 나노입자 표면에서 갈바닉 치환반응(galvanic replacement reaction)에 의하여 상기 팔라듐 양이온이 상기 Au 나노입자 표면으로부터 Au를 금 양이온으로 산화시켜 에칭하는 것에 의하여 Pd로 환원되어 증착됨으로써 상기 이금속성(bimetallic) AuPd 나노입자를 형성하는 것을 포함하는 것인,

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 산소-환원용 전극촉매의 제조방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 탄소계 지지체에 담지된 Au 나노입자 표면에서 갈바닉 치환반응에 의하여 증착된 Pd은 다공성 Pd층을 형성

하는 것인,

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 산소-환원용 전극촉매의 제조방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 팔라듐 양이온을 포함하는 전구체는 PdCl_2 를 함유하는 것인,

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 산소-환원용 전극촉매의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 이금속성(bimetallic) AuPd 나노입자를 포함하는 산소-환원용 전극촉매 및 이의 제조방법, 및 상기 산소-환원용 전극촉매를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 들어, 연료전지 분야에서 백금을 대체할 전극촉매 물질에 관한 연구가 지속적으로 요구되고 있다. 특히, 연료 전지용 캐소드에서 높은 과전압을 요구하는 부진한 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction; ORR)에 의해 주로 감소되기 때문에, ORR을 위한 연료 전지용 산소극 촉매가 가장 중요한 연구 영역 중 하나로 여겨지고 있다. 현재, Pt 또는 Pt-기반의 전극촉매가 ORR에 대해서 높은 활성에 의해 연료 전지에서 캐소드 촉매로서 가장 널리 사용되고 있으나, Pt의 높은 단가 및 제한된 공급량으로 인해, 저 함량의 Pt-기반 또는 Pt를 함유하지 않는 효율적인 대체 촉매 개발에 많은 박차가 가해지고 있다. 또한 극소량의 Pt 로딩으로 촉매 활성을 개선하고자 나노입자와 같은 미세구조를 도입하거나 다른 금속과 Pt의 합금 방법과 같은 몇몇 방법들이 사용되었다. 예를 들어, 비백금 전극촉매로서 상대적으로 저가의 전이금속(예를 들어, Pd)을 기재로 하는 나노구조 물질, 표면이 변형된 탄소기반의 나노소재(예를 들어, 질소-도핑 탄소 나노튜브) 및 이들의 조합이 일반적으로 연구되고 있다.

[0003] Pt에 비해 경제적이고 풍부한 금속들 중 하나로서, Au의 전기촉매적 활성이 연구되었으나, Au의 빈약한 화학흡착 특성으로 인해 일반적으로 낮은 촉매 활성을 나타낸다. 근래에는, 전기촉매적 활성을 개선하기 위해 나노입자 또는 다공성 구조를 사용하여 부피에 대한 표면 비율을 증가시키는 방법 및 표면 개질 또는 타 금속과의 합금 방법 등이 주로 시도되고 있다. 그러나, 순수한 Au를 기재로 하는 촉매는 ORR에 대하여 Pt-기재 촉매에 비해 낮은 활성을 나타내고 있어, 우수한 촉매 활성을 위해 Au에 대한 개질 또는 합금 금속으로서 Pt가 일반적으로 선택되고 있다. 실제로, AuPt 합금 나노입자는 ORR 및 메탄올 산화 반응(methanol oxidation reaction; MOR)에 대해 높은 촉매 활성을 갖는 것으로 보고되고 있다. 최근에는, Pt 나노입자를 함유하는 Au로서 자발적 증착 방법(spontaneous deposition method)을 이용하여 Pt가 도입된 Au 나노입자를 ORR 과 포름산 각각에 대하여 평가하는 연구가 보고되었다. 변형된 갈바닉 치환반응(galvanic replacement reaction)을 이용하여 공동(hollow cavity)을 갖는 스펀지형 Au/Pt (코어/셸) 전극 촉매의 합성이 제시되었고 그 결과로서 ORR 및 MOR에 대한 증가된 촉매 활성이 보고되었다.

[0004] 한편, Pd가 Pt와 매우 유사한 특성(예를 들어, 주기율표 상 같은 군, 동일한 FCC 결정 구조 및 유사한 원자크기)을 가지고 있으면서도 Pt에 비해 저렴하고 더 풍부하기 때문에, 많은 관심을 받고 있다. 실제로, 많은 Pd-기재 전극촉매가 Pt-무함량 촉매 후보 중 하나로서 최근 몇 년 동안 많이 연구되었다. Pd 및 Pt 사이의 상당한 유사성으로 인해, Pt 대신 Pd가 코팅되거나 합금된 Au 촉매계가 도입되었다. 예를 들어, Pd-코팅 나노다공성 Au 및 나노다공성 Au-Pd 합금을 합성하고 ORR 및 MOR 각각에 대하여 평가하였다. 게다가, 염기성 조건 하에서 에탄올 산화에 대한 Pd-개질 Au 나노입자는 메탄올, 에탄올 및 포름산 산화에 대해서 증가된 촉매 활성을 나타냄이 보고되었다. 그러나, 이러한 촉매들은 나노다공성 Au 상의 Cu 템플레이트(template)의 미달전위석출(underpotential deposition; UPD) 후 Pd로의 치환; 다성분 메탈 글라스의 생성 후 탈합금(dealloying); 환원제(예를 들어, 아스코르브산)를 사용한 나노구조의 Au 템플레이트 상에 Pd 전구체 환원 등과 같은 다소 복잡한 합성 과정을 필요로 하는 문제가 있다. 게다가, 이러한 Au-Pd 이금속성 촉매는 산성 환경 하에서 Pd의 상대

적으로 낮은 안정성에 의해 중성 또는 염기성 환경에서만 활성을 나타내는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에, 본원은, Pt를 포함하지 않으면서 우수한 산소-환원 활성과 안정성을 가지는 산소-환원용 전극촉매를 제공하기 위한 것으로서, 구체적으로 이금속성(bimetallic) AuPd 나노입자를 포함하는 산소-환원용 전극촉매 및 이의 제조방법, 및 상기 산소-환원용 전극촉매를 포함하는 연료전지를 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 일 측면은, 탄소계 지지체에 담지된 이금속성(bimetallic) AuPd 나노입자를 포함하는, 산소-환원용 전극촉매를 제공한다.

[0008] 본원의 다른 측면은, 상기 본원에 따른 산소-환원용 전극촉매를 함유하는 캐소드를 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0009] 본원의 또 다른 측면은, 탄소계 지지체에 담지된 Au 나노입자를 형성하고; 상기 탄소계 지지체에 담지된 Au 나노입자 표면에서 팔라듐 양이온의 자발적 환원에 의하여 Pd 을 증착하여 이금속성 AuPd 나노입자를 형성하는 것:을 포함하는, 상기 본원에 따른 산소-환원용 전극촉매의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본원은 추가 환원제 처리 없이 팔라듐의 자발적 환원을 통해 탄소계 지지체에 담지된 이금속성 AuPd 나노입자를 포함하는 산소-환원용 전극촉매를 용이하고 간단하게 제조할 수 있으며, 특히 상기 본원에 따른 산소-환원용 전극촉매는 탄소계 지지체에 담지된 Au 나노입자 코어 및 상기 Au 나노입자 코어 상에 형성된 다공성 Pd 셸을 포함하는 형태를 가짐으로써, 산성 환경 하에서 시판 Pt/C의 활성을 능가하는 우수한 산소-환원 활성과 함께 우수한 안정성 및 알코올 내성을 나타내어 연료전지에 있어서 캐소드로서 유용하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 자발적 환원 반응에 의해 합성된 (A) Au 나노입자 및 (B) AuPd(1:0.61)/C 나노입자의 TEM 이미지, 및 (C) AuPd(1:0.61)/C의 HAADF-STEM 이미지와 원소 맵핑 이미지를 나타낸 것이다: (A) 및 (B)의 확대도 부분은 각각 탄소 상의 단일 Au NP의 확대된 TEM 이미지 및 HAADF-STEM 이미지이고, (C)는 AuPd(1:0.61)/C의 대표 HAADF-STEM 이미지(좌측 상부 패널) 및 이의 Pd (적색) 및 Au (녹색) 원자 맵핑 이미지를 나타낸 것이고, 우측 상부 패널의 청색은 AuPd(1:0.61)/C의 탄소 지지체에 해당하는 것이다.

도 2는 (a) Au, (b) AuPd (0.5 mM PdCl₂), (c) AuPd (5 mM PdCl₂), (d) AuPd (10 mM PdCl₂), 및 (e) AuPd (20 mM PdCl₂)의 나노입자를 포함하는 대표 UV-vis 스펙트럼을 나타낸 것이다: 확대도는 PdCl₂ 수용액에 대한 흡광 스펙트럼을 나타낸다.

도 3은 10 mV s⁻¹의 스캐닝 속도에서 Ar-포화 0.1 M HClO₄ 용액 내에서 AuPd/C-개질 GC 전극으로부터 수득된 순환전압전류곡선 나타낸 것이다: 화살표는 Au/C 및 AuPd(1:0.15)/C 각각의 확대된 순환전압전류곡선을 나타내는 것이다.

도 4는 SEM-EDS에 의해 측정된 Pd/Au wt% 비율(0) 및 Pd 전구체 농도에 따른 표면 Pd 산화물의 집적 환원 전하(△)의 그래프를 나타낸 것이고, 전하 밀도는 GSA에 대한 정규화(normalization)에 의해 수득되었다.

도 5는 1600 rpm의 회전 속도 및 10 mV s⁻¹의 스캔 속도에서 벌크 Pt, Pt/C, Au/C, AuPd(1:0.15)/C, AuPd(1:0.49)/C, AuPd(1:0.61)/C, 및 AuPd(1:0.73)/C 각 전극의 O₂-포화 0.5 M H₂SO₄에서의 산소 환원에 대한 RDE 볼타모그램을 나타낸 것이고, 전류 밀도는 전극 GSA의 정규화에 의해 수득된 것이다.

도 6은 도 5의 RDE 데이터로부터 수득된 산소 환원에 대한 Koutecky-Levich 플롯(plot)을 나타낸 것이다: (△)

Pt/C, (O) AuPd(1:0.61)/C, 및 (□) AuPd(1:0.73)/C.

도 7은 AuPd(1:0.61)/C의 안정성 테스트 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 10 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 0.5 M 메탄올의 존재(실선) 및 비존재(점선) 시 탈산소화된 0.5 M H_2SO_4 용액에서의 (a) Pt/C, (b) AuPd(1:0.61)/C, 및 (c) AuPd(1:0.73)/C 촉매의 순환전압전류곡선을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0013] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0015] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0016] 이하, 본원의 산소-환원용 전극촉매, 이의 제조방법 및 상기 산소-환원용 전극촉매를 포함하는 연료전지에 대하여 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 본원의 일측면에 따른 산소-환원용 전극촉매는 탄소계 지지체에 담지된 이금속성 AuPd 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 일 구현예에 있어서, 상기 이금속성 AuPd 나노입자는 Au 코어 및 상기 Au 코어를 둘러싼 Pd 셸을 포함하여 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 일 구현예에 있어서, 상기 Pd 셸은 다공성 Pd 층을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 Pd 층은 Au 나노입자의 표면에서 팔라듐 양이온의 갈바닉 치환 반응(galvanic replacement reaction)에 의한 자발적 환원 반응에 의해 증착된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 일 구현예에 있어서, 상기 이금속성 AuPd 나노입자에 있어서 Au : Pd의 중량비는 약 1 : 약 0.1 내지 약 1인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 일 구현예에 있어서, 상기 이금속성 AuPd 나노입자에 있어서 Au : Pd의 중량비는 약 1 : 약 0.15 내지 약 0.8인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 일 구현예에 있어서, 상기 이금속성 AuPd 나노입자에 있어서 Au : Pd의 중량비는 약 1 : 약 0.5 내지 약 0.7인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 일 구현예에 있어서, 상기 이금속성 AuPd 나노입자는 약 1 nm 내지 약 20 nm의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 이금속성 AuPd 나노입자는 약 1 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 20 nm의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 일 구현예에 있어서, 상기 탄소계 지지체는 카본블랙, 그래파이트 카본, 탄소나노튜브(carbon nanotube), 탄소 섬유(carbon fiber) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0026] 일 구현예에 있어서, 상기 산소-환원용 전극촉매는 산성 조건 하에서 안정성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 일 구현예에 있어서, 상기 산소-환원용 전극촉매는 산성 조건 하에서 알코올 내성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 산소-환원용 전극촉매는 산성 조건 하에서 메탄올, 에탄올과 같은 알코올에 대하여 산성 조건에서도 내성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 본원의 일 측면에 따른 연료전지는, 상기 산소-환원용 전극촉매를 함유하는 캐소드를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 본원의 일 측면에 따른 상기 산소-환원용 전극촉매의 제조방법은, 탄소계 지지체에 담지된 Au 나노입자를 형성하고; 상기 탄소계 지지체에 담지된 Au 나노입자 표면에서 팔라듐 양이온의 자발적 환원에 의하여 Pd 을 증착하여 이금속성 AuPd 나노입자를 형성하는 것:을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 일 구현예에 있어서, 상기 팔라듐 양이온의 자발적 환원에 의하여 Pd 을 증착하는 것은, 상기 팔라듐 양이온을 포함하는 전구체 용액과 상기 탄소계 지지체에 담지된 Au 나노입자를 혼합하여, 상기 탄소계 지지체에 담지된 Au 나노입자 표면에서 갈바닉 치환 반응(galvanic replacement reaction)에 의하여 상기 팔라듐 양이온이 상기 Au 나노입자 표면으로부터 Au를 금 양이온으로 산화시켜 에칭하는 것에 의하여 Pd 로 환원되어 증착됨으로써 상기 이금속성 AuPd 나노입자를 형성하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 일 구현예에 있어서, 상기 탄소계 지지체에 담지된 Au 나노입자 표면에서 갈바닉 치환반응에 의하여 증착된 Pd 은 다공성 Pd층을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 일 구현예에 있어서, 상기 팔라듐 양이온을 포함하는 전구체는 PdCl_2 를 함유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[실시예]

[0035] 본 실시예에 있어서, 하이드로겐 테트라클로로아우레이트 트리하이드레이트(Hydrogen tetrachloroaurate trihydrate; $\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 시트르산나트륨($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 5.0 wt% Nafion, 및 헥사시아노철산칼륨(potassium hexacyanoferrate; $\text{K}_3[\text{Fe}_3(\text{CN})_6]$)은 Sigma Aldrich (St. Louis, MO)로부터 입수하였다. 염화팔라듐(PdCl_2) 및 카본블랙은 Alfa Aesar (Ward Hill, MA)로부터 입수하였다. 전해질로서 사용되는 황산(H_2SO_4) 및 과염소산(HClO_4)은 Dae Jung Co. (Korea)으로부터 구입하였으며, 염화칼륨(KCl)은 Duksan Co. (Korea)으로부터 입수하였다. 시판 Pt/C (20 wt% Pt loading on carbon Vulcan XC-72) 촉매는 E-TEK 제품이며, 메틸알콜은 Hayman (Witham, Essex, UK)로부터 입수하였다. 모든 용매 및 화학물질은 분석-시약 등급(analytical-reagent grade)이며 모든 용액은 $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ 탈이온수를 사용하여 제조하였다.

[0036] <실시예 1> 탄소-담지 AuPd/C 촉매의 제조

[0037] Au/C의 제조

[0038] Au 나노입자를 McFarland 등의 문헌(McFarland, A. D.; Haynes, C. L.; Mirkin, C. A.; Van Duyne, R. P.; Godwin, H. A. J. Chem. Edu. 2004, 81, 544A-544B)에 기재된 방법과 유사한 방법으로 합성하였다. 우선, 20 mL의 1.0 mM HAuCl_4 수용액을 비등할 때까지 가열한 후, 2 mL의 38.8 mM 시트르산염 용액을 강하게 교반하면서 상기 비등하고 있는 용액에 첨가하였다. 상기 용액의 색이 연한 황색, 보라색, 및 진한 적색으로 단계적으로 변하였으며, 진한 적색일 때 교반을 멈추고 상기 용액을 사용하기 전까지 암조건 하에 보관하였다. 상기 Au 나노입자용액을 물에 분산된 탄소 담지체(2.0 mg/mL)와 5시간 동안 교반하면서 혼합하였고, 결과적으로 생성된 탄소 담지 Au 나노입자(Au/C)를 여과한 후 증류수로 충분히 세척하였다. 상기 Au/C를 4000 rpm에서 20분 동안 원

심분리에 의하여 세척액으로부터 분리하고, 이와 같은 세척 과정을 적어도 3회 반복하였다. 그 후, 상기 원심 분리 셀의 바닥에 가라앉은 세척된 Au/C을 진공 환경 하에서 완전히 건조 후 사용하였다.

[0039] **Au 나노입자 상에 Pd의 자발적 증착**

[0040] AuPd/C를 하기와 같이 제조하였다.

[0041] 물에 분산된 Au/C 용액(1 mg/mL)을 다양한 농도(0.5, 5, 10, 및 20 mM)의 PdCl₂와 혼합하고 5시간 동안 실온에서 교반하여, Au 나노입자 표면 상에 Pd 박막을 증착하였다. 상기 현탁 상태로 제조된 AuPd/C를 여과하고 증류수로 완전히 세척하여 반응하지 않은 Pd 전구체를 제거하였다. 상기 AuPd/C 촉매를 진공 환경 하에서 완전히 건조시키고 사용하기 전까지 냉장고에 보관하였다.

[0042] **<실험예 1> 전극촉매의 분석**

[0043] 상기 실시예 1과 같이 제조한 촉매의 표면 형태 및 조성을 확인하기 위해, 고해상도 투과 전자 현미경 (HR-TEM; JEOL JEM-3010, 300 kV) 이미지를 취득하였다. 원소 맵핑 이미지를 FEI Tecnai F20 스캐닝 투과 전자 현미경 (STEM)을 사용하여 취득하였다. 석영 셀이 구비된 HP-8452A 분광광도계를 사용하여 상기 Au/C 및 AuPd/C 하이드로졸의 UV-vis 스펙트럼을 취득하였다. 상기 AuPd/C 촉매의 원자 조성 비율을 주사 전자 현미경(scanning electron microscope; SEM)(Jeol JSM-6700F)를 구비한 에너지 분산 X-선 분광법(energy dispersive X-ray spectroscopy; EDS)을 사용하여 분석하였다.

[0044] **<실험예 2> 전기화학적 측정**

[0045] 유리 탄소(glassy carbon; GC) 디스크 전극 표면[지름 = 3 mm, Bioanalytical Systems, Inc. (BAS)]을 다음과 같이 Pt/C, Au/C, 및 AuPd/C 촉매 각각과 함께 독립적으로 로딩하였다. 우선, 탈이온수에 실시예 1의 촉매를 혼합하여(2.0 mg/mL) 각 촉매 현탁액을 제조하였다. 10 μ L의 상기 각 현탁액을 GC 디스크 상에 피펫팅하여 적용시킨 후 건조하였다. 이러한 단계를 3회 반복하여 GC 디스크 전극을 제조하였다. 그런 다음, 10 μ L의 Nafion 용액(0.05 wt%)을 상기 건조된 전극 위에 적용시키고 상온에서 건조시켰다. 벌크 Pt (bPt) 전극 (지름 = 3 mm, Bioanalytical Systems, Inc.)을 비교예로서 사용하였다. ORR에 대한 실시예 1의 촉매의 활성을 회전 디스크 전극(rotating disk electrode; RDE) 전압전류법(voltammetry)으로 평가하였다. 모든 전기화학적 실험을 포화 칼로멜 기준전극(calomel reference electrode; SCE)과 Au와이어 상대 전극을 구비한 RDE-1 rotor 및 BAS 100 B/W 전기화학 분석기(Bioanalytical Systems Inc.)를 사용하여 수행하였다. 상기 RDE 실험은 10 mV s⁻¹의 스캔 속도에서 산소 또는 질소(Dong-A gas Co.)로 포화된 0.5 M H₂SO₄ 수용액 중에서 실행되었다. 순환 전압전류법(cyclic voltammetry; CV)을 900B 이중정전위기(bipotentiostat) (CH Instrument, Inc.)를 사용하여 실시하였다. 담지 전해질로서 0.1 M KCl을 함유하는 10 mM K₃Fe(CN)₆ 수용액 내에서 대시간전하법(chronocoulometry; CC)에 의해 결정된 각 개질된 전극의 기하학적 표면적(geometric surface area; GSA)에 대한 정규화(normalization)를 통해 측정 전류를 전류 밀도로 변환하였다.

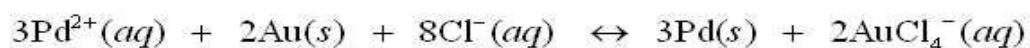
[0046] **<특성 분석 결과>**

[0047] **AuPd/C의 특성**

[0048] 상기 제조된 Au NP 및 AuPd/C의 형태 및 크기를 TEM 이미지로 확인하였다. 도 1의 a는 탄소 담지체 상에 로딩되기 전 및 후(도 1의 확대도)의 Au 나노입자의 전형적인 TEM 이미지를 나타낸 것으로, Au 나노입자 (지름 약 13 nm)는 거의 구형의 좁은 입자 분포(narrow size distribution)를 확인할 수 있었다. 로딩이 되면, 상기 Au 나노입자는 크기 분포의 변화 없이 탄소 지지체 상에 잘 분산되었다(도시하지 않음). Au 나노입자 상에 Pd의 자발적 증착 후에, 결과적으로 수득된 AuPd 나노입자 역시 모체 Au 나노입자와 유사한 크기를 나타내며 탄소 지지체 상에 고르게 분산되었다(도 1의 b). 실제로, Au 나노입자 및 AuPd 나노입자 사이에 주목할만한 크기 차이는 관찰되지 않았으며(도 1의 a 및 b의 확대도 참조), 이는 자발적 Pd 층 증착이 Au 에칭과 관련되어 있음을 나타내는 것이다. 다시 말해, Au 코어 상의 Pd 코팅이 아마도 갈바닉 치환 반응(GRR)과 유사 메커니즘을 통해 일어난 것으로 보인다. Au(III) (AuCl₄⁻/Au, +1.002 V vs. NHE)가 Pd(II) (Pd²⁺/Pd, 0.951 V vs. NHE)에 비해 약간 더 양의(positive) 표준 환원 전위를 갖는 것을 고려하였을 때, Au 및 Pd(II) 사이의 GRR(하기 반응식 1)

은 매우 유리하지 않을 것으로 예상되며, 염소 이온 농도가 다소 높을 때에만 AuPd 나노입자를 생성할 것으로 예상된다. 반면에, SEM-EDS에 의해 평가된 Pd/Au의 wt% 비율은 Au 코어 상에 상당히 유리한 Pd 층 증착을 시사한다. 실제로, 평균 Pd/Au wt% 비율(각 촉매의 10개의 상이한 위치에서의 측정치임)은 하기와 같이 Pd 전구체 농도에 따라 증가하였다: 0.5, 5, 10, 및 20 mM PdCl₂에 대하여 각각 0.15 ± 0.06, 0.49 ± 0.08, 0.61 ± 0.11, 및 0.73 ± 0.11. 이하 본 실시예에서는, 일련의 제조된 AuPd/C 촉매를 조성에 따라 AuPd(Au:Pd wt% 비율)/C로서 표기하였다. 이외에도, Au 감소에 대한 Pd 증가의 물비는 약 1.5:1로, 특히 Pd 전구체 농도가 ≥10 mM일 때 Au/Au(III) 및 Pd(II)/Pd 사이의 GRR 비율과 잘 일치한다. 반면에, Au(III)/Pd의 치환 물비는 Pd 전구체 농도가 낮을 때, 즉, 3.5 (0.5 mM PdCl₂) 및 2.4 (5 mM PdCl₂)일 때, 1.5 초과인 것으로 측정되었으며, 이는 GRR 이외에 미달전위석출(underpotential deposition; UPD)과 같은 다른 프로세스가 Pd 층 형성에 관여되어 있을 것이라는 것을 암시하는 것이다. Au 에칭과 관련되어 GRR과 유사한 Pd 증착이 관찰되는 이유는, 환원 전위로부터의 열역학적 예상과는 반대로, Au 나노입자 표면 상에 PdCl₂로부터의 염소 음이온이 흡착되어, 증가된 국부 염소 음이온 농도를 유도함으로써 하기 반응식 1의 우측으로 평형상태를 이동시킴에 의해 AuCl₄⁻으로의 Au 산화 및 Pd²⁺ 환원을 촉진시킬 수 있기 때문인 것으로 보인다:

[반응식 1]



EDS에 의해 측정된 Au 및 Pd의 총 평균 wt%는 제조된 모든 촉매에 대하여 약 10 wt%이었다. 증착된 Pd 층은 TEM 이미지에서 Au 코어와 쉽게 구분되지 않는데, 이는 Au 나노입자 표면의 Pd층의 에피택셜(epitaxial) 성장을 시사하는 것이다. 반면에, HAADF-STEM(high-angle annular dark-field scanning TEM; HAADF-STEM) 분석은 Au 나노스피어(nanosphere) 코어 및 Pd 셸 주위를 명암차로 구별하여 나타냈다. 실제로, HAADF-STEM 이미지에 있어서 탄소에 담지된 단일 AuPd(1:0.61) NP의 근접 검사는 더 어두운 셸로부터 더 밝은 코어를 구별할 수 있도록 한다(도 1의 b의 확대도). 이는, HAADF-STEM에서의 명암 변화가 원소의 원자수의 제공에 비례하기 때문에 나노입자가 코어(Au)보다 더 가벼운 원소(Pd)를 포함하는 셸로 형성되어 있음을 나타내는 것이다. Au 및 Pd의 원소 맵핑은 균일하게 증착된 Pd 박막 셸로 봉입된(encapsulated) Au 코어로 형성된 AuPd 나노입자 구조를 명백하게 나타내고 있다(도 1의 c).

상기 나노입자를 UV-vis 흡광 분광법에 의하여 추가 분석하였다. TEM 분석에 추가하여, 모체 Au 나노입자의 크기를 UV-vis 흡광 스펙트럼으로 성공적으로 측정할 수 있었다. 시트레이트 환원제(citrate reductase)를 이용하여 제조된 Au 나노입자의 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance; SPR)에 기인된 ~ 520 nm에서의 강한 흡광도가 Au 나노입자 콜로이드 용액에서 관찰되었다(도 2의 a). 상기 Au 나노입자 함유 용액의 색깔은 나노입자의 크기 및 모양에 의존한다. 520 nm에서의 흡광 피크는 TEM 이미지에서 측정된 Au 나노입자 크기(약 13 nm)와 밀접하게 관련되어 있다. 반면에, 520 nm에서의 Au SPR 은, 사용된 Pd 전구체의 농도가 증가함에 따라 감소하고, Pd 전구체의 농도가 ≥ 10 mM인 경우 사라졌다 (도 2의 b 내지 e). 이러한 관찰 결과는 Pd 층이 Au NP 코어를 완전히 덮는다는 것을 추가로 입증하는 것이다. UV-vis 흡광 측정에서의 탄소의 간섭 및 용액으로부터 탄소 지지체 없이 나노입자의 수집이 어려운 것에 기인하여, 탄소 지지체가 없는 상태에서 상기 나노입자 촉매 및 반응하지 않은 잔존 Pd 전구체(Pd²⁺)를 포함하는 용액에 대하여 UV-vis 스펙트럼이 획득되었음을 유의하여야 한다. 그러므로, 증가된 PdCl₂ 농도에 따라 415 nm까지 단계적으로 증가하는 흡광 강도는 Pd²⁺에 의한 것이다. 실제로, PdCl₂만을 함유하는 용액에 대한 흡광 스펙트럼은 농도에 비례하여 흡광 강도가 증가하였으며(도 2의 확대도), 이는 도 2의 c 내지 e에서 415 nm까지의 흡광도가 잔류 Pd²⁺에 의한 것임을 암시하는 것이다.

Au/C 및 AuPd/C 촉매의 전기화학적 특성을 Ar-포화 0.1 M HClO₄ 용액 내에서 CV에 의해 확인하였다. 본 실시예에서, 도 3에 도시된 CV를 포함하는, 촉매에 대한 모든 전기화학적 결과는 상응하는 GSA에 대한 정규화 후에 전류 밀도로서 나타냈다. 전극의 GSAs를 J. H. Shim 등의 문헌(J. H. Shim, J. Kim, C. Lee and Y. Lee, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 305)에서 기재된 바와 같이, CC(chronocoulometry)에 의해 0.1 M KCl을 함유하는 10 mM K₃Fe(CN)₆ 용액 내에서 평가하였다. CC vs. time^{1/2}에서 측정된 전하의 선형 플롯의 기울기로부터, GSAs

가 기질 GC 전극(0.071 cm^2)에서보다 더 크게 결정되었다(촉매 로딩에 따라 약 $0.080 \sim 0.110 \text{ cm}^2$). 이는 AuPd/C 촉매가 GC 전극의 절연체 상에 고르게 로딩되어 증가된 GSA를 야기함을 나타내는 것이다.

[0054] 각 촉매가 로딩된 GC 전극으로부터의 정규화된 순환전압전류곡선(Normalized cyclic voltammogram)은 세 개의 특이 영역을 나타냈다: 이중층 정전용량 영역(double layer capacitive region), 수소 흡착/탈착 영역, 및 금속 산화물 형성/환원 영역. 특히, 수소 흡착/탈착 영역과 금속 산화물 형성/환원 영역 사이의 정전용량 백그라운드 전류 밀도가 Au/C에서 AuPd/C로 증가하는 것이 관찰되었으며 AuPd/C에서 Pd:Au 비율이 증가함에 따라서도 증가하였다. TEM 이미지로부터 측정된 입자 크기가 나노입자에 관계없이 차이가 없으므로, 정전용량 전류에서의 변화는 Au NP 코어 상에 형성된 다소 다공성인 Pd층을 가리키는 것으로, 다공성 Pd층은 실제 표면 영역을 증가시킨다.

[0055] $\sim 0.0 \text{ V}$ 보다 더 음(negative)의 전위 범위에서 일어나는 수소 흡착/탈착은 Au/C에서는 나타나지 않았다. 한편, 잘 규정된 수소 피크가 AuPd/C에서 나타나고 Pd:Au 비율이 증가함에 따라 증가하는데, 이는 Au 코어 상에 Pd 셀이 성공적으로 증착되었음을 뒷받침해주는 것이다. 금 전극에서 수소 흡착이 일어나지 않는다는 것은 널리 공지되어 있다. 0.55 V 로부터의 애노딕(anodic) 스캔은 Pd 표면 산화물의 형성에 상응하며 이들의 환원에 상응하는 0.30 V 에서의 캐소딕(cathodic) 스캔에서 종료된다. 높은 Pd:Au 비율을 갖는 AuPd/C 촉매에서, 캐소딕 피크, 좀더 정확하게는, 0.39 V 에서 표면 Pd 산화물 환원에 대하여 통과된 집적된 전하량이, 낮은 Pd:Au 비율을 갖는 AuPd/C 촉매에서보다 컸으며, 이는 정전용량 전류 밀도에서 관찰된 것과 일치하는, 증가된 Pd 표면적을 나타내는 것이다.

[0056] 도 4는 일련의 AuPd/C 촉매의 Pd:Au wt% 비율 및 Pd 전구체 농도에 따른 표면 Pd 산화물 환원에 대한 전하량을 나타낸 것이다. 상기 기재된 바와 같이, 일반적으로는 전구체 농도가 높아질수록 Pd:Au wt% 비율 및 전하량도 증가하나, Pd:Au 비율은 단계적으로 증가하는 반면, Pd의 실제 표면적에 상응하는 전하는 0.5 mM 에서 5 mM 의 PdCl_2 농도에서 약간 증가했다가 10 mM 까지의 PdCl_2 농도에서 크게 증가하였다. 이는 촉매 활성화에 관련된 것으로 생각되는 Au 코어 상의 Pd층의 가장 효과적인 다공도(porosity)가 실험한 전구체 농도 중에서 10 mM 의 농도에서 나타났음을 암시하는 것이다.

[0057] <전기화학적 측정 결과>

[0058] 촉매에서의 ORR

[0059] ORR에 대한 Au/C 및 일련의 AuPd/C 촉매의 촉매 활성을 산화 조건 하에서 RDE 전압전류법을 사용하여 조사하였다. 도 5는 1600 rpm 에서 O_2 -포화 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 용액 내에서 기록된 각 촉매-로딩 GC 전극의 정규화된 RDE 전압전류법 곡선을 나타낸 것이다. 비교를 위해, 시판 Pt/C 촉매-로딩 GC 및 벌크 Pt 디스크 전극의 ORR 활성 역시 평가하였다. ORR이 AuPd(1:0.73)/C 및 Pt/C에 대하여 약간 더 양(positive)의 전위에서 시작되었으며, 그 다음으로 AuPd(1:0.61)/C에서 거의 근접하여 시작되었다. 실제로, ORR 온셋(onset) 전위는 하기 순서로 좀더 양(positive)의 값을 나타냈다: AuPd(1:0.73)/C $\approx$ Pt/C > AuPd(1:0.61)/C > AuPd(1:0.49)/C $\approx$ AuPd(1:0.15)/C > 벌크 Pt >> Au/C. 반파 전위($E_{1/2}$) 역시 ORR 시작 전위와 유사한 것으로 관찰되었다. AuPd(1:0.61)/C (0.53 V vs. SCE)에서의 $E_{1/2}$ 수치가, 훨씬 더 가파른 RDE 곡선 형태에 의한 시작 전위와 반대로, AuPd(1:0.73)/C (0.52 V vs. SCE) 및 Pt/C (0.49 V vs. SCE) 둘 다에서보다 좀더 양(positive)의 값을 나타내고 있으며, 이는 AuPd(1:0.61)/C에서의 좀더 신속한 ORR 동역학을 나타낸 것이다. 실제로, 혼합된 반응-확산 조절 영역에서의 RDE 곡선 모양은 한계 전류 밀도의 중간 90% 변화에 대한 ΔE 수치로부터 좀더 분명하게 확인할 수 있다(즉, 더 적은 ΔE 에 대하여, 더 가파른 곡선 기울기): 측정된 ΔE 수치는 AuPd(1:0.61)/C에서 0.087 V ; AuPd(1:0.73)/C에서 0.15 V ; 및 Pt/C에서 0.22 V 이었다. 게다가, 다른 촉매에 비해 높은, 유사한 확산-한계 전류 밀도가 AuPd(1:0.61)/C 및 AuPd(1:0.73)/C에서 관찰되었다.

[0060] Koutecky-Levich (K-L) 방정식을 사용하여 다양한 전극 회전 속도에서 수득된 RDE 전압전류법 결과로부터 두 개의 우수한 AuPd/C 촉매(1:0.73 및 1:0.61) 및 시판 Pt/C에 대하여 ORR 코스 중에 전이된 전자수(n)를 계산하였다:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.62nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}}$$

[0061]

[0062]

상기 방정식에서 j 는 총 전류 밀도이고, j_k 는 반응 전류 밀도이며, j_d 는 확산 전류 밀도이다. n 은 ORR에서 전이된 전자수이고, F 는 패러데이 상수이며, C_{O_2} (1.1×10^{-6} mol cm⁻³)는 산소의 포화 농도이고, D_{O_2} (1.4×10^{-5} cm² s⁻¹)은 산소의 확산계수이며, v 는 용액의 동점도(kinematic viscosity)(1.0×10^{-2} cm² s⁻¹)이고, ω 는 전극 회전률이다. 계산을 위한 파라미터는 K.-L. Hsueh 등의 문헌[K.-L. Hsueh, D.-T. Chin, S. Srinivasan, J. Electroanal. Chem. 153 (1983) 79-95]에서와 같다.

[0063]

도 6은 0.10 V (vs. SCE)에서 RDE 전류 밀도를 사용한 ORR의 K-L 플롯(j_d^{-1} vs. $\omega^{1/2}$)을 나타낸 것이다. 플롯은 완전한 직선 형태로서, ORR 동역학이 반응물질 농도에서 우선순위를 가짐을 의미하는 것이다. K-L 플롯의 경사도로부터 계산된 n 수치는 Pt/C, AuPd(1:0.61)/C, 및 AuPd(1:0.73)/C 촉매에 대하여 각각 3.94, 4.01, 및 4.09 이었다. 4-전자 이동을 통한 직접 ORR 경로가, 촉매의 안정성에 부정적인 영향을 미치는 과산화수소를 생산하는 2-전자 전이 경로보다 바람직하다. 실제로, 주 ORR 산물로서 물을 생산하는, 4-전자 전이 ORR 경로는 세 촉매 모두에서 우세하였다.

[0064]

상기 실험예에서 실험된 모든 양상(예를 들어, ORR 시작 및 반파 전위, 한계 전류 밀도 수준, RDE 곡선 형태, 및 n 수치)이 AuPd/C (특히 1:0.61의 최적 Au:Pt 비율을 갖는 AuPd/C)의 높은 ORR 활성, 심지어는 시판 Pt/C의 활성을 능가하는 활성을 뒷받침해준다. AuPd(1:0.73)에 비해 약간 낮은 Pd 함량을 갖는 AuPd(1:0.61)/C의 약간 더 높은 ORR 촉매 활성은, 상기 기재된 바와 같이(도 4), Au 상에 형성된 Pd층의 우수한 다공도에 관련되어 있는 것이다. O₂ 포화된 0.5 M H₂SO₄ 용액에서 적어도 50회 반복된 RDE로부터 ORR 시작 전위, 곡선 형태 및 한계 전류에 대한 거의 동일한 RDE 볼타모그램 결과를 얻었으며, 이는 촉매가 만족할만한 안정성을 가짐을 나타내는 것이다(도 7). 대부분의 Au-Pd 이금속 촉매가 산성 환경에서의 Pd의 낮은 안정성 때문에 중성 또는 염기성 조건에서만 활성을 나타낸다는 이전의 보고들을 고려하였을 때, 산성 조건에서 AuPd(1:0.61)/C의 높은 ORR 활성뿐만 아니라 높은 안정성이 AuPd/C 촉매의 주목할만한 특성으로 여겨진다.

[0065]

촉매의 메탄올 내성

[0066]

ORR 촉매가 직접 메탄올 연료 전지의 캐소드에서 사용되었을 때, 연료 전지 효율이 낮아지는 메탄올 크로스오버 문제가 촉매에 일반적으로 발생하게 된다. 산소가 제거된 0.5 M H₂SO₄ 용액에서 CV를 실행하여 AuPd/C 촉매의 메탄올에 대한 내성을 측정하였다. 시판 Pt/C 촉매는 메탄올 존재 시에, 포워드 스캔에서 0.58 V까지의 메탄올 산화에 상응하는 양극 피크 및 리버스 스캔에서 0.40 V까지에서 흡착된 탄소종의 산화에 상응하는 다른 피크를 나타내는, Pt 금속의 전형적인 양상을 보였다(도 8의 a). 반면에, AuPd/C 촉매에서는 메탄올에 대한 높은 내성이 관찰되었다(도 8의 b 및 d). 특히, AuPd(1:0.61)/C는 메탄올 존재 및 부재 시에 상당히 유사한 CV를 나타냈으며, 이는 AuPd(1:0.73)/C보다 메탄올 내성이 더 우수함을 암시하는 것이다.

[0067]

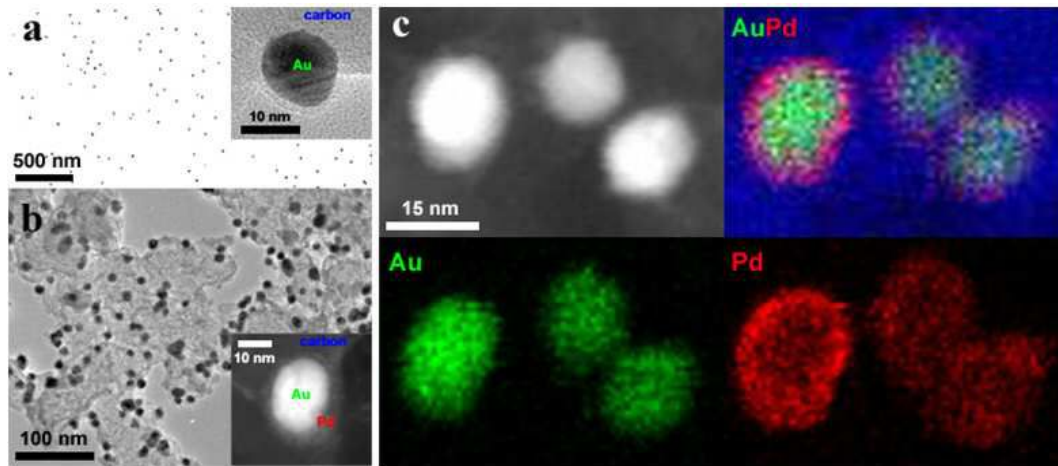
진술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0068]

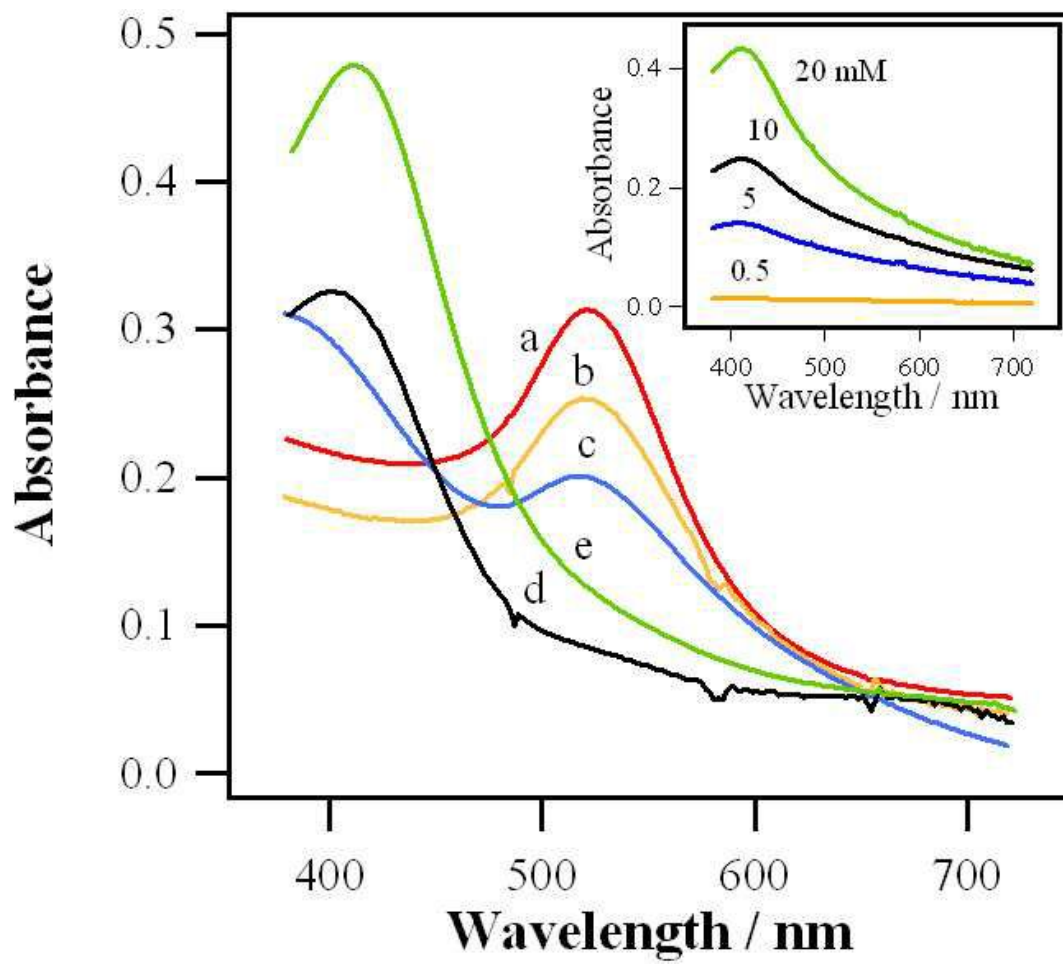
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

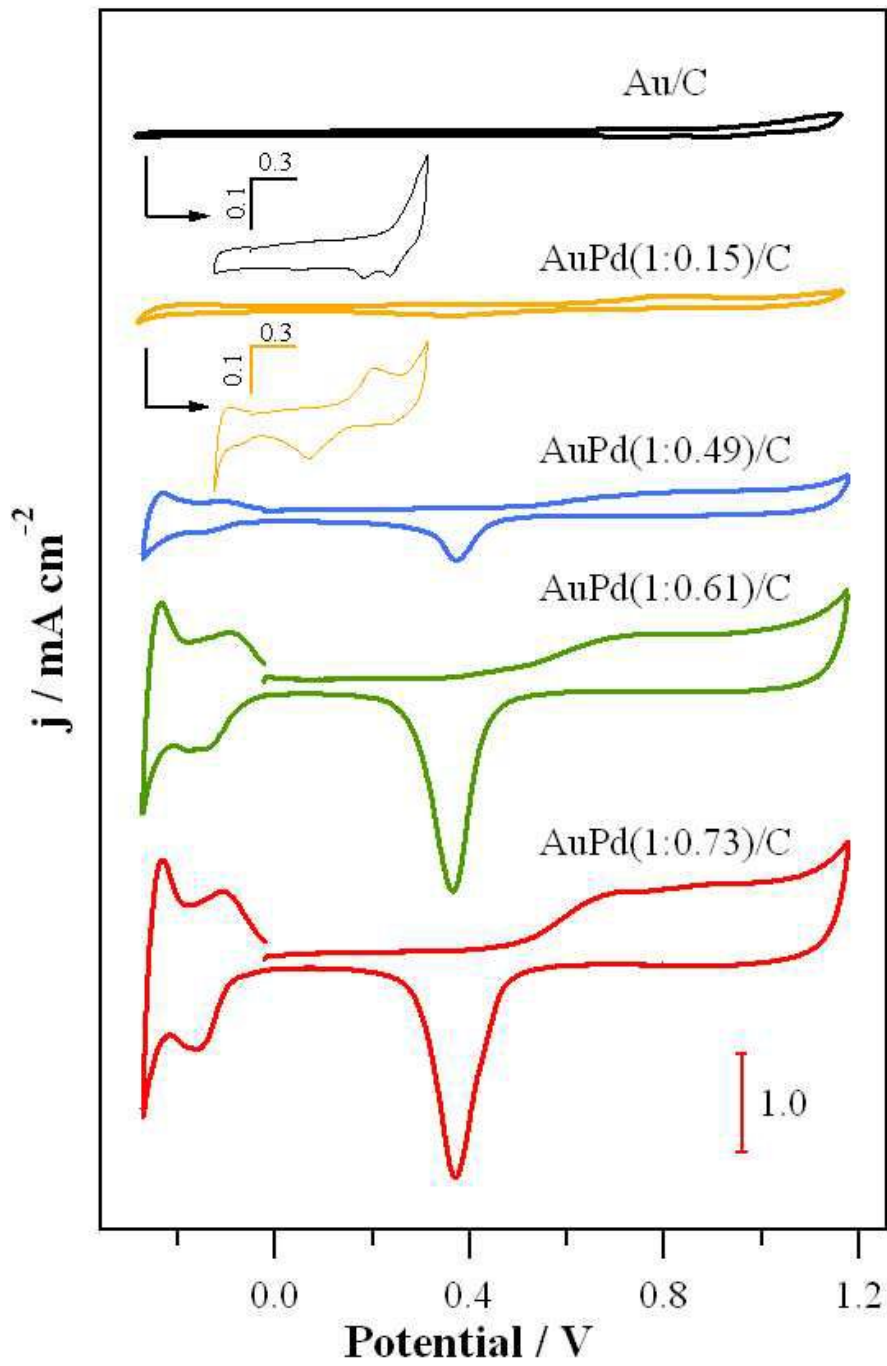
도면1



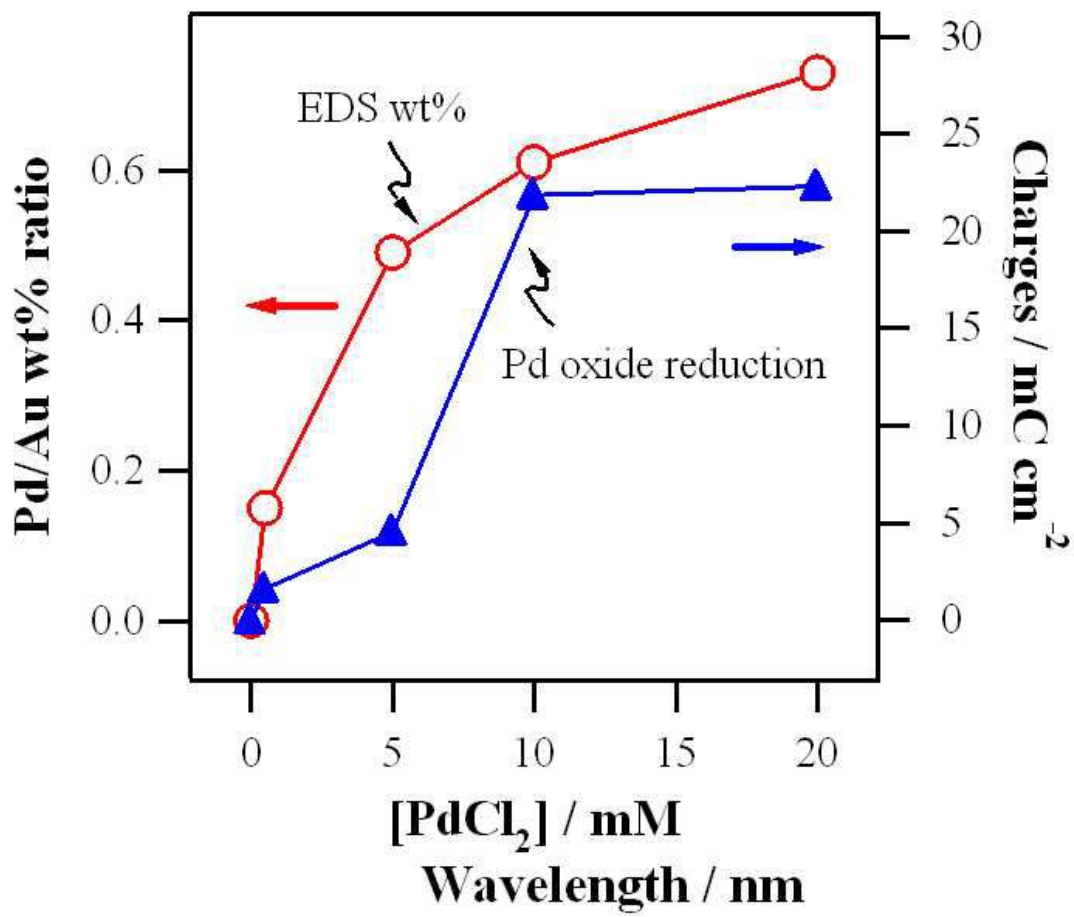
도면2



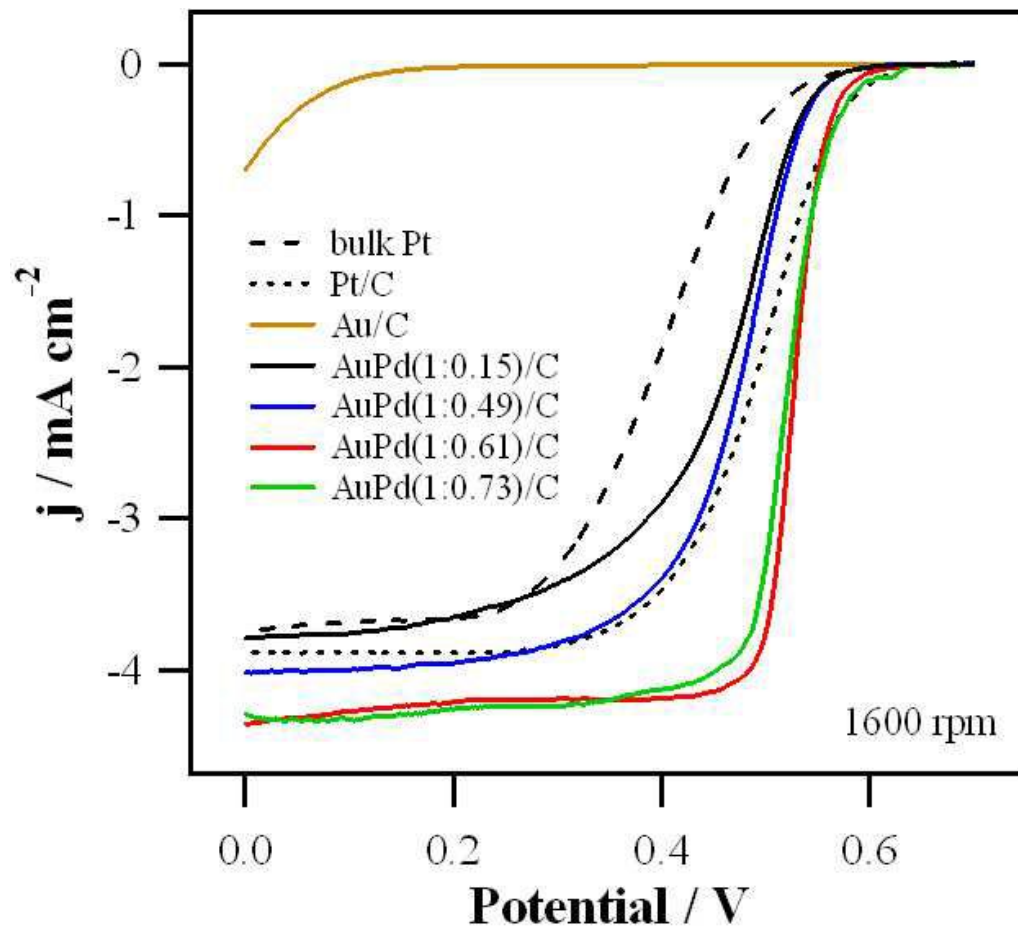
도면3



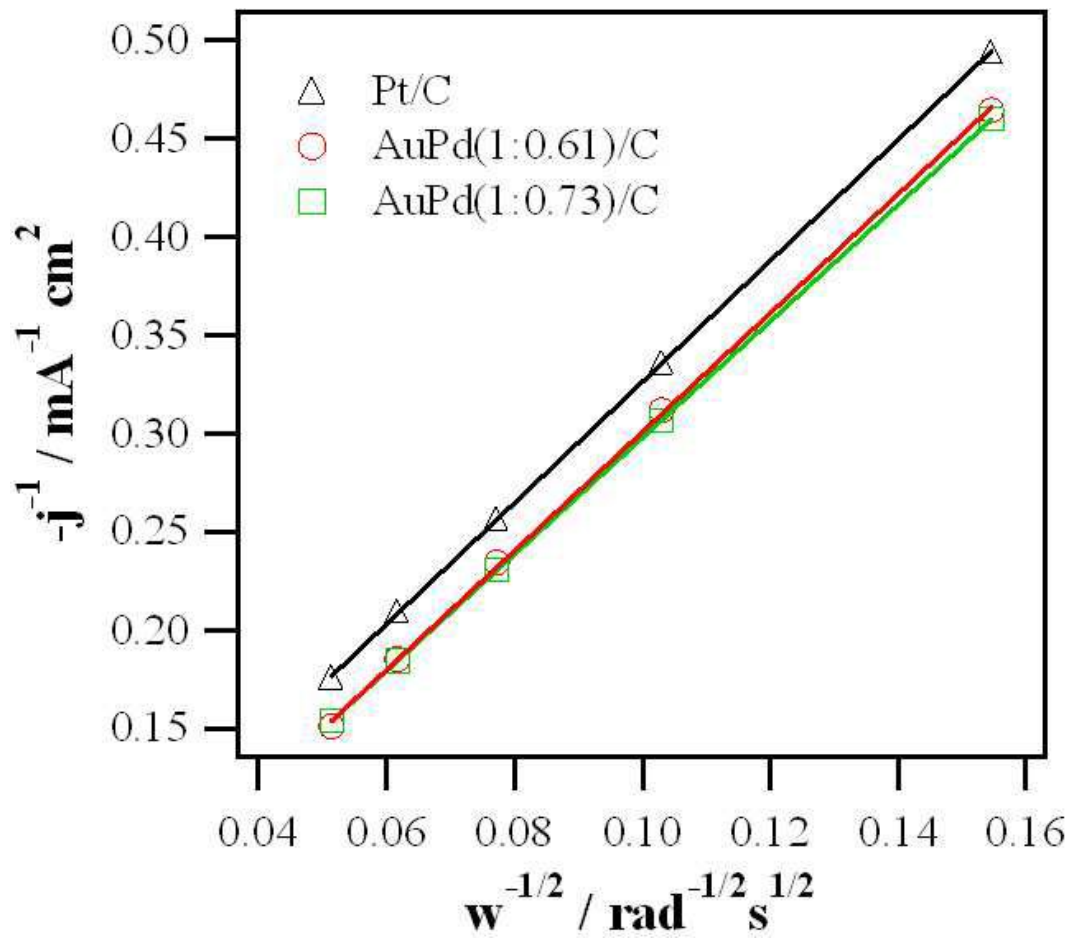
도면4



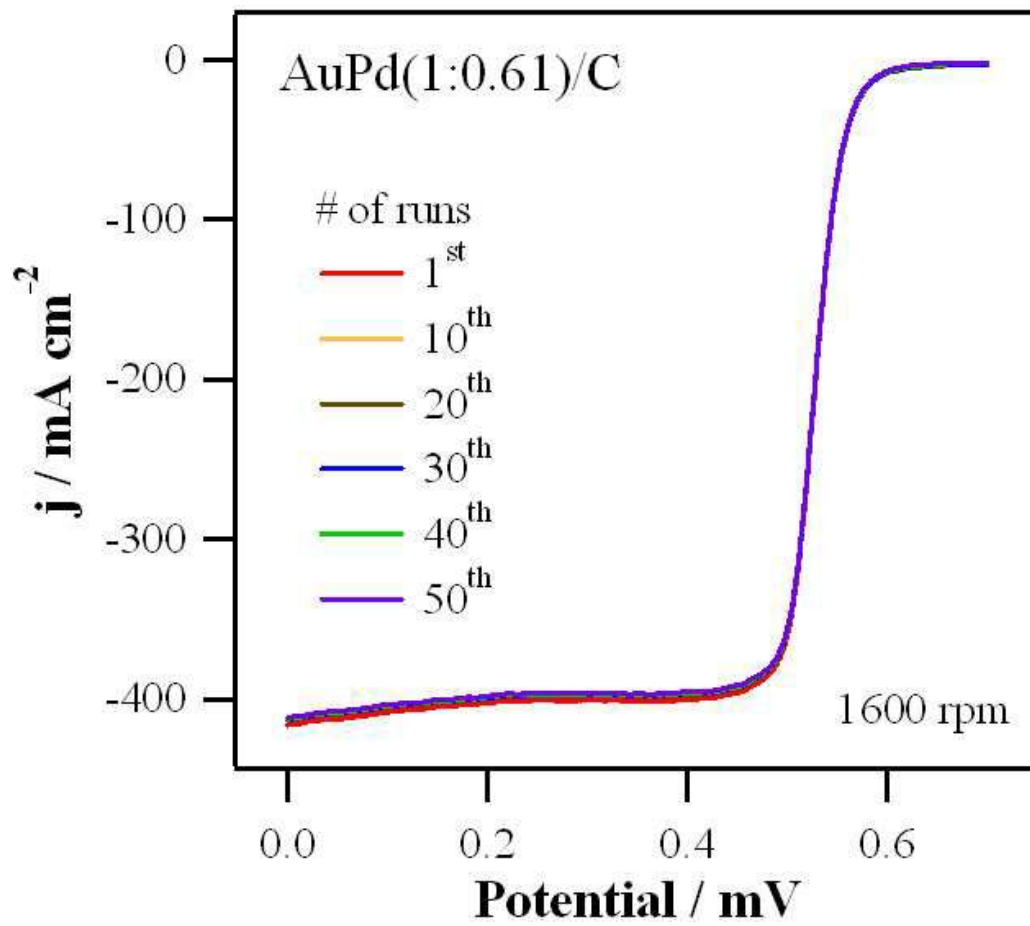
도면5



도면6



도면7



도면8

