

## 이트륨 함량에 따른 Pd-Ir-Y 3원계 합금 촉매 입자의 특성과 산소 환원 반응의 활성 비교

김도형 · 이은애 · 박찬호<sup>†</sup>

광주과학기술원 융합기술원 융합기술학제학부 에너지프로그램

### Comparison of the Characteristics of Pd-Ir-Y Ternary Alloy Catalyst Particles and Oxygen Reduction Activity According to Yttrium Contents

DO HYUNG KIM, EUNAE LEE, CHANHO PAK<sup>†</sup>

Graduate Program of Energy Technology, School of Integrated Technology, Institute of Integrated Technology, Gwangju Institute of Science and Technology, 123 Cheomdangwagi-ro, Buk-gu, Gwangju 61005, Korea

<sup>†</sup>Corresponding author :  
chanho.pak@gist.ac.kr

Received 29 May, 2018  
Revised 26 June, 2018  
Accepted 30 June, 2018

**Abstract >>** To enhance catalyst activity of the palladium (Pd) towards oxygen reduction reaction (ORR), iridium (Ir) and yttrium (Y) were alloyed by polyol method. Due to the low reduction potential of Y, it is hard to reduce Y ion completely by polyol method. In XPS spectra, the binding energy of the Pd is shifted to a lower value, which indicates the d-electron of Pd is filled by the electron from the Y. And other phases of Y are observed by the XPS. Among the catalysts, the Pd<sub>4</sub>IrY<sub>0.1</sub>/C showed the best activity towards ORR, which indicates the metallic Y is effective for improving the catalytic activity. Thus, for further enhancing ORR activity, the novel method for complete reduction of Y is needed.

**Key words :** Pd based alloy catalyst(팔라듐 기반 합금 촉매), Oxygen reduction reaction catalyst(산소 환원반응 촉매), Polymer electrolyte membrane fuel cell(고분자 전해질막 연료전지), D-band center theory(디 밴드 중심 이론), Polyol method(폴리올 방법)

## 1. 서론

석탄, 석유 등 화석연료의 과도한 사용으로 온실 가스에 의한 지구온난화 문제가 대두되고 있다. 게다가 체르노빌, 후쿠시마 원전사고 이후 원자력에 대한 반감도 커지고 있다. 따라서 화석연료를 이용한 화력 발전, 우라늄의 핵분열을 이용한 원자력 발전을 대체

할 수 있는 새로운 에너지원 및 발전방법을 찾아야 한다. 이로 가장 적합한 것이 수소를 이용한 연료전지 발전이다. 수소는 저장, 운송 과정에서 에너지 손실이 없어 장기간 동안 에너지를 효율적으로 보관할 수 있다. 게다가 연료전지 발전은 40-80%의 발전효율을 가지고 있어 다른 신재생 에너지 발전보다 효율적인 발전이 가능하다. 그중에서도 고분자 전해질

막 연료전지(PEMFC)는 가정용, 운송용 등 다양한 용도로 상용화가 진행되고 있다. 하지만 PEMFC는 보통 백금 촉매를 사용하는데 백금 촉매의 높은 가격으로 인하여 보급이 지연되고 있다. 이를 개선하기 위하여 많은 연구진들이 백금을 대체할 수 있는 팔라듐 촉매에 대한 연구를 진행하고 있다.

백금에 비하여 5배 이상 산소환원활성이 낮은 팔라듐의 촉매 활성을 높이기 위하여 주로 팔라듐 합금 촉매가 연구, 개발되고 있다<sup>1-7)</sup>. 3d 전이 금속이 백금이나 팔라듐과 합금을 형성하면 표면에 있는 팔라듐의 전자구조 변화에 의하여 촉매 활성이 향상된다. 3d 전이금속과 팔라듐 사이의 결합으로 인하여 팔라듐의 표면 전자구조가 바뀌게 된다(ligand effect). 또한 이종원소의 첨가로 팔라듐 원자사이의 거리가 변함에 따라 팔라듐 d-전자의 오비탈 구조가 달라진다(geometric effect). 이러한 두 가지 이유에 의하여 촉매의 활성이 증가하게 된다<sup>3)</sup>.

3d 전이금속 중 하나인 이트륨(Yttrium) 역시 귀금속 촉매와 합금을 이루면 촉매의 활성을 증가시키는 것으로 알려져 있다<sup>8-13)</sup>. KIST 유성중 박사 연구팀은 백금에 이트륨을 첨가한 Pt<sub>3</sub>Y가 백금의 16배에 달하는 specific activity를 가지고 있다고 보고하였으며 단위전지 셀에서도 백금보다 향상된 결과를 얻었다. Rongjing Cui 연구팀 또한 Pt-Y alloy가 높은 산소환원활성과 내구성을 가짐을 보였다<sup>9)</sup>. 이트륨의 환원 전위(-2.37 V)가 매우 낮기 때문에 금속 상태의 합금으로 만들기가 매우 어렵다. Wagberg 연구팀의 최근 연구에 따르면, 이트륨이 metallic Y와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 섞여 있는 형태로 Pt와 결합되어 있는 촉매가 형성되며, Pt와 Y의 비율에 따라 금속 이트륨이 검출되지 않았지만 이트륨 산화물에 의하여 촉매의 안정성이 확보되어 적절한 비율의 Pt<sub>x</sub>YO<sub>y</sub>를 형성하면 Pt와 비슷한 활성을 가진 촉매를 만들 수 있다고 보고되었다<sup>12)</sup>.

본 연구는 팔라듐에 내구성을 향상시킬 수 있는 이리듐이 포함된 팔라듐-이리듐 기반의 합금 촉매<sup>14-16)</sup>에 이트륨을 첨가한 3원계 합금 촉매를 폴리올(polyol) 방법으로 합성하여 이트륨 함량에 따라 산소환원활성을 비교하고자 한다. 이트륨은 앞서 말하였듯이 일

반적인 방법으로는 환원이 어렵기 때문에 촉매 내에 이트륨 산화물이 생성될 것으로 예상되어, 폴리올 방법으로 촉매를 합성하였을 때 산소환원활성에 도움을 줄 수 있는 이트륨의 양을 최적화하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 폴리올(polyol) 방법을 이용한 촉매 제조

폴리올 방법으로 삼원계 Pd-Ir-Y 합금 담지 촉매를 위하여 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>(Strem chemicals), H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar), YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich)를 Ethylene glycol (EG, Dajung)에 8 wt%로 각각 녹인다. 탄소 담체(KB EC-600JD)를 EG와 H<sub>2</sub>O를 섞은 용매에 넣고 초음파로 분산시킨다. Pd-Ir-Y 3원계 합금 촉매가 4:1:0.1, 4:1:0.5, 4:1:1, 4:1:2 비율로 합성될 수 있도록 각 비율에 맞게 8 wt% 금속 전구체 용액을 탄소 담체가 분산된 용액에 넣는다. 이때 들어간 전체 EG와 H<sub>2</sub>O의 비율이 1:1이 되도록 조절한다. 0.1M NaOH 용액으로 전체 반응용액의 pH를 11로 맞춘 후, 110°C에서 2시간 동안 reflux시킨다. 얻어진 용매를 정제된 물과 아세톤으로 필터링한 후, 10시간 동안 동결건조한다. 합성된 촉매를 H<sub>2</sub> 분위기에서 300°C에서 열처리를 진행하였다. 이는 환원되지 않은 금속이온을 환원시키고 금속 촉매 입자의 결정화를 위한 과정이다. Pd-Ir-Y 합금 촉매의 특성 분석을 위해 비교 물질로 Pd/C와 Pd<sub>4</sub>Ir/C를 위에서 언급한 선구 물질들을 이용하여 같은 폴리올 방법으로 제조하였다.

### 2.2 촉매의 물리적 특성 분석

Cu K $\alpha$  방사선을 이용한 X-선 회절 방법(X-ray Diffraction; XRD, D/MAX Ultima III, Rigaku, Japan)을 사용하여 합성된 촉매의 구조 분석을 진행하였다. 2 $\theta$ 는 10-90°의 범위 내에서 2°/min의 스캔 속도로 측정하였다. 촉매의 분산 정도와 입자 크기 분석을 위하여 투과전자 현미경(transmission electron micro-

scopy, TEM)으로 이미지를 촬영하였다. 촉매 내의 금속 원자의 산화 상태를 파악하기 위하여 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS, MultiLab 2000, VG, UK)을 이용하여 각 원자의 결합에너지를 측정하였다.

### 2.3 전기화학적 측정을 위한 촉매 잉크 제조

전기화학적 촉매의 산소 환원 반응의 활성을 측정하기 위해 촉매 잉크를 제조하였다. 합성한 촉매 3 mg을 증류수 2.388 L와 isopropanol 0.600 L, 5 wt% Nafion 용액 0.012 L가 포함된 용액에 넣고 초음파와 음파공명 진동 믹서기를 이용하여 촉매를 고르게 분산시킨다.  $20 \mu\text{g}_{\text{metal}}/\text{cm}^2$ 을 올리기 위해  $0.196 \text{ cm}^2$ 의 glassy carbon 전극 위에 9.8  $\mu\text{L}$ 를 떨어뜨린 후 고르게 분산시키며 건조시킨다.

### 2.4 전기화학적 특성 분석

촉매의 산소 환원 활성을 측정하기 위하여 회전원반 전극(rotating disk electrode, RDE)을 이용하여 3 전극 테스트를 진행하였다. 상대 전극으로 Pt wire를 사용하였고 참조 전극으로 Ag/AgCl을 사용하였으며 상온에서 측정하였다. Cyclic Voltammetry (CV)는 질소로 채워진 0.1 M HClO<sub>4</sub> 용액에서 0.005-1.2 V (vs. RHE)의 범위에서 50 mV/s의 속도로 측정하였다. 그 이후 Linear Sweep Voltammetry (LSV)로 산소 환원 반응의 활성을 측정하였다. 산소가 채워진 0.1 M HClO<sub>4</sub> 용액에서 전극을 1,600 RPM으로 회전시키며 1.0-0.0 V (vs. RHE) 범위에서 5 mV/s의 속도로 스캔하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Pd-Ir-Y 3원계 합금 촉매와 Pd/C, Pd<sub>4</sub>Ir/C의 XRD pattern을 비교한 그래프이다. XRD Peak 위치로 보면 모두 면심 입방 구조를 가지고 있으며, 각 촉매의 main peak는 결정면 (111)에 의하여 나타나

며 이는 Pd의 양이 다른 촉매에 비하여 현저히 많기 때문이다. Pd/C는 40.07°에서 main peak가 나타나지만 Pd<sub>4</sub>Ir/C는 40.32°에서 나타난다. Peak의 위치는 Bragg's law와 면간거리 공식에 따라 합금 원소의 원자 크기와 양에 의하여 결정된다.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

식 (1)은 Bragg's law로 X-선 회절의 원리를 식으로 나타낸 것이다.  $n$ 은 반사 지수로 보통 1로 계산하며  $\lambda$ 는 X-선의 파장,  $d_{hkl}$ 은 결정면( $hkl$ )의 면간거리,  $\theta$ 는 회절각도를 의미한다. 식 (2)는 입방구조에서의 결정면( $hkl$ )의 면간거리를 구하는 공식이다. 여기서  $a$ 는 입방체의 한 변의 길이인 격자 상수를 의미하며  $h, k, l$ 은 각각 결정면의 면 지수의 x축, y축, z축의 값을 나타낸다. 원자 반경이 140 pm인 팔라듐이 크기가 작은 이리듐(135 pm)과 합금을 이루게 되면 단위정의 격자상수가 작아져 면간거리  $d_{hkl}$ 이 감소하게 되고 이에 따라 Bragg's law에 의하여 peak가 오른쪽으로 이동한다. 반면에 두 원소보다 원자 반경이 큰 이트륨(180 pm)과 합금을 이루게 되면 반대로 격자상

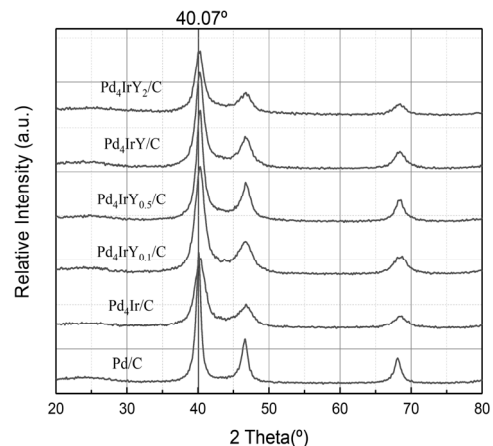
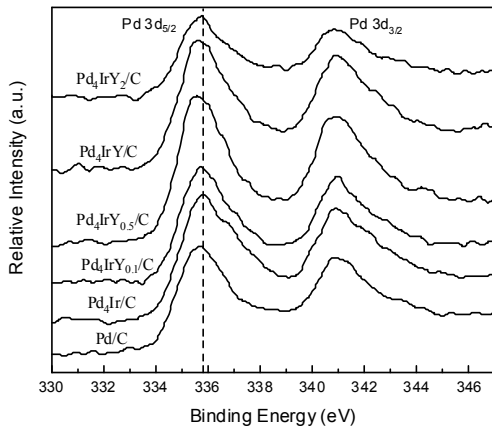


Fig. 1. XRD patterns of Pd-Ir-Y alloy catalysts (4:1:0.1, 0.5, 1, 2), Pd/C and Pd<sub>4</sub>Ir/C



**Fig. 2.** Pd 3d XPS spectra of Pd-Ir-Y alloy catalysts (4:1:0.1, 0.5, 1, 2), Pd/C and Pd4Ir/C

수가 커져 면간거리  $d_{hkl}$ 이 증가하게 되고 peak가 왼쪽으로 이동하게 된다. Fig. 1을 보면 결정면 (111)의 peak가 Pd4IrY0.1/C, Pd4IrY0.5/C, Pd4IrY/C, Pd4IrY2/C가 각각 40.28°, 40.28°, 40.27°, 40.21°, 40.22°로 Pd4Ir/C에 비하여 왼쪽으로 이동하였으나 이트륨 함량에 따라 거의 변화가 없음을 확인할 수 있다. 이는 환원 전위가 높은 이트륨이 전부 환원되지 않고 일부만 환원되어 팔라듐, 이리듐과 합금을 이루고 환원되지 않은 이트륨 이온은 이트륨 산화물이 되었을 것으로 예상된다.

결정면 (111)의 Peak의 위치와 반감폭을 계산하고 Scherrer equation을 사용하여 구한 Pd 합금 입자의 결정립 평균 크기는 Pd/C, Pd4Ir/C, Pd4IrY0.1/C, Pd4IrY0.5/C, Pd4IrY/C, Pd4IrY2/C의 순서대로 각각 8.72, 4.23, 4.50, 5.85, 5.21, 4.51 nm이다. Pd/C를 제외하고 모두 4-6 nm 사이의 평균 결정립 크기를 가지며 이는 이리듐과 이트륨이 첨가된 효과이다.

팔라듐이 팔라듐보다 전기 음성도가 낮은 전이금속과 합금을 이루게 되면 두 원소 사이의 d-band 하이브리드화가 이루어진다. 이로 인하여 팔라듐의 d-band center가 낮아져 페르미 준위보다 영역이 넓어진다. 즉, 전이금속으로부터 팔라듐으로 전자가 이동하게 되어 최외각의 d 오비탈의 전자밀도가 증가하게 된다. 이러한 효과는 팔라듐의 결합 에너지를

**Table 1.** Binding energy of Pd 3d<sub>5/2</sub> and Y 3d<sub>5/2</sub>

Catalyst	Pd 3d <sub>5/2</sub> (eV)	Y 3d <sub>5/2</sub> (eV)
Pd/C	335.82	-
Pd4Ir/C	336.06	-
Pd4IrY0.1/C	335.82	Not measurable
Pd4IrY0.5/C	335.78	158.47
Pd4IrY/C	335.77	158.34
Pd4IrY2/C	335.77	158.82

통해 알 수 있다. Fig. 2는 XPS 분석을 통해 얻은 각 촉매의 Pd 3d의 결합 에너지를 나타낸 그래프로 Table 1에 명시된 결합에너지 값을 갖는다. Pd 3d<sub>5/2</sub>에서 얻어지는 peak가 이트륨이 첨가되었을 때 결합 에너지가 낮은 쪽으로 이동함을 확인할 수 있다. 이는 전기 음성도 차이로 인해 야기되며 팔라듐(2.2)이 전자를 이트륨(1.2)으로부터 끌어오면서 팔라듐 원자 내부의 전자의 결합에너지가 줄어드는 방향으로 유도된다<sup>1,7,17,18</sup>. 하지만 Pd4IrY0.5/C, Pd4IrY/C, Pd4IrY2/C가 비슷한 결합에너지를 보이는데 이는 이트륨이 팔라듐-이리듐과 합금이 되는데 한계가 있는 것으로 판단되고 XRD의 main peak의 이동과 같은 경향으로 판단된다. Table 1을 보면 Pd4IrY0.5/C, Pd4IrY/C, Pd4IrY2/C의 결합에너지로 확인하였을 때, 금속형태 즉, 완전히 환원된 이트륨이 아닌 다른 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있다. Pd4IrY0.1/C에서 이트륨의 양이 XPS의 검출 한계보다 농도가 낮아서 peak가 나타나지 않아서 이트륨의 결합에너지를 구하지 못하였다.

Fig. 3은 Pd-Ir-Y 3원계 합금 촉매의 TEM 이미지이다. Pd4IrY0.1/C, Pd4IrY0.5/C, Pd4IrY/C는 각각 7.9 nm, 8.1 nm, 10.2 nm로 8-10 nm 정도의 비슷한 크기로 관찰되었으나 Pd4IrY2/C의 경우 4.6 nm의 작은 입자들이 관찰되었다. 이 크기는 XRD에서 확인된 결정면 (111)의 크기와 비슷하므로 미루어보아 입자형성 시 크기가 큰 이트륨이 결정립계에 모이면서 과량이 들어갔을 때 결정립계를 따라 입자가 깨지면서 입자의 크기가 작아진 것으로 예상된다.

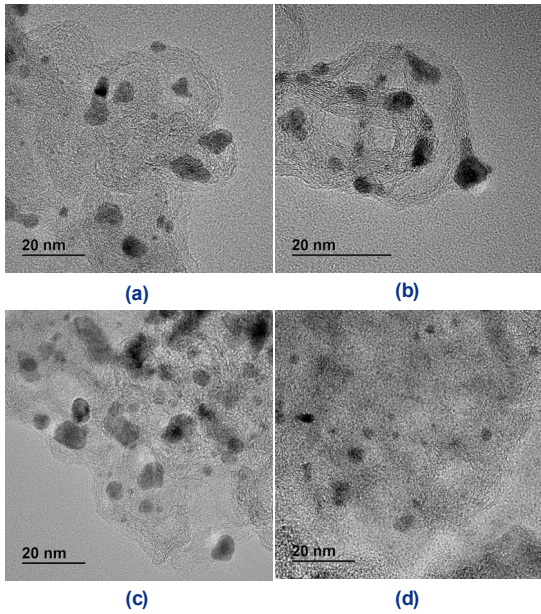


Fig. 3. TEM image of Pd-Ir-Y alloy catalyst (a) Pd<sub>4</sub>IrY<sub>0.1</sub>/C, (b) Pd<sub>4</sub>IrY<sub>0.5</sub>/C, (c) Pd<sub>4</sub>IrY/C, and (d) Pd<sub>4</sub>IrY<sub>2</sub>/C

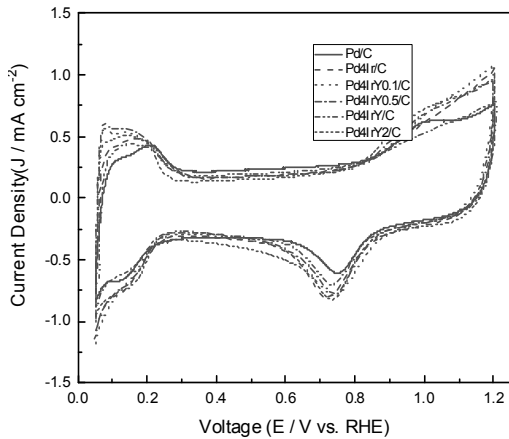


Fig. 4. Cyclic voltammetry of Pd-Ir-Y alloy catalysts (4:1:0.1, 0.5, 1, 2), Pd/C and Pd<sub>4</sub>Ir/C

촉매의 산소환원 활성을 확인하기 위하여 RDE를 이용하여 전기화학적 테스트를 진행하였다. Fig. 4는 Cyclic voltammetry의 결과이다. Table 2에 명시된 전기화학적 표면적(electrochemical surface area, ECSA)값을 비교해보면 Pd<sub>4</sub>IrY<sub>0.1</sub>/C가 가장 크며 이트륨의 양이 늘어날수록 ECSA가 감소함을 확인할

Table 2. Electrocatalysis properties of Pd-Ir-Y alloy catalysts(4:1:0.1, 0.5, 1, 2), Pd/C and Pd<sub>4</sub>Ir/C

Catalyst	ECSA (m <sup>2</sup> /g <sub>Pd</sub> )	J at 0.75V (mA/cm <sup>2</sup> )
Pd/C	8.59	0.076
Pd <sub>4</sub> Ir/C	23.76	0.280
Pd <sub>4</sub> IrY <sub>0.1</sub> /C	26.46	0.500
Pd <sub>4</sub> IrY <sub>0.5</sub> /C	25.08	0.463
Pd <sub>4</sub> IrY/C	20.73	0.173
Pd <sub>4</sub> IrY <sub>2</sub> /C	18.02	0.165

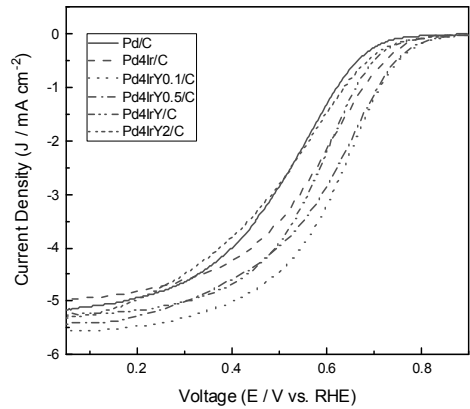


Fig. 5. Linear sweep voltammetry of Pd-Ir-Y alloy catalysts (4:1:0.1, 0.5, 1, 2), Pd/C and Pd<sub>4</sub>Ir/C

수 있다. 이에 따라 산소환원활성 또한 Pd<sub>4</sub>IrY<sub>0.1</sub>/C가 가장 높을 것으로 예측할 수 있다.

Fig. 5는 산소환원반응의 활성을 비교하기 위하여 LSV 방법으로 얻은 전류-전압 그래프이다. 0.75 V에서의 전류밀도를 비교해 보면 Pd<sub>4</sub>IrY<sub>0.1</sub>/C > Pd<sub>4</sub>IrY<sub>0.5</sub>/C > Pd<sub>4</sub>IrY/C > Pd<sub>4</sub>Ir/C > Pd<sub>4</sub>IrY<sub>2</sub>/C > Pd/C 순으로 산소환원활성이 크다. 이는 ECSA의 증가와 더불어서 Pd<sub>4</sub>Ir 합금에 이트륨이 추가됨으로서 ORR에 적당한 격자상수로 변화되었거나 Pd, Ir의 d-band center에 이트륨이 영향을 주어서 ORR활성을 증가시킨 것으로 추측할 수 있다. 즉, 이트륨이 금속으로 팔라듐과 이리듐의 합금이 되면 산소 환원 활성을 증가시킨다는 것은 Pd<sub>4</sub>IrY<sub>0.1</sub>/C에서 알 수 있지만 양이 많아질 경우에는 폴리올 방법으로는 충분히 환원시키지 못하여 그 효과가 미비하다. 향후에 많은 양의 이트륨

금속을 팔라듐 합금 내에 형성할 수 있는 새로운 합성 방법을 적용할 필요가 있다고 판단된다.

## 4. 결론

본 연구에서 Pd-Ir-Y 3원계 합금 촉매를 폴리올 방법으로 제조하였다. 이트륨은 환원전위가 매우 낮아 합금으로 만들기가 어려우며 팔라듐, 이리듐에 비해 원자의 크기도 커서 합금이 되는데 한계가 있다는 것을 알 수 있었다. Pd-Ir-Y 합금 촉매는 대부분 7-10 nm 정도의 입자의 크기를 가졌으나 Pd<sub>4</sub>IrY<sub>2</sub>/C 만 4 nm 정도로 입자의 크기가 작았다. 이트륨의 함량이 많아짐에 따라 합금이 되지 못한 이트륨이 결정립계에 모이면서 촉매 입자를 분리시킨 것으로 추정되며 금속 형태가 아닌 다른 형태로 존재한다. 그렇지만 이트륨이 금속으로 환원되는 경우에 촉매 입자의 산소환원활성을 향상시킬 수 있다는 것은 이트륨의 함량이 적은 Pd<sub>4</sub>IrY<sub>0.1</sub>/C의 경우에 확인할 수 있었고 이때에는 팔라듐-이리듐 합금 촉매보다 거의 2배가 되는 활성 향상을 보여주었다. 향후 이트륨을 금속으로 완전히 환원시킬 수 있는 제조 방법이 적용된다면 Pd-Ir-Y 3원계 촉매는 산소환원활성 촉매로서 활용이 기대된다.

## 후 기

본 연구는 2017년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2016M1A2A2937159)과 2018년 광주과학기술원의 재원으로 GRI (GIST연구원) 사업의 지원을 받아 수행된 연구이다.

## References

1. B. Hammer and J. K. Nørskov, "Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts", *Adv. Catal.*, Vol. 45, 2000, pp. 71-129.
2. W. Yu, M. D. Porosoff, and J. G. Chen, "Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts", *Chem. Rev.*, Vol. 112, 2012, pp. 5780-5817.
3. J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau, and G. Chen, "Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals", *J. Chem. Phys.*, Vol. 120, No. 21, 2004, pp. 10240-10246.
4. D. J. You, D. H. Kim, J. R. D. Lile, C. Li, S. G. Lee, J. M. Kim, and C. Pak, "Pd core-shell alloy catalysts for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells: Effect of the core composition on the activity towards oxygen reduction reactions", *Appl. Catal. A : General*, Vol. 562, 2018, pp. 250-257.
5. H. Wang, W. Luo, L. Zhu, Z. Zhao, B. E. W. Tu, X. Ke, M. Sui, C. Chen, Q. Chen, Y. Li, and Y. Huang, "Synergistically Enhanced Oxygen Reduction Electrocatalysis by Subsurface Atoms in Ternary PdCuNi Alloy Catalysts", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 28, No. 15, 2018, p. 1707219.
6. Z. Zong, K. Xu, D. Li, Z. Tang, W. He, Z. Liu, X. Wang, and Y. Tian, "Peptide templated Au@Pd core-shell structures as efficient bifunctional electrocatalysts for both oxygen reduction and hydrogen evolution reactions", *J. Catal.*, Vol. 361, 2018, pp. 168-176.
7. M. Luo, Y. Sun, Y. Qin, Y. Li, C. Li, Y. Yang, N. Xu, L. Wang, and S. Guo, "Palladium-based nanoelectrocatalysts for renewable energy generation and conversion", *Mater. Today Nano*, Vol. 1, pp. 29-40.
8. S. J. Yoo, K. S. Lee, S. J. Hwang, Y. Cho, S. Kim, J. W. Yun, Y. Sung, and T. Lim, "Pt<sub>3</sub>Y electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 9758-9765.
9. R. Cui, L. Mei, G. Han, J. Chen, G. Zhang, Y. Quan, N. Gu, L. Zhang, Y. Fang, B. Qian, X. Jiang, and Z. Han, "Facile Synthesis of Nanoporous Pt-Y alloy with Enhanced Electrocatalytic Activity and Durability", *Sci. Report*, Vol. 7, 2017, p. 41826.
10. X. Liu, E. H. Yu, and K. Scott, "Preparation and evaluation of a highly stable palladium yttrium platinum core-shell-shell structure catalyst for oxygen reduction reaction", *Appl. Catal. B*, Vol. 162, 2015, pp. 593-601.
11. M. H. Seo, S. M. Choi, J. K. Seo, S. H. Noh, W. B. Kim, and B. Han, "The graphene-supported palladium and palladium-yttrium nanoparticles for the oxygen reduction and ethanol oxidation reactions: Experimental measurement and computational validation", *Appl. Catal. B*, Vol. 129, 2013, pp. 163-171.
12. R. Sandstrom, E. Gracia-Espino, G. Hu, A. Shchukarev, J. Ma, and T. Wagberg, "Yttria stabilized and surface activated platinum (Pt<sub>x</sub>YO<sub>y</sub>) nanoparticles through rapid microwave assisted synthesis for oxygen reduction reaction", *Nano Energy*, Vol. 46, 2018, pp. 141-149.
13. P. Hernandez-Fernandez, F. Masini, D. N. McCarthy, C. E.

- Strebel, D. Friebel, D. Deiana, P. Malacrida, A. Nierhoff, A. Bodin, A. M. Wise, J. H. Nielsen, T. W. Hansen, A. Nilsson, I. E. L. Stephens, and I. Chorkendorff, "Mass-selected nanoparticles of Pt<sub>x</sub>Y as model catalysts for oxygen electro-reduction", *Nat. Chem.*, Vol. 6, 2014, pp. 732-738
14. H. C. Ham, D. Manogaran, K. H. Lee, K. Kwon, S. Jin, D. J. You, C. Pak, and C. S. Hwang, "Communication: Enhanced oxygen reduction reaction and its underlying mechanism in Pd-Ir-Co trimetallic alloys", *J. Chem. Phys.*, Vol. 139, 2013, p. 201104.
15. D. J. You, S. Jin, K. H. Lee, C. Pak, K. H. Choi, and H. Chang, "Improvement of activity for oxygen reduction reaction by decoration of Ir on PdCu/C catalyst", *Catal. Today*, Vol. 185, No. 1, 2012, pp. 138-142.
16. S. H. Park, C. H. Choi, J. K. Koh, C. Pak, S. Jin, and S. I. Woo, "Combinatorial High-Throughput Screening for Highly Active Pd-Ir-Ce Based Ternary Catalysts in Electrochemical Oxygen Reduction Reaction", *ACS Comb. Sci.*, Vol. 15, No. 11, 2013, pp. 572-579.
17. X. Tian, H. Tang, J. Luo, H. Nan, T. Shu, L. Du, J. Zeng, S. Liao, and R. R. Adzic, "High-Performance Core-Shell Catalyst with Nitride Nanoparticles as a Core: Well-Defined Titanium Copper Nitride Coated with an Atomic Pt Layer for the Oxygen Reduction Reaction", *ACS Catal.*, Vol. 7, 2017, pp. 3810-3817.
18. Md. A. Matin, J. Jung, and Y. Kwon, "PdM nanoparticles (M=Ni, Co, Fe, Mn) with high activity and stability in formic acid oxidation synthesized by sonochemical reactions", *J. Power Sources*, Vol. 262, 2014, pp. 356-363.