



ISSN 1225-8024(Print)  
ISSN 2288-8403(Online)

〈연구논문〉

한국표면공학회지

*J. Korean Inst. Surf. Eng*

Vol.54, No.1, 2021.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2021.54.1.1>

## 알칼리 수용액에서 산소환원반응에 대한 다공성 AuCu 덴드라이트 표면의 전기화학적 특성 평가

김민영<sup>1</sup>, 이종원<sup>1</sup>, 조수연<sup>1</sup>, 박다정<sup>1</sup>, 정현민<sup>1</sup>, 이주열<sup>1</sup>, 이규환<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>한국재료연구원 표면기술본부 전기화학연구실

<sup>2</sup>한국과학기술연합대학원대학교 신소재공학부

## Electrochemical properties of porous AuCu dendrite surface for the oxygen reduction reaction in alkaline solutions

Min-Yeong Kim<sup>1</sup>, Jong Won Lee<sup>1</sup>, Soo Yeon Cho<sup>1</sup>, Da Jung Park<sup>1</sup>, Hyun Min Jung<sup>1</sup>, Joo Yul Lee<sup>1</sup> and Kyu Hwan Lee<sup>1, 2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Electrochemistry, Surface Technology Division, Korea Institute of Materials Science(KIMS), Changwon, 51508, Republic of Korea

<sup>2</sup>Advanced Materials Engineering, Korea University of Science and Technology (UST), Daejeon 34113, Republic of Korea

(Received 08 December, 2020 ; revised 06 January, 2021 ; accepted 14 January, 2021)

### Abstract

Porous dendrite structure AuCu alloy was formed using a hydrogen bubble template (HBT) technique by electroplating to improve the catalytic performance of gold, known as an excellent oxygen reduction reaction (ORR) catalyst in alkaline medium. The rich Au surface was maximized by selectively electrochemical etching Cu on the AuCu dendrite surface well formed in a leaf shape. The catalytic activity is mainly due to the synergistic effect of Au and Cu existing on the surface and inside of the particle. Au helps desorption of OH<sup>-</sup> and Cu contributes to the activation of O<sub>2</sub> molecule. Therefore, the porous AuCu dendrite alloy catalyst showed markedly improved catalytic activity compared to the monometallic system. The porous structure AuCu formed by the hydrogen bubble template was able to control the size of the pores according to the formation time and applied current. In addition, the Au-rich surface area increased by selectively removing Cu through electrochemical etching was measured using an electrochemical calculation method (ECSA). The results of this study suggest that the alloying of porous AuCu dendrites and selective Cu dissolution treatment induces an internal alloying effect and a large specific surface area to improve catalyst performance.

**Keywords :** oxygen reduction reaction, AuCu, alloy, etching, porous surface, dendrite

## 1. 서 론

환경문제가 심각하게 대두되고 있는 최근, 알칼리

연료전지 (alkaline fuel cells, AFC) 및 금속-공기 배터리와 같은 재생산 가능 에너지 기술은 효율적인 청정 대체 에너지원으로 상당한 관심을 받고 있다 [1]. AFC는 1930년대 Francis Thomas Bacon 에 의해 부식성이 강한 산성 용액을 알칼리성 전해질로 대체한 초기 연료전지 프로토타입 (prototype) 이 제안된 이래로 [2], 산성 연료전지에 비해 부식의 영향이 덜하

\*Corresponding Author: Kyu Hwan Lee  
Surface Technology Division, Korea Institute of Materials Science(KIMS), Changwon 51508, Korea  
Tel: +82-55-280-3545; E-mail: lgh1636@kims.re.kr

고, 촉매로 사용할 수 있는 재료의 선택폭이 넓으며, 산소의 환원 속도가 산성 매체에서보다 빨라 전지의 높은 전압을 유지하는 등 다양한 장점을 가지고 있어 꾸준히 연구되어 왔다 [3-5]. 연료전지는 수소와 산소 사이의 산화환원 반응을 통해 전력을 생산하며, 연료 극에서 수소는 다음 반응에 따라 산화된다 ( $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ ). 수소는 산화되어 물을 생산하고 전자를 방출하며, 이 방출된 전자는 외부 회로를 통해 흘러 음극에서 산소를 환원시킨다 ( $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ). 공기 극에서 산소는 4전자 반응을 통해 수소화 이온을 생성하고, 이 반응의 부산물로 전기와 열을 생산한다. 즉 산화 전극(anode)과 환원 전극(cathode)의 반응속도가 연료전지의 성능에 큰 영향을 미치는데 산화 전극에서 발생하는 수소산화반응(hydrogen oxidation reaction, HOR)의 경우 빠른 속도를 보이는 반면 환원전극에서 발생하는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)속도는 상대적으로 매우 느리기 때문에 활성화과전압 손실에 의한 연료전지 효율 저하를 초래한다. 금(Au)은 뛰어난 내구성과 다양한 촉매 성능으로 인해 산소 환원 촉매 및 작물에 잔류하는 농약을 검출하고 작물 수액을 모니터링하는 센서로 다양하게 응용되어 왔다 [6-10]. 일반적으로 Au는 표면에 흡착력이 약하기 때문에  $4e^-$  ORR에 대해 비활성촉매로 간주된다 [11]. Au에 대한 ORR은 산성 및 알칼리성 용액에서 광범위하게 연구되었으며, 이전 연구와도 잘 일치하게 산성용액에서 Au표면에서의 ORR활성은 과산화 수소를 생성하는  $2e^-$  경로가 지배적이었다 [12-15]. 그러나 Au(100)표면은  $4e^-$  ORR에 대한 활성 뿐만 아니라 알칼리 매체에서 Pt보다 뛰어난 활성을 보여주었다 [16]. Au(100)의 ORR은 pH에 강한 의존성을 나타내는데, pH 6 미만에서는 산소의 환원은  $2e^-$  프로세스를 따르고, pH 6 이상에서  $4e^-$  ORR 공정은  $OH^-$  음이온이 존재하는 전위 범위에서 활성화된다 [13, 14].  $4e^-$  ORR이 활성화된 전위 영역은 표면에 흡착된  $OH^-$ 의 존재와 일치하기 때문에  $OH^-$ 의 흡착은  $4e^-$  반응의 산소 환원에 필수적인 것으로 밝혀졌다 [12, 14]. 특히, 금 기반의 이원 합금을 형성하는 제 2 원소의 혼합은 산소결합강도를 더욱 최적화하는 동시에 독특한 화학적 기능을 도입할 수 있는 가능성을 제시한다 [7, 8, 17]. 이전 연구에서 전이금속과의 바이메탈 합금에 대한 촉매 성능 향상은 계산과 실험을 통해 결정된 리간드 및 앙상블효과에 의한 것으로 밝혀졌으며 [18, 19], 3d 금속 중 하나인 Cu는 Au의 촉매 활성을 향상

시키기 위해 널리 사용되었다. N. Zhang 등은 3 nm의 균일하게 분산된 AuCu<sub>3</sub>나노입자를 합성하여 ORR에 대한 우수한 촉매 성능을 보여주었으며 [9], W. Zhan 등은 AuCu의 결정구조에 따른 위상 분리 및 촉매 성능에 따른 차이를 설명하였다 [20]. Mohamed I. Awad 등은 시스테인의 submonolayer로 수정된 Au 전극에 nano-Cu를 Au(111)에만 부분적으로 전착하여 ORR에 대해 활성이 큰 Au(100)를 상대적으로 많이 노출시켜 높은 ORR 촉매 활성을 나타냈다고 보고했다 [21]. 이 연구들은 AuCu 합금 분야에서 촉매 성능이 향상된 성과를 보였지만 AuCu합금에서 Cu를 선택적으로 제거하여 촉매의 성능을 향상시키는 메커니즘에 대한 체계적인 연구는 진행되지 않았다. 따라서 합금 표면의 원소를 선택적으로 에칭하여 ORR 촉매 활성의 메커니즘을 조사하는 것은 흥미로운 주제가 될 수 있다. 합금화 된 이종원소에서 전기화학적 에칭(etching)을 통해 물질 표면의 전이금속원소를 선택적으로 제거할 경우, 최외각의 표면층에는 Au가 더 풍부하게 구성되며, 그 아래층에서는 격자 내의 전이금속 원자가 리간드 효과(ligand effect)와 같은 변형된 표면 전자 구조를 유도한다 [5, 7]. 리간드 효과는 촉매 활성뿐만 아니라 안정성을 결정하는데 더욱 중요한 역할을 하는 것으로 여겨진다. 그러나 이러한 표면 원소의 제어 만으로는 촉매 활성을 극대화하기 어렵다. 따라서 표면적을 넓혀 활성 자리를 더 증가시키려면 형태의 제어가 필수적이다.

높은 비 표면적과 제어된 형태를 가진 금속 촉매 물질의 합성은 촉매, 에너지 및 표면 제어 분야와 같은 다양한 응용분야에서 매우 중요하다. 최근에 전기 도금에 의한 수소기포템플릿(hydrogen bubble template, HBT)을 사용하여 제조된 고 다공성 수지상 구조(porous dendritic structures)를 갖는 금속 및 합금은 그 독특한 구조적 특징 및 흥미로운 특성으로 인해 많은 관심을 받아왔다 [22]. 다른 유형의 금속 템플릿과 비교하여 전기 도금을 응용한 수소기포템플릿은 저렴한 비용, 간단한 준비 합성 절차 및 쉬운 제어뿐만 아니라 유기 또는 무기 템플릿을 사용하지 않고도 다공성 구조를 쉽게 형성할 수 있는 장점을 가지고 있다 [23]. 음극(cathode)의 충분한 과전압은 수용액에서  $H^+$ 를  $H_2$ 로 환원시키고, 이렇게 생성된 수소 기포는 금속이 전착되는 동안 동적 템플릿(dynamic template)으로 사용된다. 이러한 다공성 덴드라이트 구조는 수많은 표면결함이나 모서리로 인해 전자전달 속도를 증가시켜 전기 촉매 활성을 향상시

킬 수 있음으로 전기화학분야에서 중요한 역할을 한다.

본 연구에서는 금 기반의 합금을 전기 도금을 활용한 수소기포템플릿을 이용하여 다공성수지상 구조로 합성하였다. Au와 Cu의 합금화를 통해 표면전자구조의 제어 및 앙상블효과를 유도하였고, 여기에 전기화학적인 방법의 선택적 탈 합금화를 통한 활성 자리(active site)의 극대화를 통해 촉매 성능을 향상시켰다. 제작한 전극 재료의 형태, 구조 및 표면 특성은 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM), 투과전자현미경(transmission electron microscopy; TEM)을 통해 확인하였고, 합금화를 통한 화학적 이동(chemical shift) 및 결정구조 분석은 X-ray 광전자 분석법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)와 회절 분석법(X-ray diffraction, XRD)을 통해 분석하였으며, 순환전압전류법(cyclic Voltammetry, CV) 및 선형주사전위법(Linear sweep voltammetry, LSV)를 이용하여 표면적 및 촉매 활성과 산소환원반응에 대한 적용 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

전극을 만드는데 사용된  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.9%),  $\text{CuCl}_2$ (99.9%),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (98%) 용액과, 측정에 사용된 시약인 KOH는 Sigma-Aldrich Chemical Co. (USA)에서 구매하였다. 모든 용액에 제조에는 Millipore 사의 Milli-Q 물 정제 체제를 이용하여 얻는 3차 증류수(18 M $\Omega$ )를 사용하였다. 전기화학특성 분석은(CV)와 회전원판전극(rotating Disk Electrode, RDE)를 이용해 실시 되었으며, potentiostat/galvanostat 장비는 Kosentech Model KST P-2 (South Korea) 및 EC-Lab (VMP3) 를 이용하였다. SEM image와 EDS data는 유리탄소전극을 기관으로 하여 AuCu 다공성 덴드라이트를 전착 시킨 후 FE-SEM (Zeiss SUPRA25)와 HRTEM (JEM 2100F/ Jeol)을 이용하여 표면을 관찰하고, 표면 성분분석을 하였다. 같은 방법으로 만든 전극으로 VG Scientific ESCALAB 250 XPS spectrometer(Al K ultrahigh vacuum;  $10^{-9}$ ,  $h\nu$ ;1486.6 eV) 장비를 이용하여 수행되었으며 결합에너지는 C1s (284.5 eV)에 의해 보정 되었다. 그리고 Bruker, Model D8 Advance를 이용하여 XRD data를 얻어 합성된 촉매 표면을 분석하였다. 모든 전기화학적인 실험은 3전극법을 사용하여 측정하

였다. 기준전극으로는 염화칼슘으로 포화된 Ag/AgCl (sat. KCl)전극을 사용하였고, 작업전극으로는 유리탄소전극(glassy carbon electrode, GCE) (dia. 5.0 mm), 그리고 보조전극으로는 다공성 덴드라이트를 전착시키는 전기화학적 방법에서는 반응성이 낮고 형태 제어가 쉬운 백금 와이어 전극을 사용하였고, 산소환원반응을 측정하는 실험에서는 상대전극에서 발생하는 부가 반응을 통한 방해 줄이기 위해 흑연 전극을 사용하였다. 이들은 진한 질산으로 처리한 뒤 증류수로 세척하여 유기불순물을 충분히 제거한 뒤 실험에 사용하였다. 그리고 전극 표면의 형상을 관찰하기 위해 유리 탄소 디스크 전극(dia. 5 mm)을 사용하여 분석용 시료 제작하였다. 실험을 하기 전에 유리카본 전극은 Buehler 사의 연마지 emery paper에 0.3, 0.5  $\mu\text{m}$  알루미나 슬러리를 사용하여 전극 표면을 매끄럽게 한 뒤, 3차 증류수로 세척하고 약 30초간 음과로 남은 알루미나 슬러리를 제거하였다. 다공성 덴드라이트 필름은 전기화학적 전착 방법에 의해 한번에 제조되었다.  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{CuCl}_2$ 가 1:2 몰 비율로 포함된 1.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액에서 일정 전류( $0.25 \text{ A cm}^{-2}$ )를 인가하여 GCE 표면에 AuCu를 전착하였다. 다공성 덴드라이트 필름의 전착은 용액 교반과 함께 실온에서 진행되었다. 표면에 형성된 AuCu 합금에서 Cu원소를 선택적으로 제거하기 위한 dealloy 방법으로 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 용액에서 0V 부터 1.6V 의 전위범위에서 50 cycle동안 CV를 순환시켰다 ( $100 \text{ mV sec}^{-1}$ ). 산소환원반응의 속도론적 고찰을 위한 LSV 실험은 회전속도를 100, 400, 900, 1600 및 2500 rpm으로 변화시켜 가며 산소가 포화된 0.1 M KOH용액 속에서 0.1 V 에서 -0.9 V(vs. Ag/AgCl)의 전위 범위로 측정하였다. (scan rate:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ )

## 3. 결과 및 고찰

HBT방법을 사용하여 합성한 AuCu의 다공성 덴드라이트 형상을 주사전자현미경으로 관찰하였다. 그림 1의 FE-SEM 이미지에서 (a) AuCu porous dendrite (AuCu)와 (b) Dealloyed AuCu porous dendrite (D-AuCu)는 균일한 돌기 구조를 갖는 다공성 형태임을 확인 할 수 있다. 3D 형태의 AuCu 구조는 수많은 작은 돌기 형태의 벽으로 이루어져 있으며 주가지(main branches)와 주변 가지(side branches)를 갖는 나뭇잎 형태의 잘 정돈된 모양을

관찰할 수 있다. 이러한 연속된 구조는 신속한 전하 이동을 제공하고 우수한 전기전도성을 허용하여 우수한 촉매 활성을 제공한다 [7]. 그림 1a의 확대된 FE-SEM 이미지는 준비된 수상돌기형태가 나노 스케일 범위에 있음을 나타낸다. 충분한 음극 과전압의 수용액에서  $H^+$ 는  $H_2$ 로 환원되어 성장하는 금속 침전물 사이사이에서 기포로 발생하게 되고, 이는 금속의 성장 메커니즘을 방해한다. 이렇게 발생한 수소 거품은 전착과정에서 동적 템플릿으로 사용될 수 있다. 전극 표면에 생성된 기포 주변으로 금속 덴드라이트가 성장하여 마이크로미터 크기의 거대 공극이 형성되면서 비표면적이 증가할 수 있다. HBT방법에 의해 생성된 덴드라이트의 수상돌기 및 거대 공극 구조는 촉매활성자리를 증가시켜 ORR 촉매 성능을 향상시킨다.  $H_2$ 의 발생 속도는 기관의 종류에 따라 다르며, 정확한 메커니즘은 전극 재료 및 조건에 따라 다를 수 있다 [22]. 이상적인 촉매 활성을 얻기 위해 다공성 합금의 Cu함량을 전착 용액의 농도를 조절하여 제어하였다. 전착 용액의 조성을 Au:Cu의 농도 비율로 2:1, 1:1, 1:2 및 1:4로 각각 조절하여 합금을 형성하였고, 각 전착 용액의 농도에 따른 합금의 원소 조성은 9:1, 7:3, 4:6 및 3:7로 확인되었다 (표 1). 각 합금을 에칭한 후 원소 조성은 99.8:0.2, 99:1, 97:3 및 95:5로 측정되었다. 다음단계로, 제작된 AuCu에서 표면의 Cu를 에칭 처리로 제거하기 위해 0.5 M  $H_2SO_4$  용액에 넣고, 0 V에서 1.6 V 전위 범위에서 50 cycle 동안 CV를 사용하여 순환시켰다 (50  $mVs^{-1}$ ). 표 2에서 볼 수 있듯이, 에칭 횟수에 따른 AuCu 원소 조성을 조사하였다.

표 1. Table of metal ion precursor concentration, the composition of alloy and dealloyed AuCu electrodes obtained by EDS analysis.

Metal precursor(mM)	Composition of alloy electrode	Composition of dealloyed electrode (50 cycle)
Au : Cu		
2 : 1	9 : 1	99.8 : 0.2
1 : 1	7 : 3	99 : 1
1 : 2	4 : 6	97 : 3
1 : 4	3 : 7	95 : 5

(Atomic %)

표 2. Summary of final concentration of Dealloyed AuCu electrode according to cycle number obtained by EDS analysis.

AuCu	Cycle number	Au : Cu
40 : 60		
D- AuCu	10 cycle	91 : 9
	50 cycle	97 : 3
	100 cycle	99.5 : 0.5
	150 cycle	99.7 : 0.3

(Atomic %)

AuCu (4:6) 전극을 각각 10, 50, 100 및 150 cycle을 순환하여 Cu를 에칭 하였다. 순환 횟수에 따른 AuCu의 원소 비율은 각각 91:9, 97:3, 99.5:0.5 및 99.7:0.3으로 100 cycle 이상부터는 감소량이 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이들 중 97:3의 비율을 가진 촉매가 ORR에 대한 높은 촉매 활성을 보여주었다. 따라서 AuCu 합금의 원소 조성을 4:6의 비율로 조절하기 위해  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ 와  $(CuCl_2)$ 의 몰농도를 1:2로 제어하였고, 에칭 조건은 50 cycle에 맞추어 촉매를 제작하였다.

그림 1b는 산성용액에서 에칭 처리 후 Dealloyed-AuCu porous dendrite (D-AuCu) 샘플의 표면 SEM 이미지이다. 에칭 처리된 D-AuCu 샘플의 경우, 에칭 처리 전에 비해 덴드라이트 구조 사이 사이에 미세한 pore가 증가했지만 형태상의 큰 변화는 관찰되지 않았다. 그러나 TEM 이미지에서는 에칭 처리 전에 비해 후에 Cu가 제거되어 Au의 결정이 대부분 관찰되는 것을 확인할 수 있다 (그림 1c, d). 이는 EDS data와도 잘 일치 한다. 에칭 처리 전에는 Au가 41.3 %이고 Cu가 58.7 %로 관찰 되었으며, 에칭 처리 후에는 Au가 96.9%, Cu가 3.1 %로 Cu의 분포가 급격하게 감소한 것을 관찰할 수 있다 (그림 1e, f).

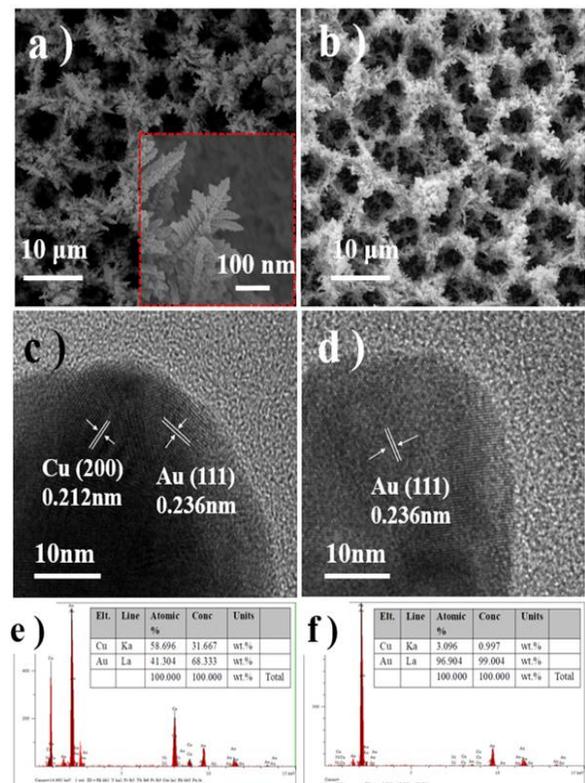


그림 1. FE-SEM images of (a) AuCu and (b) D-AuCu. HRTEM images for the (c) AuCu and (d) D-AuCu. EDS data of (e) AuCu and (f) D-AuCu samples.

전기화학적 탈 합금화처리를 통해 촉매 표면의 Cu를 선택적으로 제거함으로써 표면의 활성 자리가 증가하여 촉매 성능이 향상될 것으로 사료된다. 전착 시간에 따른 형태의 변화에 대해 관찰하였다. 전극 표면부터 필름이 성장함에 따라 pore의 크기가 증가하는 것을 그림 2a, b, c에서 볼 수 있다. 이것은 전착 시간이 증가하면서 작은 기포가 위로 상승하며 서로 합쳐져 더 큰 기포가 형성되어 3D 구조의 pore의 크기가 함께 증가된 것으로 설명될 수 있다 [23-25]. 그림 2d, e, f에서는 인가되는 전류 밀도가 증가 할수록 전착 되는 덴드라이트 구조와 생성되는 기포의 밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 전류 밀도의 증가로 이들의 성장속도가 증가하고 작은 수소 버블이 발생한다고 제시되었다 [22]. 이렇게 기포 주위에 생성된 덴드라이트 구조물은 0.25 A·cm<sup>-2</sup> 전류 밀도와 5초의 전착 시간에서 대략적으로 5~10 μm의 연속적인 pore을 형성하였고, 가장 높은 ORR 활성을 보여주었다.

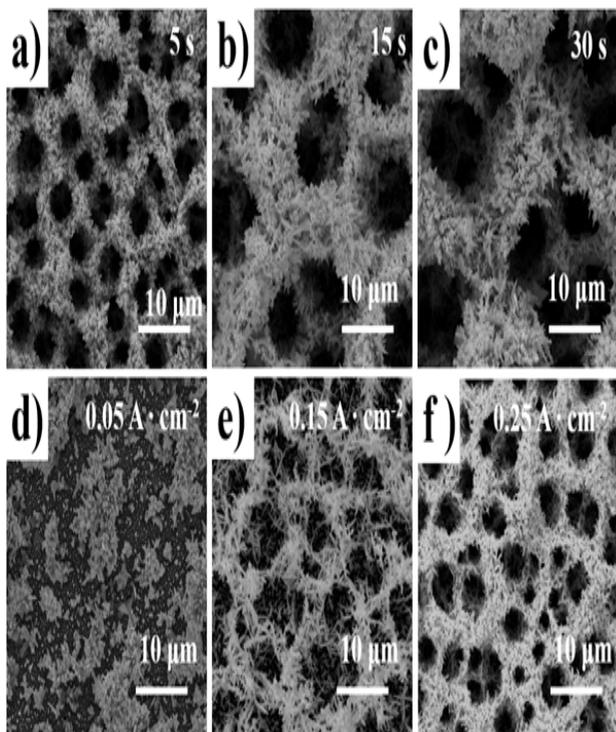


그림 2. SEM image of porous dendrite deposited by electrodeposition for different time; (a) 5 s, (b) 15 s and (c) 30 s. The surface pore size of dendrite structure for different applied current; (d) 0.05 A·cm<sup>-2</sup>, (e) 0.15 A·cm<sup>-2</sup> and (f) 0.25 A·cm<sup>-2</sup>.

다공성 AuCu 덴드라이트의 합금 형태와 구조를 분석하기 위해 XRD 패턴을 관찰하였다. (그림 3c)

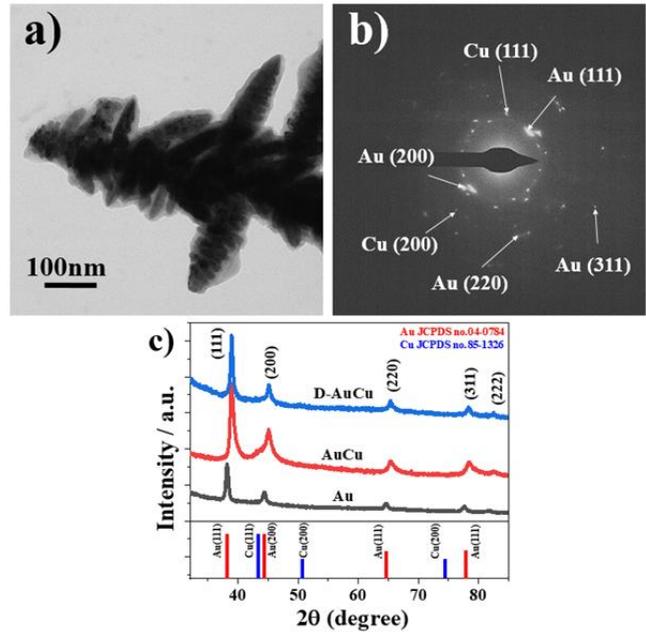


Figure 3. HRTEM image for (a) AuCu sample. (b) Corresponding SAED patterns for AuCu sample. (c) XRD spectra for Au, AuCu and D-AuCu samples.

AuCu 합금은 면심입방구조 (face-centered cubic; FCC)구조이며 고용체 (solid solution)로 알려져 있으며 결정 회절에 대한 선택 규칙에 따라 밀러 지수 (hkl)가 111, 200, 220, 311 및 222와 같이 모두 홀수 이거나 모두 짝수인 반사만 표시한다. Au샘플의 경우 (111), (200), (220), (311) 및 (222)에 해당하는 38.13, 44.42, 64.60, 77.70 및 81.81의 회절 피크를 각각 확인할 수 있으며 이는 Au의 패턴과 (JCPDS no. 04-0784) 잘 일치 한다 [26]. AuCu 샘플의 경우 (111), (200), (220), (311) 및 (222)에 해당하는 38.90, 45.07, 65.49, 78.47 및 82.45로 측정되었고, D-AuCu 샘플의 경우 38.90, 45.09, 65.48, 78.47 및 82.48로 측정되어 합금의 특성 피크는 Au의 특성 피크에 비해 더 높은 2θ 값으로 이동하였다 [27]. 이는 Au의 FCC 결정 구조로 혼합되는 Cu원자로 인한 격자 수축을 시사한다. 각 샘플의 면 간 거리 (d)는 Bragg's Law에 계산되었다.

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

여기서 λ는 1.5406 Å이다. 따라서 Au 샘플에서 (111)에 해당하는 2θ는 38.126로 면 간 거리 (d)는 2.36 Å으로 계산되었으며, AuCu 샘플의 경우 (111)

에 해당하는  $2\theta$ 는 38.90로 면 간 거리 ( $d$ )는 2.32 Å으로 계산되어 면 간 거리가 수축되었음을 확인하였다. 또한 D-AuCu 샘플에서의  $2\theta$ 값 및 면 간 거리는 각각 38.90와 2.32 Å으로 AuCu 샘플에 비해 크게 변화하지 않은 것을 확인 할 수 있다. 이는 에칭을 통한 표면처리 후 합금 효과 및 격자 수축 효과가 크게 변하지 않았음을 시사한다. 그림 3a, b는 촉매 샘플의 덴드라이트 형태와 AuCu 합금의 구조를 확인하기 위한 TEM이미지와 SAED 패턴이다. 그림 3a의 TEM 이미지에서는 SEM이미지와 흡사하게 잘 정돈된 나뭇가지 형태의 덴드라이트를 확인 할 수 있으며, 그림 3b의 SAED 패턴은 XRD의 결과와 잘 일치하는 AuCu 합금의 결정구조를 나타낸다.

XPS분석을 사용하여 다공성AuCu 덴드라이트의 합금 형성 및 Cu 에칭 처리 후 화학적 이동에 대한 추가적인 증거를 확보하였다. 그림 4a는 Au, AuCu 및 D-AuCu 샘플의 survey 스펙트럼을 나타낸다. 결합 에너지의 전체 범위에 걸쳐 에칭 처리 전 후 두 샘플에서 Au4f, C1s, O1s 및 Cu2p에 해당하는 4개의 피크가 명확하게 관찰된다. C 원소의 경우 GC 기판에 의한 피크로 여겨지며, O원소의 경우 탄소 표면의 산소 함유 종 및 금속 표면에 흡착된 산소에서 나올 수 있다. AuCu 샘플의 survey 스펙트럼에는 Au와 Cu 피크의 강도가 둘다 흡사하게 강하게 나타난다. 그러나 D-AuCu 샘플에서는 Cu의 피크가 현저하게 감소한 것을 볼 수 있는데, 이는 에칭 처리 후 표면 Cu 함량이 감소 했음을 나타낸다. Au4f 및 Cu2p에 해당하는 deconvoluted 스펙트럼은 그림 4b와 그림 4c에 각각 나와있다. XPS 피크의 면적 분석을 통해 AuCu의 Au: Cu 원소 비는 42.1:67.9으로 EDS 분석 결과와도 흡사하였다. D-AuCu의 Au: Cu 원소 비는 88.4: 11.6로 계산되었으며, 에칭 처리 후 Cu의 함량이 크게 감소하였지만 EDS 값과는 다소 차이를 보인다. 이는 샘플이 측정되는 면적 또는 부분에 따라 다소 차이를 보이는 것으로 판단된다. 그림 4b에는 Au와 AuCu 및 D-AuCu 샘플의 Au4f<sub>7/2</sub> 및 Au4f<sub>5/2</sub> 피크를 비교하였다. Au의 Au4f<sub>7/2</sub> 및 Au4f<sub>5/2</sub> 피크는 각각 83.78 및 87.49로 관찰되었다. 순수한 Au 샘플의 표면에 비해 AuCu 합금의 결합 에너지는 84.04 및 87.72로 이는 Au와 Cu상호작용으로 더 높은 결합에너지로 이동하였다 [26]. 전하 보상 모델 (charge compensation model)은 Au4f의 전자 구조의 변화가 Au와 Cu 사이의 전하 흐름에 의해 결정되지 않는다고 제안했다. Cu에서 전자를 획득했음에도 불구하고 국부화 된

Au5d의 전자가 6s보다 핵을 더 잘 가리기 때문에 sp-charge의 영향은 d-charge의 영향보다 더 크다. 결과적으로 Au의 4f전자는 순수한 금속보다 합금에 더 단단히 고정되어 합금에서 결합에너지의 양의 이동을 유발한다 [28]. AuCu 합금 결합에너지에서 양으로의 화학적 이동은 순수Au보다 더 높은 d-band 에너지를 시사하며, 이는 더 강한 Au-O결합에 해당하며 ORR활성 향상에 일부 기여함을 의미한다 [8].

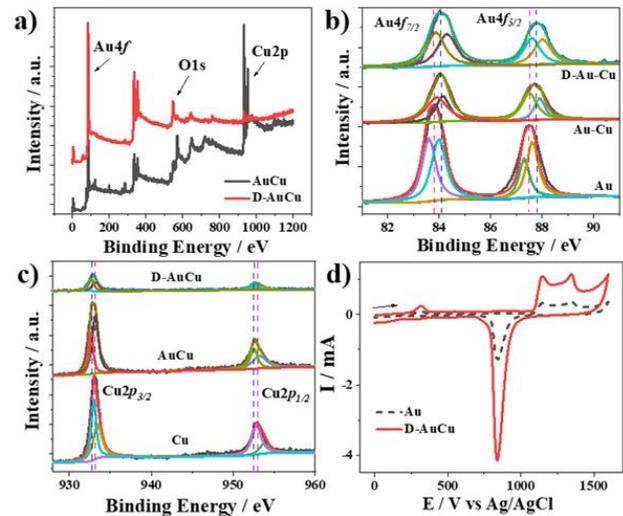


그림 4. (a) XPS survey spectra of AuCu and D-AuCu. High resolution spectra of (b) Au4f and (c) Cu2p region for the Au, Cu, AuCu and D-AuCu samples. (d) Cyclic voltammogram of Au (black line) and D-AuCu (red line) porous dendrite electrodes.

또한 순수한Cu는 ORR에 대한 촉매 활성이 없지만 AuCu 합금에서의 Cu는 촉매 활성이 분명하게 존재한다. ORR에서 산소의 흡착과 중간체의 방출은 중요한 2가지 단계로, 이는 촉매의 산소 결합 능력과 밀접한 관련이 있기 때문에 ORR 속도에 큰 영향을 미친다. 순수한 Au는 산소와 약하게 결합하는 반면 순수한 Cu는 산소와 매우 강하게 결합한다 [29, 30]. 이전의 연구 결과에 따르면, 산소가 Au (111)에 흡착 될 때 end-on모드와 bridge-on모드 둘다 가능하며, 이때 O-O의 결합 길이는 Au와 O<sub>2</sub> 또는 -OH<sup>-</sup> 사이의 약한 친화력에 해당하는 자유 산소 분자 (1.2 Å)에 비해 큰 차이는 없다 [30, 31]. AuCu (111)에 대해서 가장 가능성이 큰 산소 흡착 모드는 bridge-on모드이며, 이때 Cu-O가 Au-O보다 더 큰 결합 강도를 보이므로 Cu가 활성화 되는데 도움이 됨을 나타낸다 [8]. 따라서 ORR에 대한 AuCu 합금 촉매의 높은 활성은 약한 산소 결합과 강한 산소 결합 금속 사이의 최적 절충에 기인한다고 여겨진다 [32]. 또한 AuCu합금

촉매 효과와 함께 표면 에칭 처리를 하면 내부 합금의 앙상블 효과 및 표면 활성 자리 증가의 시너지 효과를 야기할 수 있다.

Au PD와 D-AuCu PD의 전기화학적표면적 (Electrochemical surface area; ECSA)을 측정하기 위해 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액에서 0.0 V부터 1.6 V까지의 전위 스캔 범위로 (scan rate: 50 mV·s<sup>-1</sup>) CV연구가 수행되었다. (그림 4d) 촉매의 전기화학적 활성 표면적은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액에서 표면 산화물 단층을 스트리핑 (stripping) 하는 동안의 환원 전하를 다음 식을 통해 계산되었다 [7].

$$Q_o = \frac{1}{v} \int_{E_o}^{E_1} (I - I_{dl}) dE \quad (2)$$

$$Q_o / Q_o^* \quad (3)$$

여기서,  $Q_o$ 은 총 전하량이고,  $v$  는 스캔속도이다;  $E_o$ 과  $E_1$ 은 전위 범위이며  $I$ 와  $I_{dl}$  는 각각 전류와 이중층 전류이다. 는 촉매의 전기화학적 활성 표면적을 계산하기 위한 Au의 전환 계수 ( $390 \mu C \cdot cm^{-2}$ )이다 [33]. Au 와 D-AuCu촉매의 전기화학적 활성 표면적은 각각  $15.03cm^2$ 와  $47.84cm^2$  로 계산되었다. 이것은 D-AuCu의 전기화학적 활성 표면적이 Au에 비해 각각 3.1배가 더 넓다는 것을 보여준다. 이 결과는 전기화학적 에칭(etching)을 통해 더 넓은 전기화학적 활성 표면적을 얻을 수 있음을 나타내며, 이는 다공성의 텐드라이트 구조와 함께 더 높은 촉매 활성을 유도할 수 있다.

ORR에 대한 제안된 촉매의 전기화학적 활성은 알칼리 매체에서 측정되었다. AuCu의 합금 및 탈 합금 처리에 대한 촉매 활성 향상 효과는 Au, AuCu 및 D-AuCu의 ORR촉매활성을 비교하여 평가하였다. Au, AuCu, D-AuCu 및 Pt/C 에 대한 ORR은 O<sub>2</sub>가 포화된 0.1 M KOH 용액에서 1600 rpm으로 LSV에 의해 연구 되었다. 개시 전위( $E_{onset}$ ) 및 반파 전위( $E_{1/2}$ )는 ORR 성능 평가를 위한 중요한 요소이다 [6]. 그림 5a에서 볼 수 있듯이 Au, AuCu, D- AuCu 및 Pt/C의  $E_{onset}$ 은 -0.091, -0.026, -0.0018 V 및

-0.0014 V로 각각 측정되었다. 이는 D-AuCu가 AuCu에 비해 더 양의 값에 가깝고, Pt/C의 값과 근접하다는 것을 보여준다. 이는 D-AuCu전극에서 Au 및 AuCu전극보다 산소가 더 쉽게 환원된다는 것을 나타낸다.  $E_{1/2}$ 의 경우 Au, AuCu, D- AuCu 및 Pt/C는 각각 -0.346, -0.154, -0.136 및 -0.141 V로 측정되었다. D-AuCu의  $E_{1/2}$ 가 Au, AuCu 및 Pt/C에 비해 더 높은 값을 나타내었는데, 이는 ORR반응에서 발생하는 과전압 (overpotential)이 줄어들었음을 나타낸다. ORR의 동역학은 타펠 (Tafel) 분석을 사용하여 평가되었다 (그림 5b). Pt/C 전극의 경우 타펠 기울기는  $-60 \text{ mVdec}^{-1}$ 로 측정되었고 이는 다결정 Pt 전극에 대한 ORR의 특성이다. 저 전류 밀도 영역에서 Au, AuCu 및 D-AuCu전극의 타펠 기울기는 -116, -65 및  $-61 \text{ mVdec}^{-1}$ 로 계산되었다. 따라서 전이금속 원자를 부분적으로 에칭하는 산 처리 프로세스를 통해 AuCu 에서 Cu를 제거함으로써 ORR 촉매 활성이 향상되었음을 시사한다.

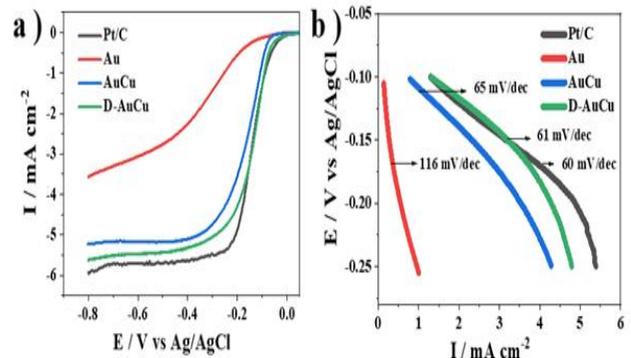


그림 5. (a) Hydrodynamic voltammograms and (b) Tafel slope for Au, AuCu, D-AuCu and Pt/C at 1600 rpm.

AuCu 및 D-AuCu 의 산소환원반응 촉매 활성과 동역학은 RDE를 이용한 회전속도의 변화에 따른 LSV를 통해 관찰되었다. (그림 6) 산소환원반응에 대한 속도론적 고찰 및 전달되는 전자 수 계산을 위해 100, 400, 900, 1600 및 2500 rpm으로 회전속도를 변화시키며 산소가 포화된 0.1 M KOH용액 중 0.1 V부터 -0.9 V까지의 전위범위에서  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 로 측정하였다. RDE결과는 회전속도가 증가함에 따라 제한 전류 밀도가 증가하는 것으로 나타났다. Koutecky - Levich (K-L) 플롯은 서로 다른 전위 간격에서 전극 회전속도 ( $\omega^{1/2}$ )의 역 제곱근의 함수로 역 전류 밀도 ( $J^{-1}$ )를 나타낸다. 이것은 이 현상이 산소의 1차 반응 역학을 포함하며, 전극에서 산소 분자 당 전달되는 전자의 수는 다음의 K-L 방정식에 의해 결정되었다[7].

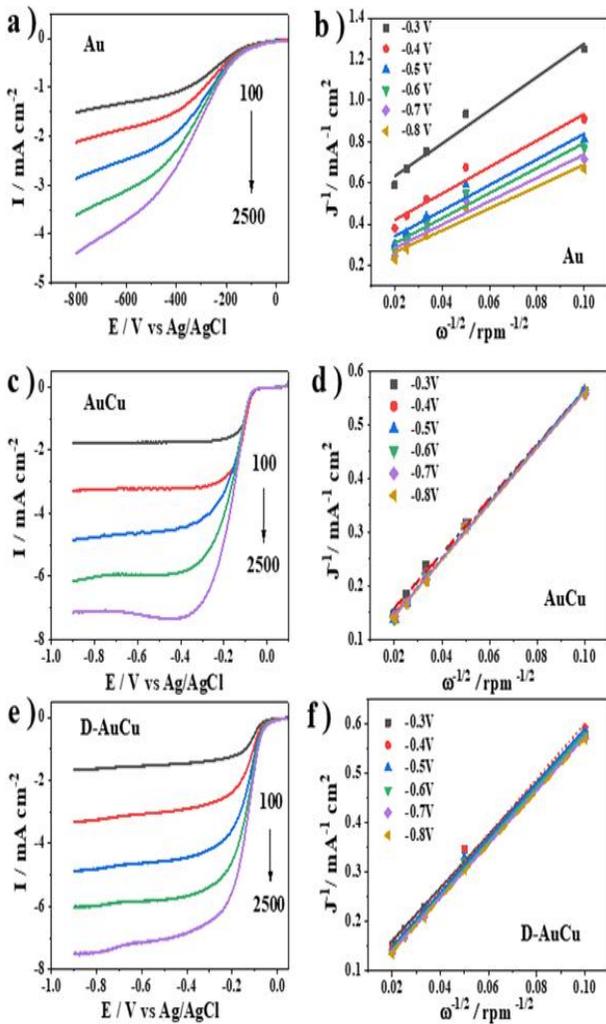


그림 6. Hydrodynamic voltammograms (a) Au (c) AuCu and (e) D-AuCu electrodes in  $O_2$ -saturated 0.1 M KOH solution. K-L plots for (b) Au (d) AuCu and (f) D-AuCu electrodes.

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (4)$$

$$B = 0.62nFC_o(D_o)^{2/3}v^{-1/6} \quad (5)$$

여기서  $J_k$ 는 확산전류밀도,  $\omega$ 는 전극회전속도,  $B$ 는 Levich 방정식을 기반으로 한 K-L 플롯의 기울기에서 결정할 수 있다. 그리고  $n$ 은 산소 분자당 전달되는 전자 수를 나타내며  $F$ 는 Faraday 상수 ( $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $C_o$ 는 산소농도 ( $1.26 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )이고,  $D_o$ 는 산소의 확산 계수 ( $1.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $v$ 는 전해질의 점성률

( $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )을 나타낸다. 산소 환원 반응은 4전자 전달 반응에 대한 직접 환원 반응과 2전자 전달 반응에 의한 간접반응으로 이루어진다. 2전자 경로 반응 중에 생성된 중간 생성물  $H_2O_2$ 는 촉매의 안정성에 악영향을 미치고 분해되어 ORR의 효율을 감소시킨다. 따라서 산성 및 알칼리성 매질에서 물 또는  $OH^-$ 로 직접적으로 분해되는 4 전자 경로가 요구된다. 그림 6a, 6c 및 6e에서, D-AuCu는 AuCu와 Au 전극에 비해 향상된 ORR촉매 활성을 보여주었고, 그림 6b, 6d 및 6f에서 계산된 K-L plot의 기울기에 의해 전달된 전자 반응 수는 각각 3.0, 3.7 및 3.9로 각각 계산되었고, D-AuCu 전극이 가장 4에 근접한 값으로 산소환원반응에서 높은 활성을 보여주었다. 에칭 처리를 한 D-AuCu의 경우 AuCu에 비해 좀 더 높은 값을 나타내었는데, AuCu 금속간의 이러한 반응 경로 변환은 전자 및 양상불 효과에 의해 발생되었으며, 표면 Au 및 Cu와 내부 Cu의 존재로 인한 영향은 AuCu 금속간의 화합물 활성 부위가 순수한 Au의 활성부위와는 다르다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 산소에 대해 약하고 강한 친화력을 가진 바이메탈 시스템에 에칭을 통한 표면처리의 시너지 효과를 더하여 새로운 연료전지용 산소 환원 촉매의 적용 가능성을 보여주었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는, 알칼리 매체에서 산소 환원 반응을 위한 고성능의 AuCu 촉매를 전기 도금을 이용하여 간단하게 합성하는 방법을 제시하였다. 합성된 AuCu 촉매는 수소기포탐플릿을 사용한 전기화학적 접근 방식으로 전극에 전착되었고, 다공성 크기는 인가 전류와 전착 시간을 조정하여 조절할 수 있었다. 산 처리 프로토콜을 이용한 합금 표면의 Cu의 선택적 전기화학 에칭을 통해 표면적은 3.1배가 증가 하였으며, Au-rich 표면이 형성되어 ORR에 대한 촉매 활성이 향상 되었다. 산소환원반응에 전달되는 전자 수는 Au, AuCu 및 D-AuCu가 각각 3.0, 3.7 및 3.9로 계산되었다. 이는 AuCu 합금 표면에 잔여 하는 Cu 및 내부에 형성된 Cu가 산소의 환원 거동에 기여했을 뿐만 아니라 Au와 공존에 따른 양상불효과에 의해 촉매 활성이 향상되었음을 시사한다. 나노 다공성 텐드라이트 구조의 합금 표면에서 산소에 대한 약하고 강한 친화력을 갖는 원소의 조합에 표면 에칭 처리를 통한 촉매 활성

향상 전략은 ORR뿐만 아니라 식물 생체 물질에 대해 높은 활성을 가진 전기화학 센서 촉매를 설계하는데 확장될 수 있다.

## 감사의 글

This work was supported by the Miryang-si (PICN050)

## References

- [1] Y. Li, H. Dai, Recent advances in zinc-air batteries, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 5257-5275.
- [2] V.S. Bagotsky, A.M. Skundin, Y.M. Volkovich, *Electrochemical power sources: batteries, fuel cells, and supercapacitors*, John Wiley & Sons, Place Published, 2015.
- [3] Y. Yang, G. Chen, R. Zeng, A.M. Villarino, F.J. DiSalvo, R.B. van Dover, H.D. Abruña, Combinatorial Studies of Palladium-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts for Alkaline Fuel Cells, *Journal of the American Chemical Society*, 142 (2020) 3980-3988.
- [4] H. Gong, R. Yang, B. Yang, F. Li, L. Li, Boosting the catalysis of AuCuMo for oxygen reduction: Important roles of an optimized electronic structure and surface electrochemical stability, *Journal of Alloys and Compounds*, (2020) 155552.
- [5] H. Wang, W. Luo, L. Zhu, Z. Zhao, B. E. W. Tu, X. Ke, M. Sui, C. Chen, Q. Chen, Synergistically enhanced oxygen reduction electrocatalysis by subsurface atoms in ternary PdCuNi alloy catalysts, *Advanced Functional Materials*, 28 (2018) 1707219.
- [6] J. Wang, F. Chen, Y. Jin, R.L. Johnston, Highly active and stable AuNi dendrites as an electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 17828-17837.
- [7] M.H. Naveen, N.G. Gurudatt, H.B. Noh, Y.B. Shim, Dealloyed AuNi dendrite anchored on a functionalized conducting polymer for improved catalytic oxygen reduction and hydrogen peroxide sensing in living cells, *Advanced Functional Materials*, 26 (2016) 1590-1601.
- [8] N. Zhang, X. Chen, Y. Lu, L. An, X. Li, D. Xia, Z. Zhang, J. Li, Nano-Intermetallic AuCu<sub>3</sub> Catalyst for Oxygen Reduction Reaction: Performance and Mechanism, *Small*, 10 (2014) 2662-2669.
- [9] N. Gao, C. He, M. Ma, Z. Cai, Y. Zhou, G. Chang, X. Wang, Y. He, Electrochemical co-deposition synthesis of Au-ZrO<sub>2</sub>-graphene nanocomposite for a non-enzymatic methyl parathion sensor, *Anal Chim Acta*, 1072 (2019) 25-34.
- [10] M. Jiang, H.-R. Chen, S.-S. Li, R. Liang, J.-H. Liu, Y. Yang, Y.-J. Wu, M. Yang, X.-J. Huang, The selective capture of Pb<sup>2+</sup> in rice phloem sap using glutathione-functionalized gold nanoparticles/multi-walled carbon nanotubes: enhancing anti-interference electrochemical detection, *Environmental Science: Nano*, 5 (2018) 2761-2771.
- [11] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 17886-17892.
- [12] Z. Duan, G. Henkelman, Theoretical resolution of the exceptional oxygen reduction activity of Au (100) in alkaline media, *ACS Catalysis*, 9 (2019) 5567-5573.
- [13] S. Strbac, R. Adžić, The influence of pH on reaction pathways for O<sub>2</sub> reduction on the Au (100) face, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 2903-2908.
- [14] S. Strbac, R. Adžić, The influence of OH<sup>-</sup> chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 403 (1996) 169-181.

- [15] D. Mei, Z. Da He, Y.L. Zheng, D.C. Jiang, Y.-X. Chen, Mechanistic and kinetic implications on the ORR on a Au (100) electrode: pH, temperature and H-D kinetic isotope effects, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 13762-13773.
- [16] V.R. Stamenkovic, D. Strmcnik, P.P. Lopes, N.M. Markovic, Energy and fuels from electrochemical interfaces, *Nature materials*, 16 (2017) 57-69.
- [17] H. Gong, W. Zhang, F. Li, R. Yang, Enhanced electrocatalytic performance of self-supported AuCuCo for oxygen reduction and evolution reactions, *Electrochimica Acta*, 252 (2017) 261-267.
- [18] G. Wang, L. Xiao, B. Huang, Z. Ren, X. Tang, L. Zhuang, J. Lu, AuCu intermetallic nanoparticles: surfactant-free synthesis and novel electrochemistry, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 15769-15774.
- [19] X. Tan, S. Prabhudev, A. Kohandehghan, D. Karpuzov, G.A. Botton, D. Mitlin, Pt-Au-Co alloy electrocatalysts demonstrating enhanced activity and durability toward the oxygen reduction reaction, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 1513-1524.
- [20] W. Zhan, J. Wang, H. Wang, J. Zhang, X. Liu, P. Zhang, M. Chi, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, Crystal structural effect of AuCu alloy nanoparticles on catalytic CO oxidation, *Journal of the American Chemical Society*, 139 (2017) 8846-8854.
- [21] M.I. Awad, T. Ohsaka, An electrocatalytic oxygen reduction by copper nanoparticles-modified Au (100)-rich polycrystalline gold electrode in 0.5 M KOH, *Journal of power sources*, 226 (2013) 306-312.
- [22] B.J. Plowman, L.A. Jones, S.K. Bhargava, Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition, *Chemical Communications*, 51 (2015) 4331-4346.
- [23] M. Wang, X. Yu, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo, L. Dai, Hierarchically 3D porous films electrochemically constructed on gas-liquid-solid three-phase interface for energy application, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 9488-9513.
- [24] J. Niu, X. Liu, K. Xia, L. Xu, Y. Xu, X. Fang, W. Lu, Effect of electrodeposition parameters on the morphology of three-dimensional porous copper foams, *Int. J. Electrochem. Sci*, 10 (2015) 7331-7340.
- [25] H. Zhang, Y. Ye, R. Shen, C. Ru, Y. Hu, Effect of bubble behavior on the morphology of foamed porous copper prepared via electrodeposition, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (2013) D441.
- [26] H. Xu, B. Yan, J. Wang, K. Zhang, S. Li, Z. Xiong, C. Wang, Y. Shiraishi, Y. Du, P. Yang, Self-supported porous 2D AuCu triangular nanoprisms as model electrocatalysts for ethylene glycol and glycerol oxidation, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 15932-15939.
- [27] A.S. Nugraha, V. Malgras, M. Iqbal, B. Jiang, C. Li, Y. Bando, A. Alshehri, J. Kim, Y. Yamauchi, T. Asahi, Electrochemical synthesis of mesoporous Au-Cu alloy films with vertically oriented mesochannels using block copolymer micelles, *ACS applied materials & interfaces*, 10 (2018) 23783-23791.
- [28] M. Kuhn, T. Sham, Charge redistribution and electronic behavior in a series of Au-Cu alloys, *Physical Review B*, 49 (1994) 1647.
- [29] B. Hvolbæk, T.V. Janssens, B.S. Clausen, H. Falsig, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, Catalytic activity of Au nanoparticles, *Nano Today*, 2 (2007) 14-18.
- [30] P. Quaino, N. Luque, R. Nazmutdinov, E. Santos, W. Schmickler, Why is gold such a good catalyst for oxygen reduction in alkaline media?, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 12997-13000.
- [31] F. Abild-Pedersen, J. Greeley, F. Studt, J. Rossmeisl, T. Munter, P.G. Moses, E. Skulason, T. Bligaard, J.K. Nørskov, Scaling properties of adsorption energies for hydro-

gen-containing molecules on transition-metal surfaces, *Physical review letters*, 99 (2007) 016105.

[32] J.L. Fernández, D.A. Walsh, A.J. Bard, Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electro-reduction and rapid screening by scanning

electrochemical microscopy. M–Co (M: Pd, Ag, Au), *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 357-365.

[33] S. Trasatti, O. Petrii, Real surface area measurements in electrochemistry, *Pure and applied chemistry*, 63 (1991) 711-734.