

연료전지 전극촉매용 팔라듐 나노입자 형상 제어 및 산소환원반응 성능 평가

김경희^{1,2} · 이정돈¹ · 이효준¹ · 박석희^{1,2} · 임성대¹ · 정남기^{2,†} · 박구곤^{1,2,†}

¹한국에너지기술연구원 연료전지연구실, ²충남대학교 에너지과학기술대학원

Preparation of Shape-Controlled Palladium Nanoparticles for Electrocatalysts and Their Performance Evaluation for Oxygen Reduction Reaction

KYOUNG-HEE KIM^{1,2}, JUNG-DON LEE¹, HYOJUNE LEE¹, SEOK-HEE PARK^{1,2}, SUNG-DAE YIM¹, 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 1 October, 2018
Revised 24 October, 2018
Accepted 30 October, 2018

Abstract >> To design the practical core-shell electrocatalysts, combination of core and shell materials is important to meet catalytic activity and durability target. In general, Pd is considered as a good core material due to its best activity caused by strain/ligand effect. Preparing Pd nanoparticles can be a starting point in fabricating core-shell type electrocatalysts, much simplified Pd preparing process is suggested by using carbon monoxide (CO) as a reducing agent and/or capping agent. The solvent composition and reaction temperature can control to nanosheet, tetrahedron, and sphere without using additional stabilizer. Among them, Pd nanosheet which has mainly (111) plane showed about 3 times higher electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction (ORR) to the spherical Pd nanoparticles. The enhanced ORR activity of Pd nanosheets can be attributed to the exposure of Pd (111) surface and the high electrochemical surface area. Therefore, we demonstrated that the shape of Pd nanomaterials is easily controlled via a facile reduction method using CO, and (111) plane-oriented Pd nanosheets can be a promising ORR catalysts and core material for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs).

Key words : Polymer electrolyte fuel cell(고분자전해질연료전지), Core material(코어물질), Shape control(형상제어), CO(일산화탄소), Pd catalyst(팔라듐촉매), Oxygen reduction reaction(산소환원반응)

1. 서론

수소를 연료로 사용하는 연료전지는 차세대 에너지 변환기술로 각광받고 있으며 그중에서도 출력밀도가 높고 빠른 시동이 가능한 고분자전해질 연료전지는 휴대용 전자기기의 전원장치부터 수송 및 발전에 이르기까지 다양한 분야에서 상용화를 앞두고 있다. 그러나 연료전지 촉매로 사용되는 백금의 높은 가격으로 인한 시스템 제작비용 상승은 본격적인 상용화를 지연시키고 있다. 따라서 연료전지 시스템에서 고가의 백금 사용량을 줄이거나 성능 및 내구성을 증가시키는 방향으로 연구가 진행되고 있다^{1,2)}.

이러한 가격저감 및 ORR 활성 증대를 위한 연구 개발은 크게 백금계 합금 촉매³⁾와 비백금계 촉매 개발로 나누어진다. 비백금계 촉매의 경우 전이금속 칼코게나이드(transition metal chalcogenide) 및 열처리된 질소 함유 복합체(macrocyclic complexes)의 개발 등 몇몇 선도적인 연구들이 진행되고 있으나 아직은 백금계 촉매 대비 현저히 떨어지는 활성 및 내구성을 보이고 있어 상용화 대상으로 크게 각광받지 못하고 있다^{4,5)}.

이에 비하여 전이금속 또는 귀금속과의 합금화를 통해 높은 성능으로 이끄는 백금계 합금 촉매의 개발이 활발하게 진행되고 있다^{6,7)}. 백금계 합금촉매는 입자구조에 따라 random, intermetallic, 코어-셸로 나누어진다. Random 및 intermetallic 구조의 촉매는 연료전지의 일반적 운전환경인 산성/고전압 분위기에서 표면에 드러난 금속의 침출로 인하여 촉매의 구조가 무너질 가능성이 있어 안정성이 떨어진다. 그러나 코어-셸 구조 촉매는 표면을 백금이 둘러싸고 있는 형태이므로 백금 사용량을 줄일 수 있으며 내구성 측면에서도 좋은 효과를 보이는 유망한 촉매로 고려되고 있다⁸⁾.

코어-셸 촉매는 코어물질에 따라 백금의 전자구조가 변형되어 산소환원반응에 영향을 주기 때문에 코어물질 선정이 중요하다^{9,10)}. 하지만 장시간 운전시 전이금속이 용출되어 내구성이 저하되는 문제가 대두되면서 코어물질의 안정성에 대한 관심이 높아지

고 있다. Adzic 그룹에서 발표한 연구 결과에 따르면 팔라듐을 코어물질로 사용하였을 때 가장 높은 성능을 보였고^{11,12)} 팔라듐 코어의 입자 크기, 노출면 등에 따라 상이한 ORR 활성을 보임을 보고하고 있다¹³⁾. 또한 팔라듐 facet에 따라 Pd 자체의 ORR 활성이 영향받으며, 활성금속 표면과 산소와의 흡착에너지 변화가 활성에 영향을 준다고 보고하고 있다^{14,15)}. 따라서 효율적으로 팔라듐 코어의 형상 제어가 가능하면, 코어-셸 촉매의 성능을 극대화시키기 위한 중요한 접근법이 될 수 있다.

기존에 보고된 팔라듐 나노입자는 균일한 입자 크기 유지를 위하여 Phosphines, PVP, Thiols 등의 안정제나 계면활성제를 사용하며 다단계의 합성 과정으로 오랜 시간이 소요되었다¹⁶⁻¹⁸⁾. Higuchi 그룹에서는 CO를 캡핑제 및 환원제로 이용하여 간단하고 짧은 시간에 팔라듐 나노입자를 합성하는 방법을 제시하였고^{19,20)}, Xiaoqiang 그룹에서는 CO를 이용하되 온도조절을 통하여 형상 제어된 팔라듐 나노입자가 합성될 수 있음을 보고하였다²¹⁾.

본 연구에서는 추가적인 안정제 및 계면활성제의 사용 없이 CO를 공급하며 용매의 비율 및 온도 제어만을 통해서 형상 제어가 가능한 팔라듐 나노입자 제조 방법을 확보하고자 하였다. 이에 따라 합성된 팔라듐 나노입자는 주로 (111)면이 표면에 드러난 형태이고, 특히 시트형태의 팔라듐 나노입자는 상용 백금과 유사한 수준의 산소환원반응 활성을 보였다.

2. 실험

2.1 팔라듐 나노입자 제조

형상 제어된 팔라듐 나노입자를 합성하기 위하여 용매변수, 온도변수로 실험을 설계하였다. 용매변수 실험은 100% ethanol, 75% ethanol+25% DI-water, 25% ethanol+75% DI-water, 100% DI-water 비율의 용매에서 25°C 조건으로 수행되었고, 온도변수 실험은 Acetonitrile을 용매로 4°C, 25°C, 50°C, 75°C에서 수행되었다. 팔라듐 전구체와 카본 지지체를 용매에 분산시킨 후 질소가스로 일정 시간 동안 퍼지시키고,

용액 중 팔라듐 전구체가 모두 환원될 때까지 1,000 mL/min의 CO를 용액 속으로 흘려준다. 그 후 용액을 감압여과장치로 여과하고 에탄올과 증류수로 잔여용매를 제거한다. 여과된 촉매는 60°C의 진공오븐 기에서 하루 동안 건조시킨다.

합성에는 DI-water, Ethanol (Sigma-Aldrich, 99.9%), Acetonitrile anhydrous (Sigma-Aldrich, 99.9%)를 용매로 사용하였고 Palladium (II) chloride solution (Sigma-Aldrich, 10%), Palladium (II) acetate (Sigma-Aldrich, 99.7%)를 팔라듐 전구체로 활용하였다. 탄소 지지체로는 Carbot사의 카본 블랙(Vulcan XC-72R)이 선정되었고 CO는 99.999% 초고순도 가스를 사용하였다. 여과에는 0.45 µm 기공의 여과지(HYUNDAI Micro Co.)를 사용하였다. 전기화학 평가시 전해질로는 Perchloric acid (Sigma-Aldrich, 70%)가 사용되었다.

2.2 전기화학 평가

합성된 팔라듐 촉매의 전기화학 평가는 3-전극계 시스템 Rotating disk electrode (RDE)에서 수행되었다. 상대전극으로 Pt wire, 기준전극으로 수소기준전극(Gaskatel GmbH, Germany)을 사용하였다. Catalyst slurry는 촉매 5 mg에 Iso-propanol (IPA)과 DI-water를 4:1로 혼합한 용액 1 mL 넣고 sonicator에서 약 1분간 분산시켜 제조하였다. 제조된 슬러리는 Glassy

carbon electrode에 코팅하여 작업전극으로 사용하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)은 20 mV/s의 속도로 질소분위기에서 0.05-1.1 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. 전기화학 평가는 0.1 M Perchloric acid 전해질에서 수행되었다. 모든 LSV 데이터는 IR-compensation 및 background capacitance current를 제거하여 보정되었다.

2.3 특성화

합성한 촉매들은 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer (XRD), Rigaku DMAX-2000, Cu Kα=1.5406)를 이용하여 결정구조를 분석하였다. 팔라듐 담지량은 유도결합플라즈마 원자방출분광기(Inductively-Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), Thermo Scientific Co./iCAP 6300 Duo) 및 열중량 분석기(Thermogravimetric analysis (TGA), Sinco M&T N-1000)를 이용하여 분석되었다. 팔라듐의 입자 크기와 분산도 및 형상은 투과전자현미경(Field Emission Transmission Electron microscopy [FETEM, FEI], Talos F200X, 200 kV)을 사용하여 분석되었다.

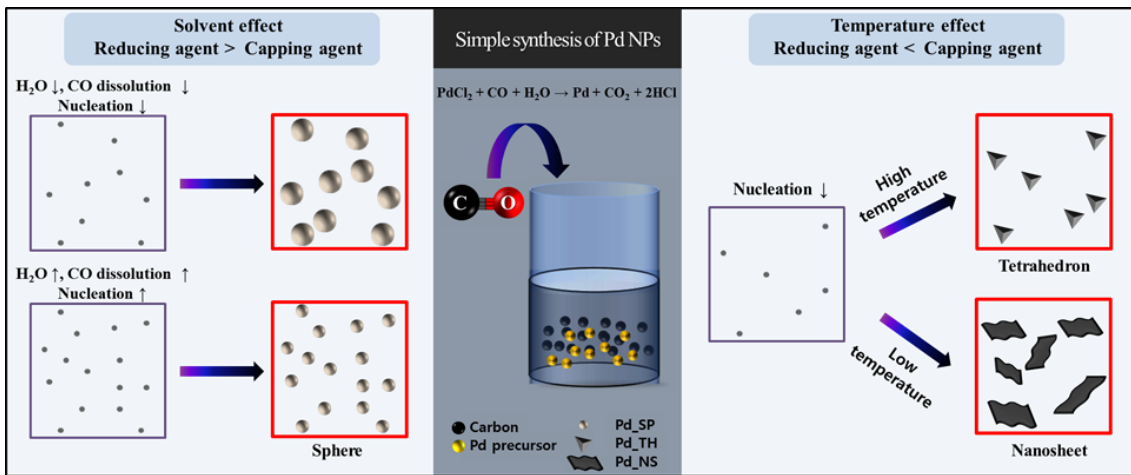


Fig. 1. Schematic diagram of synthesis of shape-controlled Palladium

3. 결과 및 고찰

3.1 CO 환경 팔라듐 나노입자 제조

팔라듐 나노입자 합성과정을 Fig. 1에 도식화하였다. CO는 용매와 반응하여 CO₂로 산화되면서 전자를 내어주고 이를 팔라듐 전구체가 받아 팔라듐 나노입자로 환원된다. 용매를 변수로 설계하여 진행된 실험은 DI-water에서 가장 높은 용해도를 가지는 CO의 특성²²⁾을 이용하였다. 에탄올과 DI-water 혼합용매에서 물 비율을 조절하여 용액 속 CO의 농도를 조절할 수 있다. 물 비율을 높여 CO의 절대량이 증가하면 CO의 환원제 역할이 우세하여 구형의 팔라듐 나노입자를 얻을 수 있으며, 이에 반하여 물의 비율이 감소하면 CO의 절대량이 감소하고 상대적으로 캡핑제 역할이 우세하여 환원되는 촉매의 형상이 달라진다. 온도를 변수로 하는 실험은 Acetonitrile을 용매로 사용하고 온도에 따라 Pd 입자에 대한 CO의 흡착에너지 및 활성화에너지의 차이를 이용하면 시트 형태 팔라듐(Pd_NS) 및 테트라헤드론 형태의 팔라듐(Pd_TH)을 합성할 수 있다²¹⁾.

CO를 이용하여 팔라듐 나노입자를 합성하는 방법은 기존에 보고된 방법들에 비하여 많은 이점을 가지고 있다. 일반적으로 팔라듐 나노입자 합성에는 많은 시간이 소요되지만 CO를 이용한 합성은 Fig. 2에서 알 수 있듯이 CO 주입 후 약 1분 만에 팔라듐 전구체가 환원되기 시작하며 15분이 지나면 거의 모든 전구체가 환원되고 30분이 되면 합성된 나노입자 서로 뭉쳐 가라앉는 현상을 보인다. 이를 통하여 CO를 이용한 팔라듐 합성은 30분 이내에 반응이 완료되어 빠른 시간 안에 합성이 가능함을 알 수 있다. 또

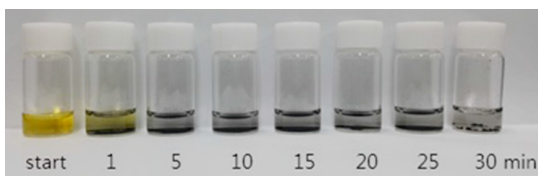


Fig. 2. Reduction time of Pd precursor by using CO

한 기존의 팔라듐 합성법과는 달리 별도의 화학첨가제 없이 단순히 용매의 비율 및 온도 제어만을 통하여 팔라듐 나노입자의 형상 제어가 가능하다는 것도 재현성 및 scale-up 측면에서 이점으로 작용할 수 있다.

3.1.1. 용매비율에 따른 팔라듐 입자 형상 제어

CO 농도에 따른 팔라듐 나노입자의 형상 변화 여부를 확인하기 위하여 DI-water와 Ethanol의 비율을 조절하여 실험하였다.

Fig. 3은 합성된 팔라듐 촉매의 TEM 사진으로 Fig 3은 각각 25°C 조건에서 100% DI-water, 75% DI-water+25% ethanol, 25% DI-water+75% ethanol, 100% ethanol을 용매로 합성한 결과이다. Fig. 3(a)를 보면 DI-water에서 합성된 나노입자의 경우 탄소 지지체 위에 균일하게 분산된 Pd_SP 형태로 확인되었다. Fig. 3(b)는 DI-water에서 제조된 팔라듐 입자와는 달리 입자 크기가 커지고 뭉친 부분이 확인되었다. Ethanol 비율을 더 높여 합성한 Fig. 3(c)는 팔라듐 나노입자와 함께 Pd_NS가 혼합된 형태로 합성된 것을 알 수 있다. Fig. 3(d)에서는 Pd_NS가 주로 존재하며 Fig. 3(c)의 경우보다는 두껍고 겹치거나

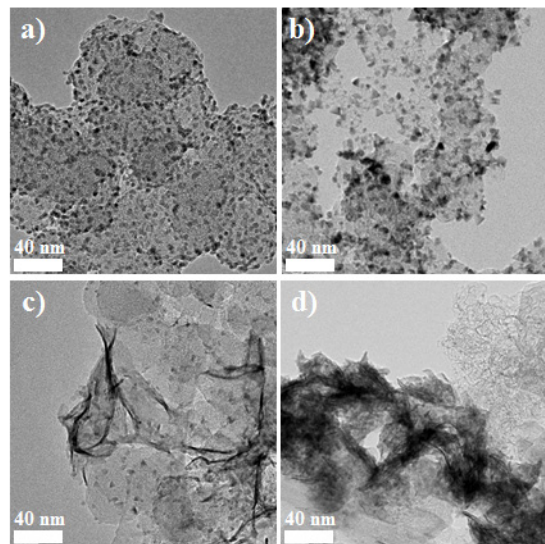


Fig. 3. Transmission electron microscopy (TEM) images of synthesized Pd/C samples by adjusting the solvent ratio (a) 100% DI-water, (b) 75% DI-water+25% ethanol, (c) 25% DI-water+75% ethanol, (d) 100% ethanol

몽쳐있는 형상을 나타내고 있다. DI-water 비율이 낮을수록 합성된 팔라듐의 형상은 나노입자에서 Pd_NS로 바뀌며 나노입자는 크기가 커지는 것을 확인하였다. 이는 용매 비율 조절을 통하여 용액 속 CO 절대량이 조절되고 DI-water의 비율이 낮아지면서 환원제 역할 대비 캡핑제 역할이 커져서 나타나는 결과로 보인다. 따라서 용매 비율을 변수로 설계하여 수행한 팔라듐 나노입자 합성은 CO의 용존량 조절에 따라 팔라듐의 크기 및 형상 제어가 가능하고, DI-water 비율 변경을 통해서 팔라듐 나노입자의 크기 및 Pd_NS의 비율 제어가 가능함을 알 수 있다.

3.1.2. 온도에 따른 팔라듐입자 합성

선행 연구에 따르면 낮은 온도에서는 CO가 Pd (111)면에 강하게 흡착하면서 (111)면으로 팔라듐 입자가 증착되는 것을 방해하여 주로 Pd (100)면으로 성장하지만, 높은 온도에서는 상대적으로 낮아진 Pd (111)면에 대한 흡착에너지로 인하여 Pd_TH이 상대적으로 많이 합성되는 것으로 주장하고 있다²¹⁾.

Fig. 4는 Acetonitrile을 용매로 4, 25, 50, 75°C에서 합성된 팔라듐 나노입자의 TEM 사진이다. Fig. 4(a)와 4(b)의 4°C와 25°C에서 합성된 팔라듐 나노입

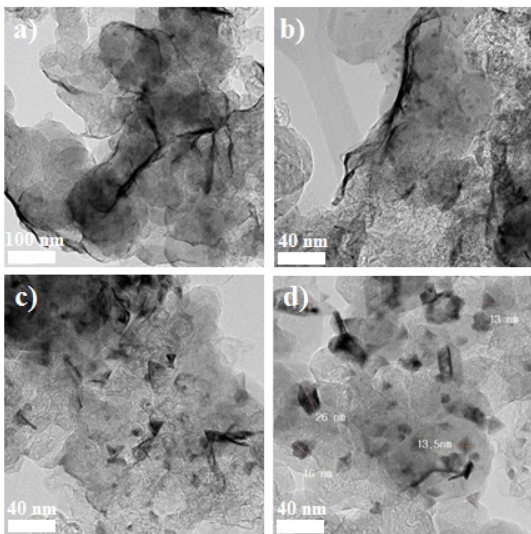


Fig. 4. TEM images of synthesized Pd/C samples by adjusting the reaction temperature (a) 4°C, (b) 25°C, (c) 50°C, (d) 75°C

자는 시트형태로 보이며 탄소지지체를 덮고 있는 형상으로 확인된다. 4°C에서는 보다 얇고 균일한 Pd_NS가 형성되었고 25°C 경우는 부분적으로 나노입자가 섞여 있으며 시트의 크기는 4°C에 비하여 약간 작은 것으로 관찰되었다. Fig. 4(c)와 4(d)에서 Pd_NS는 보이지 않고 평균 20 nm 수준의 Pd_TH이 주로 존재하며 크기 차이는 없으나 75°C 경우 일부 Pd_TH이 서로 몽쳐 rod처럼 보이는 입자들이 존재한다. 이는 기존 논문과 유사한 결과로 온도 제어를 통하여 팔라듐 나노입자의 형상 제어가 가능함을 확인할 수 있었다.

3.1.3. 팔라듐 나노입자에 대한 구조분석

형상 제어된 팔라듐 입자의 구조를 분석하기 위하여 XRD 및 TEM 분석을 진행하였다. Fig. 5의 Pd_SP, Pd_TH, Pd_NS는 각각 Fig. 3(a), Fig. 3(b),

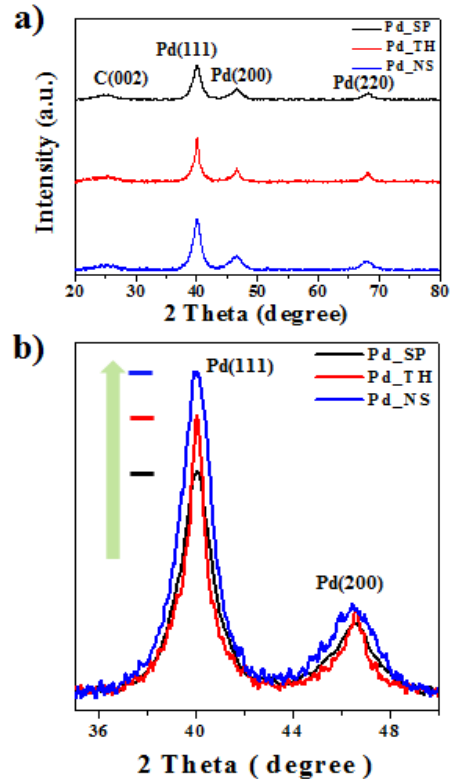


Fig. 5. (a) X-ray diffraction (XRD) pattern of Pd/C samples, (b) enlarged view to highlight the Pd (111) and Pd (100) peaks

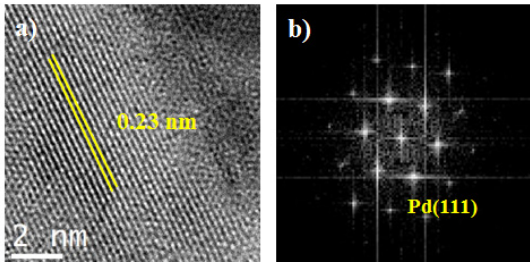


Fig. 6. TEM images of Pd/C_NS, (a) high resolution TEM image, (b) Electron diffraction (ED) pattern of Pd_NS

Fig. 4(b)에 해당하는 데이터이다. Fig. 5(a)의 XRD pattern에서 Pd (111), (200), (220)면의 peak이 검출되었고 이를 통하여 팔라듐 촉매의 결정구조가 FCC임을 알 수 있다. Fig. 5(b)는 Fig. 5(a)에서 보여준 XRD pattern의 (111), (200)면을 확대한 그래프로 (200)면의 intensity는 모든 시료에서 비슷한 수준이지만, (111)면의 intensity는 Pd_SP, Pd_TH, Pd_NS의 순으로 증가하는 것이 명확히 보여진다. 이를 기반으로 한 (111)면의 상대 intensity는 Pd_SP, Pd_TH, Pd_NS 각각에 대하여 100%, 105%, 115%로 정리되었다.

XRD pattern에서 (111)면의 비율이 가장 높은 Pd_NS의 경우 Fig. 6(a)의 High resolution TEM 분석에서도 마찬가지로 Pd-Pd 면 간 거리가 0.23 nm로 측정되어 표면이 주로 (111)면으로 이루어진 것을 알 수 있었다. Fig. 6(b)의 ED pattern 역시 제조된 Pd_NS는 Pd (111)면이 우세하게 존재함을 보여주고 있다.

3.2 전기화학적 평가

합성된 Pd_SP, Pd_TH, Pd_NS 시료들은 3-전극계 시스템에서 성능 평가를 수행하였다. Fig. 7(a)의 CV 그래프를 보면 일반적인 팔라듐 촉매의 CV 그래프에서 나타나는 H adsorption/desorption (0.05-0.4 V vs. RHE)과 Pd-O formation/reduction (0.6-1.1 V vs. RHE)영역의 peak을 확인할 수 있으나, H_{UPD}영역에서 electrochemical surface area (ECSA) 계산시 팔라듐의 수소흡수 특성으로 인한 신뢰성 이슈가 있기 때문에 Fig. 7(a)에서 보이는 Pd-O reduction 영역(Fig. 7[b])

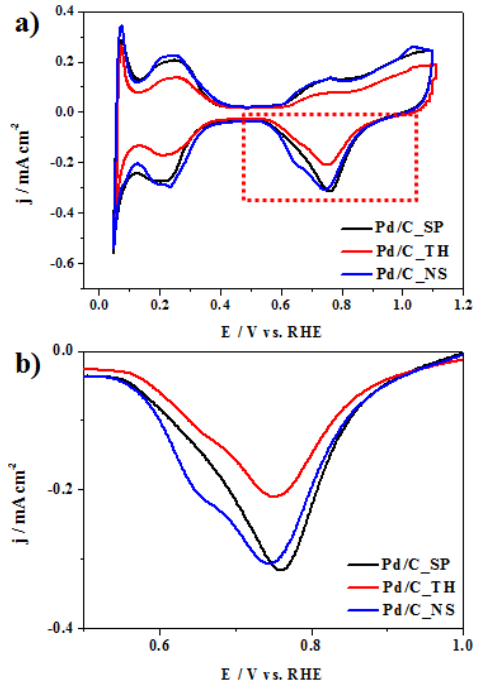


Fig. 7. Electrochemical analysis data of shape controlled Pd/C samples, (a) cyclic voltammograms (CVs) of samples, (b) Pd-O reduction area of CV for ECSA calculation

을 이용하여 아래의 식 (1)을 통하여 ECSA를 계산하였다^{23,24}.

$$ECSA = Q / (L \times q) \quad \text{식 (1)}$$

상기 식에서, Q는 산소흡착 전하량, L은 전극에 담지된 팔라듐의 질량(mg/cm²), q는 팔라듐 상의 단일 O 층을 환원하는데 필요한 전하량(0.405 mC/cm²)이다. 계산 결과 Pd_SP, Pd_TH, Pd_NS는 각각 52.63 m²/g, 37.14 m²/g, 56.99 m²/g으로 Pd_NS의 ECSA가 가장 높았다.

Fig. 8(a)는 상용 백금 촉매와 합성된 팔라듐 나노입자들의 ORR 활성을 비교한 그래프로 Pd/C_NS 경우 상용 백금 촉매와 비슷한 성능을 보이는 것을 알 수 있다. Fig. 8(b)는 0.9 V에서 계산한 mass activity (MA)와 specific activity (SA)에 대한 막대그래프이다. Pd/C_NS, Pd/C_TH, Pd/C_SP의 MA는 각각 0.16 mA/mg_{Pd}, 0.047 mA/mg_{Pd}, 0.057 mA/mg_{Pd}이며, SA

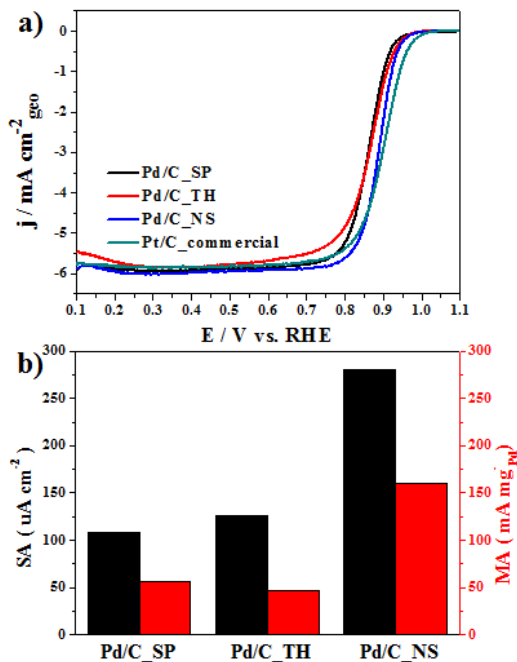


Fig. 8. Electrochemical analysis data of commercial Pd/C and synthesized Pd/C samples, (a) Linear sweep voltammograms (LSVs) of samples for oxygen reduction reaction (ORR), (b) Specific activity (SA) and mass activity (MA) of the corresponding samples

는 각각 280 uA/cm^2 , 126 uA/cm^2 , 108 uA/cm^2 로 (111)면의 비율이 높을수록 우수한 성능을 보였다. Pd/C_NS는 Pd/C_SP와 유사한 ECSA를 가졌으나 MA와 SA는 약 3배에 달하는 월등히 높은 활성을 보이고 있다. 또한 Pd/C_TH은 Pd/C_SP 대비 낮은 ECSA 값을 가지고 있지만, MA는 약 1.16배로 유사하거나 약간 높은 값을 보이고 SA 기준으로는 확연히 더 높은 활성을 가지고 있다. 상기의 결과들은 Pd (111)면의 비율이 높은 경우 확연히 높은 ORR 활성을 가짐을 보여준다.

4. 결론

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지용 고성능의 팔라듐 코어물질을 합성하고 성능 평가를 진행하였다. Pd (111)면에 대한 선택적 흡착능력이 높은 CO의 성질을 이용하여 팔라듐 나노입자를 합성하였

다. 별도의 화학안정제 첨가 없이 나노입자의 형상제어가 가능하였으며, 단지 용매의 비율 및 온도 조절만을 통해서 Pd_SP, Pd_TH, Pd_NS를 합성할 수 있었다. 구조분석 결과 형상 제어된 팔라듐 나노입자 중 Pd_NS는 얇은 두께와 높은 ECSA를 보였으며 (111)면의 비율이 상대적으로 가장 높음을 확인하였다. 전기화학 성능 평가 결과 Pd_NS의 ORR 활성은 Pd_TH 및 Pd_SP 대비 약 2-3배 정도로 월등히 높은 값이 측정되었으며, 이는 높은 비율로 존재하는 Pd (111)면이 ORR 활성 향상에 영향을 준 것으로 이해된다. 본 연구를 통하여 팔라듐 나노입자를 의도한 형태로 합성할 수 있으며, (111)면이 극대화되도록 형상 제어된 팔라듐 나노입자는 코어-셸 전극촉매의 코어물질로 활용 가능성이 매우 높다고 판단된다.

후 기

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국 에너지기술평가원(KETEP)의 지원(No. 20158520030830) 및 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원의 “수소 연료전지차 부품실용화 및 산업기반육성사업”(과제 번호 P0000273)으로 수행된 연구 결과이다.

References

1. J. H. Wee, “Applications of proton exchange membrane fuel cell systems”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 11, 2007, pp. 1720-1738.
2. M. H. Yi, J. S. Choi, and B. W. Roh, “Synthesis and durability of carbon-supported catalysts for PEMFC”, *Trans. of the Korean hydrogen and new energy society*, Vol. 26, No. 4, 2015, pp. 318-323.
3. J. W. Yang, C. K. Choi, H. I. Joh, J. J. Park, and Y. C. Kwon, “A study on oxygen reduction reaction of PtM electrocatalysts synthesized on graphene for proton exchange membrane fuel cell”, *Trans. of the Korean hydrogen and new energy society*, Vol. 25, No. 4, 2014, pp. 378-385.
4. H. Zhong, H. Zhang, G. Liu, Y. Liang, J. Hu, and B. Yi, “A novel non-noble electrocatalyst for PEM fuel cell based on molybdenum nitride”, *Electrochemistry Communications*, Vol. 8, 2006, pp. 707-712.
5. L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, and H. Wang, “Progress

- in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions”, *Journal of Power Sources*, Vol. 156, 2006, pp. 171-182.
6. V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, and N. M. Markovic, “Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability”, *Science*, Vol. 315, 2007, pp. 493-497.
 7. J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, and J. K. Nørskov, “Alloys of platinum and early transition metals as a oxygen reduction electrocatalysts”, *Nature Chemistry*, Vol. 1, 2009, pp. 552-556.
 8. P. Strasser and S. Kühn, “Dealloyed Pt-based core-shell oxygen reduction electrocatalysts”, *Nano Energy*, Vol. 29, 2016, pp. 166-177.
 9. R. R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, M. Shao, J. X. Wang, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, J. A. Valerio, and F. Uribe, “Platinum monolayer fuel cell electrocatalysts”, *Topics in Catalysis*, Vol. 46, 2007, pp. 249-262.
 10. J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, and R. R. Adzic, “Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates”, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 117, 2005, pp. 2170-2173.
 11. L. Zhang, S. Zhu, Q. Chang, D. Su, J. Yue, Z. Du, and M. Shao, “Palladium-platinum core-shell electrocatalysts for oxygen reduction reaction prepared with the assistance of citric acid”, *ACS Catalysis*, Vol. 6, 2016, pp. 3428-3432.
 12. J. Zhang, “Recent advances in cathode electrocatalysts for PEM fuel cells”, *Frontiers in Energy*, Vol. 5, 2011, pp. 137-148.
 13. J. X. Wang, H. Inada, L. Wu, Y. Zhu, Y. Choi, P. Liu, W. P. Zhou, and R. R. Adzic, “Oxygen reduction on well-defined core-shell nanocatalysts: particle size, facet, and Pt shell thickness effects”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, 2009, pp. 17298-17302.
 14. K. Naito, M. Nakamura, O. Sakata, and N. Hoshi, “Surface x-ray scattering of Pd (111) and Pd (100) electrodes during the oxygen reduction reaction”, *Electrochemistry*, Vol. 79, 2011, pp. 256-260.
 15. N. Hoshi, M. Nakamura, and S. Kondo, “Oxygen reduction reaction on the low index planes of palladium electrodes modified with a monolayer of platinum film”, *Electrochemistry communications*, Vol. 11, 2009, pp. 2282-2284.
 16. M. Tamura and H. Fujihara, “Chiral bisphosphine MINAP-stabilized gold and palladium nanoparticles with small size and their palladium nanoparticle-catalyzed asymmetric reaction”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 125, 2003, pp. 15742-15743.
 17. N. Toshima, Y. Shiraiishi, T. Teranishi, M. Miyake, T. Tominaga, H. Watanabe, W. Brijoux, H. Bonnemenn, and G. Schmid, “Various ligand-stabilized metal nanoclusters as homogeneous and heterogeneous catalysts in the liquid phase”, *Applied Organometallic Chemistry*, Vol. 15, 2001, pp. 178-196.
 18. Y. Xiong, H. Cal, B. J. Wlley, J. Wang, M. J. Kim, and Y. Xia, “Synthesis and mechanistic study of palladium nanobars and nanorods”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 129, 2007, pp. 3665-3675.
 19. E. Higuchi, K. Hayashi, M. Chiku, and H. Inoue, “Simple preparation of Au nanoparticles and their application to Au core/Pt shell catalysts for oxygen reduction reaction”, *Electrocatalysis*, Vol. 3, 2012, pp. 274-283.
 20. H. Inoue, R. Sakai, T. Kuwahara, M. Chiku, and E. Higuchi, “Simple preparation of Pd core nanoparticles for Pd core/Pt shell catalyst and evaluation of activity and durability for oxygen reduction reaction”, *Catalysts*, Vol. 5, 2015, pp. 1375-1387.
 21. J. Fan, K. Qi, H. Chen, W. Zheng, and X. Cui, “Morphology dependence of electrochemical properties on palladium nanocrystals”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 490, 2017, pp. 190-196.
 22. U. J. J. Haza, E. J. P. Fontdevila, A. M. Wilhelm, and H. Delmas, “Solubility of hydrogen and carbon monoxide in water and some organic solvents”, *Latin American Applied Research*, Vol. 34, 2004, pp. 71-74.
 23. J. Zheng, S. Zhou, S. Gu, B. Xu, and Y. Yan, “Size-dependent hydrogen oxidation and evolution activities on supported palladium nanoparticles in acid and base”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 163, 2016, pp. 499-506.
 24. X. Xie, Y. Nie, S. Chen, W. Ding, X. Qi, L. Li, and Z. Wei, “A catalyst superior to carbon-supported-platinum for promotion of the oxygen reduction reaction: reduced-polyoxometalate supported palladium”, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, 2015, pp. 13962-13969.