

## Ni-Pt 나노 촉매의 혼합비가 음이온 교환막 수전해 특성에 미치는 영향

노립신<sup>1</sup> · 대관하<sup>1</sup> · 이재영<sup>2</sup> · 이흥기<sup>1,2,†</sup>

<sup>1</sup>우석대학교 에너지전기공학과, <sup>2</sup>우석대학교 수소연료전지 부품 및 응용기술 지역혁신센터

### Effect of the Mixture Ratio of Ni-Pt Nanocatalysts on Water Electrolysis Characteristics in AEM System

LIXIN LU<sup>1</sup>, GUANXIA DAI<sup>1</sup>, JAEYOUNG LEE<sup>2</sup>, HONGKI LEE<sup>1,2,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Energy and Electrical Engineering, Woosuk University, 443 Samnye-ro, Samnye-eup, Wanju 55338, Korea

<sup>2</sup>Hydrogen Fuel Cell Parts and Applied Technology RIC, Woosuk University, 151 Dunsan1-ro, Bongdong-eup, Wanju 55315, Korea

†Corresponding author :  
hongkil@woosuk.ac.kr

Received 7 September, 2021  
Revised 27 September, 2021  
Accepted 11 October, 2021

**Abstract >>** To study the effect of the mixture ratio of Ni-Pt nanocatalysts on water electrolysis characteristics in anion exchange membrane system, Ni-Pt nanocatalysts were loaded on carbon black by using a spontaneous reduction reaction of acetylacetonate compounds. The loading weight of Ni-Pt nanocatalysts on the carbon black was measured by thermogravimetric analyzer and the elemental ratio of Ni and Pt was estimated by energy dispersive x-ray analyzer. It was found that the loading weight of Ni-Pt nanoparticles was 5.36-5.95 wt%, and the loading weight increased with increasing Pt wt%. As the Ni-Pt loading weight increased, the specific surface area decreased, because Ni-Pt nanoparticles block the pores of carbon black. It was confirmed by BET analysis and dynamic vapor sorption analysis. I-V characteristics were estimated.

**Key words :** Anion exchange membrane(음이온 교환막), AEM water electrolysis(AEM 수전해), Ni nanocatalyst(니켈 나노촉매), Pt nanocatalyst(백금 나노촉매)

## 1. 서론

19세기 초의 산업 혁명은 에너지원 패러다임의 대 전환을 불러왔다. 이전에는 인류가 주로 바이오 연료를 사용하였고, 산업화와 더불어 대량 공급이 가능한 석탄, 석유 및 천연가스 등의 탄소 에너지가 주로 사용되었다. 에너지는 전기, 난방 및 자동차 연료 등은 물론 현대인의 모든 생필품 생산 공정에 이르기까지

반드시 필요하며, 경제 발전에 따른 생활수준이 더 높아짐에 따라 세계 총 에너지 소비량은 지속해서 증가하고 있다. 그런데, 탄소 에너지는 지구 온난화를 초래하는 온실가스를 발생시키는 것은 물론 지역적인 편중 문제가 있으며, 따라서 새로운 무공해 에너지원의 개발이 더욱 중요해졌다. 현재는 미래 에너지원으로 탄소 에너지 대신 수소 에너지로 전환하는 에너지원 패러다임의 대전환기에 들어섰다<sup>1-7)</sup>.

수소 에너지는 깨끗하고 지속 가능한 에너지원으로 이산화탄소 배출 없이 부산물로 물을 배출하며, 전형적인 고체 연료(50 MJ/kg)보다 2배 이상 높은 에너지 밀도 (140 MJ/kg)를 갖는다<sup>8,9)</sup>. 2020년 현재 국내 수소 생산량은 198만 톤 정도이고, 90% 이상이 천연가스 개질이나 석유 정제 공정, 석유 화학, 제철 산업에서 얻어지는 부생수소를 통해 얻는다<sup>10,11)</sup>. 그러나, 개질수소나 부생수소는 엄밀한 의미에서는 친환경 연료가 아니다. 즉, 수소를 사용할 때에는 온실가스가 발생하지 않지만, 수소를 생산할 때 이산화탄소가 많이 배출되기 때문이다. 따라서 지속적으로 증가하는 국내 에너지 수요를 충족하면서 지속 가능하고 친환경적인 새로운 에너지 접근 방식이 개발되어야 하며, 물을 전기분해하여 고순도의 수소 (99.999%)를 얻는 방법이 대체기술로 떠오르고 있다. 수전해 공정은 전해질, 작동 조건 및 이온물질 ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) 등에 따라 크게 (i) 알칼리 수전해 (AWE), (ii) 고분자 전해질막 수전해 (PEM), (iii) 고체 산화물 수전해 (SOE) 등으로 구분할 수 있으며, 이것들의 작동 메커니즘은 매우 유사하다<sup>12,13)</sup>.

알칼리 수전해에 의한 수소 생산은 전 세계적으로 상업적 수준의 메가 와트 범위까지 잘 확립된 기술이며, 1789년 A. P. van Troostwijk와 J. R. Deiman에 의해 처음 소개된 기술이다<sup>14)</sup>. 먼저 캐소드 측의 촉매 층에서 2분자의 물이 분해되어 1분자의 수소( $\text{H}_2$ )와 2개의 하이드록시 이온( $\text{OH}^-$ )을 생성한다. 생성된  $\text{H}_2$ 는 캐소드 표면으로부터 떨어져서 기포 형태로 재결합 되어 방출되고,  $\text{OH}^-$  이온은 다공성 다이어프램을 통해 애노드 측으로 전달된 후 1분자의  $\text{H}_2\text{O}$ 과 1/2분자의  $\text{O}_2$ 를 생성한다. 생성된  $\text{O}_2$ 는 애노드 전극 표면에서 재결합하여 기포 형태로 방출된다. 이 공정은 20-30% 농도의 알칼리성 (KOH/NaOH) 전해질을 사용하고, 백금 촉매 대신에 비 귀금속 촉매들을 사용할 수 있으며, 30-80°C 정도의 낮은 온도에서 작동한다. 이 공정은 전류 밀도의 한계 (400 mA/cm<sup>2</sup> 미만), 낮은 작동 압력 및 낮은 에너지 효율과 같은 단점이 있다<sup>15-17)</sup>. 최근에는 다공성 다이어프램 대신에 음이온 전도성을 갖는 고분자 중합체로 제조된 음이

온 교환막(AEM)을 적용하는 연구가 많이 진행되고 있다<sup>14,18,19)</sup>. AEM 방식은 PEM 방식의 장점과 AWE 방식의 장점을 결합함으로써 고전류 밀도 및 수소 생산 압력을 높일 수 있으며, 낮은 온도에서도 비 귀금속 촉매가 높은 활성을 발휘할 수 있을 것으로 기대되고 있다<sup>20)</sup>. 본 연구에서는 AEM의 캐소드 촉매로 사용될 수 있는 Ni-Pt 혼합 촉매를 Ni 및 Pt 전구체를 자발적 환원시켜서 제조하고, 그 특성을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 재료

친핵성 용매 중에서 자발적인 환원반응에 의해 Ni 및 Pt 혼합 촉매를 제조하기 위해서 금속 전구체로서 Sigma-Aldrich (Louis, Missouri, USA)사의 Nickel (II) acetylacetonate ( $\text{Ni} [\text{acac}]_2$ )와 Platinum (II) acetylacetonate ( $\text{Pt} [\text{acac}]_2$ )를 구입하였으며, 사용 전에 60°C의 아세톤에서 완전 용해시킨 후 실온으로 냉각하면서 재결정하여 사용하였다. 친핵성 용매로는 덕산종합과학(Seoul, Korea)의 N, N-dimethylformamide (DMF)를 사용하였다. Formamide의 질소가 갖는 비공유 전자쌍으로 인해 친핵체로 작용하여 acetylacetonate의 2중 결합 부분을 공격하여 금속으로 환원되게 된다<sup>21)</sup>. 촉매 담체로는 Cabot Switzerland GmbH (Schaffhausen, Switzerland)사의 Vulcan XC-72 카본블랙을 사용하였고, 촉매 층 내에서의 음이온 전달을 위한 음이온 아이노머는 Fumatech BWT GmbH (Bietigheim-Bissingen, Germany)사의 Fumion FAA-3-Solut-10를 사용하였다. 음이온 아이노머는 4차 암모늄 염을 갖는 다환방향족 탄화수소이며, N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)용매에 10%의 농도로 용해되어 있다. 캐소드 측의 전극 제조를 위한 기체 확산층(gas diffusion layer, GDL)은 Fuel Cells Etc (College Station, Texas)사의 GDL-CT를 사용하였고, 애노드 측의 기체 확산 전극(gas diffusion electrode, GDE)도 같은 회사의 2 mg/cm<sup>2</sup> Platinum Black-Cloth

(WIS1009)제품을 사용하였다. 음이온 전해질 막은 Fumatech BWT GmbH (Germany)사의 Fumapem FAA-3-PK-75를 구입하여 사용했다.

## 2.2 Ni-Pt 혼합 촉매 제조

DMF 180 g에 카본블랙 20 g을 넣고, 초음파 분쇄기(750 Watts, 20 kHz)의 70% 출력으로 3시간 처리하였다. 또 다른 용기에 DMF 20 g을 넣고 Ni (acac)<sub>2</sub>와 Pt (acac)<sub>2</sub>을 다양한 비율로 용해시켰다. Ni (acac)<sub>2</sub>: Pt (acac)<sub>2</sub>의 혼합비는 0.5:0, 0.4:0.1, 0.3:0.2, 0.2:0.3, 0.1:0.4 및 0:0.5의 비율로 변화시켰고, 동일한 초음파 조건을 유지하면서 90°C에서 5시간 유지했다. 제조된 Ni-Pt/카본블랙 용액을 감압 여과 시킨 후 아세톤으로 3회 세척 여과하였다. 이어서 50°C에서 5시간 건조 후, 350°C에서 30분 처리하고, 데시케이터에 보관하였다.

## 2.3 전극 및 MEA 제작

제조된 Ni-Pt/카본블랙 촉매는 캐소드 측 전극을 제작하기 위해 사용되었고, 애노드 전극은 Fuel Cells Etc (Texas)사의 제품을 구입하여 사용하였다. 먼저 위에서 제조된 Ni-Pt/카본블랙과 음이온 아이노머 성분의 중량비가 9:1이 되도록 iso-propyl alcohol (IPA)/증류수 (9:1 중량비)의 혼합 용액에 섞어 사용하였다. 총 혼합 촉매 도포량이 0.5 및 1.0 mg/cm<sup>2</sup>이 되도록 스프레이 코팅하였다. 실온에서 24시간 건조 후, 130°C에서 30분 소결하여 캐소드 전극을 제작하였다. 제작된 전극을 2×2 cm<sup>2</sup>(활성 면적 4 cm<sup>2</sup>)로 자른 후 음이온 전해질 막을 사이에 두고 130°C에서 2시간 100기압의 압력으로 압착하여 MEA를 제작하였다. 제작된 MEA를 티타늄 메쉬를 포함한 단전지 셀에 조립하여 테스트하였다.

## 2.4 수전해 셀 테스트

수전해 셀의 테스트를 위하여 물 공급부와 전력

공급 장치를 연결하고 일정 전류 하에서 전압을 측정하였다. 전압 측정은 전류를 원하는 수준으로 조절하고, 전압이 안정된 후 기록하였다. 테스트는 상온, 상압 조건에서 수행하였고, 증류수, 산소, 수소는 자체 대류에 의하여 순환되게 하였다.

## 2.5 기기분석/특성분석

제조된 Ni-Pt/카본블랙 촉매의 모폴로지는 전계 방사형 주사 전자현미경(FE-SEM, JMS-6701F, JEOL)을 사용하여 관찰하였고, SEM에 부착된 에너지 분산 X-선 분광분석기(JED-2300 Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS, JEOL)를 사용하여 원소 조성을 분석하였다. Ni-Pt 나노 촉매의 담지량을 평가하기 위해서 상온에서 800°C까지 열중량 분석(TherMax 500, Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA)을 실시하였다. 10 mg 정도의 샘플을 TGA 장치에 넣고 실온에서 800°C까지 10°C/min의 승온속도로 분석하였고, 이때 20 mL/min의 유속으로 공기를 흘려주면서 분석하였다. 그리고 제조된 Ni-Pt/카본블랙 촉매의 비표면적을 평가하기 위해서 비표면적 측정 장비(ASAP 2020, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA)를 사용하였다. 그리고 Ni-Pt/카본블랙 촉매의 흡습 특성을 평가하기 위해서 동적 증기 흡착기(DVS Advantage-1, Surface Measurement Systems, Ltd., London, UK)를 사용하여 분석하였다. 3-5 mg의 Ni-Pt/카본블랙 촉매 샘플을 DVS의 샘플 팬에 넣고, 상대습도 95% RH의 수분을 공급하기 위해 99.999%의 질소를 증류수에 젖게 하여서 촉매 샘플에 공급하였다. 이때 등온 흡습 온도는 25°C로 유지하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 DMF 친핵성 용매 중에서 Ni (acac)<sub>2</sub>와 Pt (acac)<sub>2</sub>가 자발적으로 환원되어 Ni과 Pt 금속 촉매로 전환되는 것을 확인하기 위해서, 다양한 중량비로 제조된 Ni-Pt/카본블랙 촉매의 모폴로지를 SEM으로

관찰한 사진이다. 또한, 다양한 중량비로 제조된 촉매들의 원소 조성을 확인하기 위해 EDS 분석을 하였고, 이 결과도 Fig. 1에 같이 나타내었다. Ni와 Pt 또는 Ni-Pt 혼합 촉매에 관계없이 카본블랙의 형상은 변화가 없었다. EDS 분석 결과, Ni 전구체 및 Pt 전구체는 환원되어 Ni 및 Pt 단독 또는 혼합 촉매의 특성 피크가 관찰되었으며, 금속 전구체 중의 카르복시기에 기인하는 산소 특성 피크는 전혀 검출되지 않

았다. 이것은 친핵성 용매로 사용된 DMF의 formamide에서 비공유 전자쌍을 갖는 질소가 친핵체로 작용하여 acetylacetonate의 2중 결합 부분을 공격하여 금속으로 환원되게 되기 때문이다<sup>21-23</sup>). EDS 분석을 통해서 금속 전구체로부터 제조된 촉매 중의 Ni와 Pt의 원소 조성비를 Table 1에 나타내었다. 금속 전구체 혼합비에 비례하여 Ni과 Pt의 혼합비가 비례함을 확인하였다.

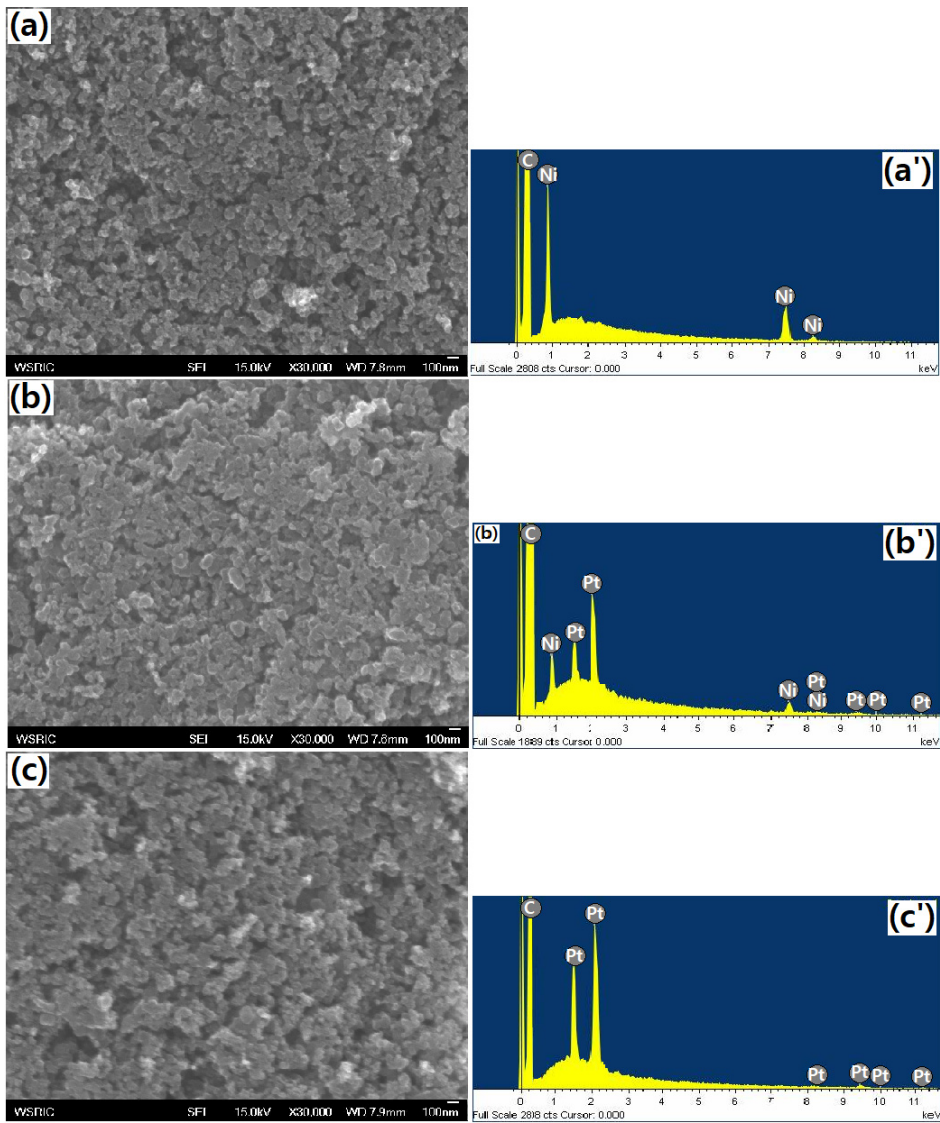
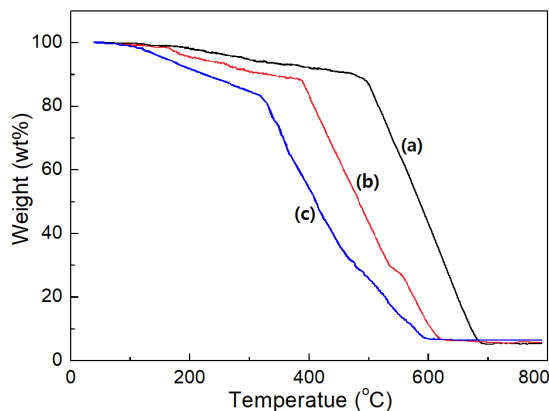


Fig. 1. SEM image and EDS spectra for Ni-Pt/Carbon black catalysts. Mixing ratios of Ni(acac)<sub>2</sub> and Pt(acac)<sub>2</sub> were (a), (a') 0.5:0, (b), (b') 0.3:0.2 and (c), (c') 0:0.5, respectively

Fig. 2는 다양한 금속 전구체들을 혼합하여 제조한 Ni-Pt/카본블랙 촉매에 부착된 Ni 및 Pt 금속 촉매의 담지량을 평가하기 위해 TGA 분석들을 실시하였다. Pt는 1000°C 이상의 공기 분위기에서도 산화되지 않고, Ni은 공기 분위기에서 500°C 정도의 상대적으로 낮은 온도에서 산화가 일어나서 중량이 증가하게 된다. 그렇지만 탄소와 같이 연소시킬 경우 환원 반응이동시에 일어나기 때문에 산화에 의한 중량 증가가 일어나지 않는다<sup>24)</sup>. 따라서 탄소가 존재하는 분위기에서는 금속의 산화에 의한 열중량 증가가 관찰되지 않는다. Fig. 2의 열중량 곡선들에서, 카본블랙이 산화되면서 CO<sub>2</sub> 형태로 모두 제거되면서 중량이 급속히 감소하다가 카본블랙이 모두 제거되면 더 이상의 중량 감소가 일어나지 않는다. 금속 촉매 담지량

**Table 1.** Elemental ratios of Ni:Pt synthesized from various mixing ratios of metallic precursors

Mixing ratios of Ni(acac) <sub>2</sub> and Pt(acac) <sub>2</sub>	Elemental ratio	
	Ni	Pt
0.5:0	1	0
0.4:0.1	0.75	0.25
0.3:0.2	0.58	0.42
0.2:0.3	0.41	0.59
0.1:0.4	0.27	0.73
0:0.5	0	1



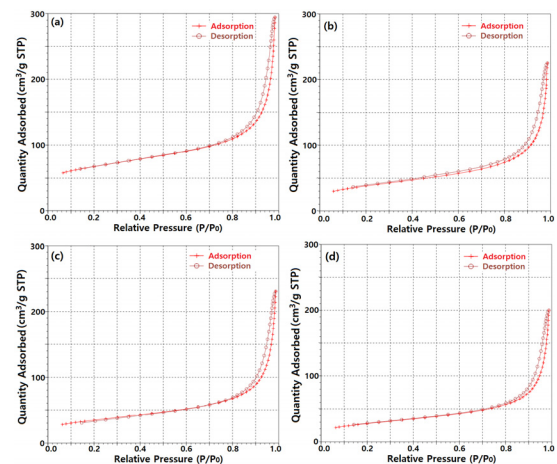
**Fig. 2.** TGA curves for Ni-Pt/Carbon black catalysts. Mixing ratios of Ni (acac)<sub>2</sub> and Pt (acac)<sub>2</sub> were (a) 0.5:0, (b) 0.3:0.2 and (c) 0:0.5, respectively

은 중량감소가 더 이상 없는 구간에서의 잔류 중량으로 평가하였으며, 그 값들을 Table 2에 나타내었다. 카본블랙 표면에 부착된 촉매 담지량은 5.36-5.95 wt% 정도이었고, Pt 함량이 증가함에 따라 전체 담지량은 약간 증가하였다.

지지체로 사용된 Fig. 3(a) 카본블랙과 Fig. 3(b-d)의 다양한 조성비의 Ni-Pt 담지 카본블랙의 BET 흡착 등온선을 나타내었으며, Table 3에 정리하였다. 카본블랙 자체의 BET 비표면적은 233.9 m<sup>2</sup>/g이고, Ni-Pt 담지량이 증가함에 따라 비표면적은 크게 감소하였다. 금속 나노입자 담지량이 가장 높은 Pt 나노입자만 도입된 경우의 BET 비표면적은 100.2 m<sup>2</sup>/g으로, 카본블랙 자체의 비표면적 대비 57.2% 감소된

**Table 2.** Loading weights of Ni-Pt catalysts on carbon black synthesized from various mixing ratios of metallic precursors

Mixing ratios of Ni(acac) <sub>2</sub> and Pt(acac) <sub>2</sub>	Loading weights of Ni-Pt catalysts (wt%)
0.5:0	5.36
0.4:0.1	5.42
0.3:0.2	5.54
0.2:0.3	5.59
0.1:0.4	5.79
0:0.5	5.95



**Fig. 3.** BET hysteresis curves for Ni-Pt/Carbon black catalysts. Mixing ratios of Ni (acac)<sub>2</sub> and Pt (acac)<sub>2</sub> were (a) carbon black, (b) 0.5:0, (c) 0.3:0.2 and (d) 0:0.5, respectively



결과를 보여준다. 이것은 Ni 나노입자 및 Pt 나노입자가 카본블랙의 기공 입구를 막음으로서 비표면적이 절반 이상 감소한 것으로 판단된다. 본 논문에서 나타내지는 않았지만, 기공 크기별 비표면적 분포를 분석한 결과 비표면적의 감소는 주로 30 nm 이하의 지름 크기를 갖는 기공들의 비표면적이 크게 감소하였으며, 이것은 Ni 및 Pt 금속 촉매들이 기공 입구를 막기 때문인 것으로 판단된다.

25°C, 상대습도 95% RH에서 지지체로 사용된 Fig. 4(a) 카본블랙과 Fig. 4(b-d) 다양한 조성비의 Ni-Pt 담지 카본블랙의 흡습 특성을 나타내었고, 수분 흡습량을 Table 4에 종합하여 나타내었다. 금속

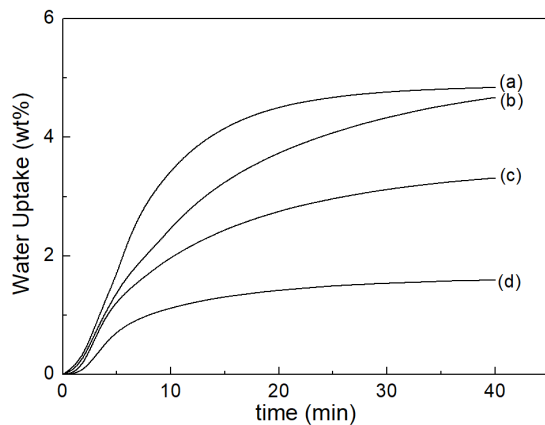
촉매 담지량이 증가함에 따른 카본블랙의 흡습량 경향은 Table 3의 비표면적 경향과 유사하게 감소하였다. 카본블랙 자체의 흡습량은 4.84 wt%이고, 금속 나노입자 담지량이 가장 높은 Pt 나노입자만 도입된 경우의 흡습량은 1.59 wt%로, 카본블랙 자체의 비표면적 대비 67.2% 정도 크게 감소된 결과를 보여준다. 이 값은 BET 비표면적 감소량에 비해 훨씬 더 낮은 값이다. 이것은 BET 비표면적 분석에서는 N<sub>2</sub> 가스를 사용하는데 비해, DVS에서는 분자량이 상대적으로 큰 H<sub>2</sub>O를 사용하기 때문에 카본블랙 기공에 침투하기가 더 어렵기 때문이다. 따라서 기공 내부에 존재하는 촉매는 물의 수전해에 기여할 수 없을 것

**Table 3.** BET surface of Ni-Pt/carbon black synthesized from various mixing ratios of metallic precursors

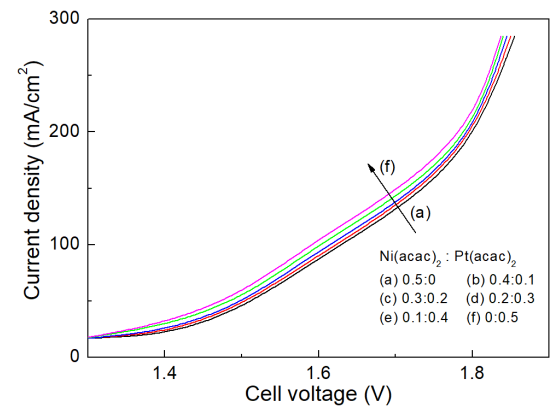
Mixing ratios of Ni(acac) <sub>2</sub> and Pt(acac) <sub>2</sub>	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
Carbon Black	233.9
0.5:0	136.1
0.4:0.1	130.7
0.3:0.2	123.4
0.2:0.3	118.2
0.1:0.4	111.5
0:0.5	100.2

**Table 4.** Water uptake amount of Ni-Pt/carbon black at 95 %RH and 25°C

Mixing ratios of Ni(acac) <sub>2</sub> : Pt(acac) <sub>2</sub>	Water uptake amount (wt%)
Carbon black	4.84
0.5:0	4.67
0.4:0.1	3.75
0.3:0.2	3.31
0.2:0.3	3.02
0.1:0.4	2.51
0:0.5	1.59



**Fig. 4.** Water uptake curves for Ni-Pt/Carbon black catalysts at 95 %RH and 25°C. Mixing ratios of Ni (acac)<sub>2</sub> : Pt (acac)<sub>2</sub> were (a) carbon black, (b) 0.5:0, (c) 0.3:0.2 and (d) 0:0.5, respectively



**Fig. 5.** Voltage vs. current performances for AEM water electrolysis cell. Mixing ratios of Ni (acac)<sub>2</sub> and Pt (acac)<sub>2</sub> were (a) 0.5:0, (b) 0.4:0.1, (c) 0.3:0.2, (d) 0.2:0.3, (e) 0.1:0.4 and (f) 0:0.5, respectively

으로 판단된다.

Fig. 5는 다양한 조성의 Ni-Pt/카본블랙 촉매를 사용하여 제작한 수전해 셀의 I-V 특성을 Fig. 5에 나타내었다. Pt 촉매의 함량이 증가함에 따라 전류밀도가 증가하였으며, Pt 촉매만 사용한 경우에 해당하는 Fig. 5(a)의 I-V 곡선에서 전류밀도는  $285 \text{ mA/cm}^2$ 는 전압  $1.84\text{V}$ 에서 얻었다. 이 값들은 AWE에 비해서는 I-V 특성이 우수하였지만, 다른 AEM에 비해서는 약간 낮은 특성을 나타내었다. 이는 금속 나노 촉매들이 카본블랙의 기공을 막음으로써 내부에 있는 촉매들이 수전해에 기여하지 못하기 때문으로 판단되며, 특히 Pt 함량이 높은 경우에는 BET 비표면적이 더 작아지기 때문에 Pt 촉매의 기여도가 크게 감소하는 것으로 생각된다. 따라서 Ni 및 Pt 나노촉매 크기를 더 작게 설계할 필요가 있고, 담지량을 약간 줄여서 카본블랙 미세 기공의 막힘을 방지함으로써 촉매활성을 개선하는 연구를 수행할 필요가 있다.

#### 4. 결론

아세틸아세토네이트 계 금속 전구체를 친핵성 DMF 용매 중에서 가열처리하여 별도의 환원제 없이 자발적 환원반응에 의해 Ni-Pt/카본블랙 촉매를 제조할 수 있었으며, AEM 수전해 촉매로 활용 가능성을 확인하였다. 아세틸아세토네이트계 금속 전구체는 효과적으로 금속 나노촉매로 환원되었으며, Ni와 Pt의 원소비는 금속 전구체 반응물의 함량과 유사한 비율로 생성되었으며, Ni-Pt 촉매의 담지량은 5.36-5.95 wt% 이었고, Pt의 함량비가 증가함에 따라 총 촉매 담지량은 증가하였다. Ni-Pt 촉매 담지량이 증가함에 따라 BET 비표면적이 감소하였으며, Ni 및 Pt 나노 입자가 카본블랙의 30 nm 이하의 지름 크기를 갖는 기공들을 막음으로서 비표면적이 41.9-57.2% 이상 감소하였다. 수분 흡습량도 BET 비표면적과 유사하게 Ni-Pt 촉매 담지량이 증가함에 따라 크게 감소하였으며, 이것도 카본블랙의 기공들이 막힌 것에 기인한다. Ni-Pt 촉매 담지량이 증가함에 따라 I-V 특성이 증가하였다.

#### 후 기

본 연구는 2020년도 산업통상자원부의 산업기술 혁신사업의 연구비 지원을 받아 수행된 연구입니다 (No. 20203030030040).

#### References

1. J. M. Han, J. W. Kim, K. K. Bae, C. S. Park, S. U. Jeong, K. J. Jung, K. S. Kang, and S. H. Kim, "Intermittent operation induced deactivation mechanism for HER of Ni-Zn-Fe electrode for alkaline electrolysis", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 31, No. 1, 2020, pp. 8-22, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2020.31.1.8>.
2. K. W. Cho, Y. H. Lee, J. H. Han, J. S. Yu, and T. W. Hong, "Composite  $\text{TiN-Al}_2\text{O}_3$  syntheses and hydrogen permeability characteristics evaluation", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 31, No. 2, 2020, pp. 177-183, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2020.31.2.177>.
3. S. Seok, D. Y. Lee, and Y. B. Kim, "Hydrogen permeation properties of Ni-based amorphous alloys membrane", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 19, No. 1, 2008, pp. 35-40, Retrieved from <https://www.koreascience.or.kr/article/JAKO200818259610109.page>.
4. T. N. Veziroglu and S. N. Sahin, "21st Century's energy: hydrogen energy system", *Energy Conversion and Management*, Vol. 49, No. 7, 2008, pp. 1820-1831, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.08.015>.
5. T. H. Lee, "Water electrolyzer technical overview and outlook", *Journal of the Electric World*, Vol. 459, 2015, p. 14, Retrieved from [http://www.kea.kr/elec\\_journal/2015\\_3/2.pdf](http://www.kea.kr/elec_journal/2015_3/2.pdf).
6. R. Kannan, A. R. Kim, K. S. Nahm, H. K. Lee, and D. J. Yoo, "Synchronized synthesis of Pd@C-RGO carbocatalyst for improved anode and cathode performance for direct ethylene glycol fuel cell", *Chemical Communications*, Vol. 50, No. 93, 2014, pp. 14623-14686, doi: <https://doi.org/10.1039/C4CC06879C>.
7. R. Kannan, A. R. Kim, and D. J. Yoo, "Enhanced electro-oxidation of methanol, ethylene glycol, glycerol, and xylitol over a polypyrrole/manganese oxyhydroxide/palladium nanocomposite electrode", Vol. 44, 2014, pp. 893-902, doi: <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0706-y>.
8. H. Liu and S. Liu, "Life cycle energy consumption and GHG emissions of hydrogen production from underground coal gasification in comparison with surface coal gasification", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 46, No. 14, 2021, pp. 9630-9643, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene>.

- 2020.12.096.
9. F. Dawood, M. Anda, and G. M. Shafiullah, "Hydrogen production for energy: an overview", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 7, 2020, pp. 3847-3869, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
  10. W. I. Park and S. K. Kang, "Analysis of safety by expansion of hydrogen charging station facilities", *Journal of the Korean Institute of Gas*, Vol. 24, No. 6, 2020, pp. 83-90, doi: <https://doi.org/10.7842/kgas.2020.24.6.83>.
  11. J. H. Kim, K. H. Kim, and S. Y. Nam, "Research trends of polybenzimidazole-based membranes for hydrogen purification applications", *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 31, No. 5, 2020, pp. 453-466, doi: <https://doi.org/10.14478/ace.2020.1054>.
  12. B. R. Lee, H. J. Lee, J. H. Heo, C. W. Moon, and H. K. Lim, "Stochastic techno-economic analysis of H<sub>2</sub> production from power-to-gas using a high-pressure PEM water electrolyzer for a small-scale H<sub>2</sub> fueling station", *Sustainable Energy & Fuels*, Vol. 3, No. 9, 2019, pp. 2521-2529, doi: <https://doi.org/10.1039/C9SE00275H>.
  13. J. Chi and H. M. Yu, "Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production", *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 39, No. 3, 2018, pp. 390-394, doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8).
  14. A. K. Niaz, A. Akhtar, J. Y. Park, and H. T. Lim, "Effects of the operation mode on the degradation behavior of anion exchange membrane water electrolyzers", *Journal of Power Sources*, Vol. 481, 2021, pp. 229093, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229093>.
  15. S. Trasatti, "Water electrolysis: who first?", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 476, No. 1, 1999, pp. 90-91, Retrieved from <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=1371202>.
  16. R. Gazey, S. K. Salman, and D. D. Aklil-D'Halluin, "A field application experience of integrating hydrogen technology with wind power in a remote island location", *J. Power Sources*, Vol. 157, No. 2, 2006, pp. 841-847, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.084>.
  17. M. S. Naughton, F. R. Brushett, and P. J. Kenis, "Carbonate resilience of flowing electrolyte-based alkaline fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 196, No. 4, 2011, pp. 1762-1768, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.114>.
  18. C. C. Pavel, F. Cecconi, C. Emiliani, S. Santiccioli, A. Scaffidi, S. Catanorchi, and M. Comotti, "Highly efficient platinum group metal free based membrane-electrode assembly for anion exchange membrane water electrolysis", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 53, No. 5, 2014, pp. 1378-1381, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201308099>.
  19. I. Vincent and D. Bessarabov, "Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: a review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol. 81, 2018, pp. 1690-1704, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.258>.
  20. M. J. Jang, M. S. Won, K. H. Lee, and S. M. Choi, "Optimization of operating parameters and components for water electrolysis using anion exchange membrane", *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, Vol. 49, No. 2, 2016, pp. 159-165, doi: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.2.159>.
  21. F. Qin, Y. Ma, L. Miao, Z. Wang, and L. Gan, "Influence of metal-ligand coordination on the elemental growth and alloying composition of Pt-Ni octahedral nanoparticles for oxygen reduction electrocatalysis", *ACS Omega*, Vol. 4, No. 5, 2019, pp. 8305-8311, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03366>.
  22. J. Y. Lee, D. Yin, and S. Horiuchi, "Site and morphology controlled ZnO deposition on Pd catalyst prepared from Pd/PMMA thin film using UV lithography", *Chemistry of Materials*, Vol. 17, No. 22, 2005, pp. 5498-5503, doi: <https://doi.org/10.1021/cm0506555>.
  23. J. Y. Lee, Y. Liao, R. Nagahata, and S. Horiuchi, "Effect of metal nanoparticles on thermal stabilization of polymer/metal nanocomposites prepared by a one-step dry process", *Polymer*, Vol. 47, No. 23, 2006, pp. 7970-7979, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.09.034>.
  24. T. O. Kang, K. I. Lee, and J. K. Yoon, "The reduction mechanism of nickel oxide with graphite", *Korean Journal of Metals and Materials*, Vol. 15, No. 2, 1977, pp. 147, Retrieved from [http://www.kjmm.or.kr/past/view\\_kiss.asp?a\\_key=133876#](http://www.kjmm.or.kr/past/view_kiss.asp?a_key=133876#).