

자발적 환원반응에 의한 음이온 교환막 수전해용 Pt-Ni 나노 촉매 제조 및 특성

장봉비¹ · 이재영² · 이홍기^{1,2†}

¹우석대학교 에너지전기공학과, ²우석대학교 수소연료전지 부품 및 응용기술 지역혁신센터

Preparation and Characterization of Pt-Ni Nanocatalyst for Anion Exchange Membrane in Alkaline Electrolysis by Spontaneous Reduction Reaction

PENGFEEI ZHANG¹, JAEYOUNG LEE², HONGKI LEE^{1,2†}

¹Department of Energy & Electrical Engineering, Woosuk University, 443 Samnye-ro, Samnye-eup, Wanju 55338, Korea

²Hydrogen Fuel Cell Regional Innovation Center, Woosuk University, 151 Dunsan1-ro, Bongdong-eup, Wanju 55315, Korea

†Corresponding author :
hongkil@woosuk.ac.kr

Received 26 April, 2022
Revised 12 May, 2022
Accepted 10 June, 2022

Abstract >> Pt-Ni nanocatalysts were loaded on carbon black by spontaneous reduction reaction of platinum (II) acetylacetonate and nickel (II) acetylacetonate, and they were characterized by transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analyzer (TGA), energy dispersive x-ray analyzer (EDS), BET surface area and fuel cell test station. The distribution of the Pt and Ni nanoparticles was observed by TEM, and the loading weight of Pt-Ni nanocatalysts on the carbon black was measured by TGA. The elemental ratio of Pt and Ni was estimated by EDS. It was found that the loading weight of Pt-Ni nanoparticles was 5.54 wt%, and the elemental ratio of Pt and Ni was 0.48:0.35. Specific surface area was measured by BET analysis instrument and I-V characteristics were estimated.

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

1. 서론

지구상에 무한으로 존재하는 물을 전기 분해하면 순수한 수소와 더불어 부산물로 순수한 산소만을 생성하기 때문에 수소 생산을 위한 가장 청정한 방법으로 알려져 있다. 최근 지구 온난화 문제가 심각해짐에 따라 탄소 에너지원에서 수소 에너지원으로 전환되고

있으며, 이에 따라 수소를 생산할 수 있는 수전해 기술의 유용성은 크게 증가할 것으로 기대되고 있다^{1,2)}. 수전해 공정에서는 직류(direct current, DC) 전력을 사용하여 수소를 생산하며, 신재생 에너지원인 태양, 풍력, 파력, 조력 및 바이오매스 등과 연계함으로써 지속 가능한 에너지원에 의해 DC를 공급하는 방향으로 진행되고 있다. 2020년 세계적으로 생산되는 수소

량은 약 1억 톤 정도이며, 그 가운데 대부분은 그레이 수소 방식으로 생산되고, 블루 수소는 약 1백만 톤 남짓하고, 그린 수소는 아직 시장을 논의하기에도 매우 미흡한 상황이다. 그렇지만 그린 수소 생산량은 지속적으로 크게 증가할 것으로 예상된다³⁾. 수전해 공정은 전해질, 작동 조건 및 이온물질 등에 따라 크게 1) 알칼리 수전해(alkaline water electrolysis, AWE), 2) 양이온 교환막 수전해(polymer electrolyte membrane, PEM), 3) 고체 산화물 수전해(solid oxide electrolysis, SOE) 등과 같은 3가지 유형으로 분류할 수 있다^{4,5)}.

알칼리 수전해 장치는 스택, 전해액 저장조, 수소 저장탱크 및 산소 저장탱크, balance of plant (BOP) 등으로 구성되어 있으며, 핵심 구성품인 수전해 스택 구조는 세퍼레이터, 촉매층/전극, 기체-액체 확산층, 바이폴라 플레이트로 이루어져 있다⁶⁻⁸⁾. 전기분해에 의해 물을 분해하기 위해서는 촉매층/전극이 DC 전력 공급 장치에 연결되고, 전극들 사이에 세퍼레이터를 위치시킨다. 세퍼레이터를 통해 음이온 전달 및 전자 전달이 이루어진다. AWE에서 세퍼레이터는 액상의 알칼리 전해질이 충전된 다공성 물질(다이어프램)을 사용하고 있고, 최근에는 음이온 전도성을 갖는 음이온 교환막(anion electrolyte membrane, AEM)을 세퍼레이터로 사용하고 있다. 세퍼레이터는 발생된 수소와 산소의 혼합을 방지하는 역할도 한다.

캐소드 전극층에 담지된 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER) 촉매층에서 2분자의 H₂O가 분해되어 1분자의 수소(H₂)와 2개의 하이드록시 음이온(OH⁻)을 생성하며, 생성된 H₂는 캐소드 촉매층 표면으로부터 분리되어 기포 형태로 방출하게 된다. HER 촉매로는 Pt가 가장 우수한 것으로 알려져 있지만, 매우 고가이기 때문에 최소량을 사용하거나 더 나아가서는 저가의 촉매를 사용하는 방향으로 연구가 되고 있다. 이와 같은 관점에서, 산성 조건에서 작동되는 PEM 수전해와는 달리 알칼리 조건에서 작동되는 AEM 수전해에서는 Ni, Fe, Co 등과 같은 저가의 전이금속이 촉매로 사용될 수 있다^{9,10)}. 그중에서도 Ni를 사용하는 연구들이 주로 많이 이루어지고

있다. 예를 들면, Pt 촉매의 사용량을 저감하기 위해서 Ni를 도핑하거나, 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF)에 Ni 나노 촉매를 도입하는 연구가 많이 수행되고 있다. 또한, C, N, O, P, S 등과 같은 비금속 원소들을 도핑한 Ni 촉매에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다^{11,12)}.

본 연구에서는 건식법에 의해 Pt와 Ni 전구체를 고온에서 자발적으로 환원시켜서 AEM 캐소드용 Pt-Ni 혼합 촉매를 제조하였고, 그 촉매 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

건식법에 의해 Pt-Ni 혼합 촉매를 제조하기 위해서 Pt 및 Ni 전구체로는 Sigma-Aldrich 사(St. Louis, Missouri, USA)에서 구입한 platinum (II) acetylacetonate (Pt[acac]₂)와 nickel (II) acetylacetonate (Ni[acac]₂)를 사용하였고, 이것들은 사용 전에 아세톤에서 재결정하여 사용하였고, 촉매 지지체로 사용된 카본블랙은 Cabot Switzerland GmbH 사(Schaffhausen, Switzerland)의 Vulcan XC-72를 사용하였다. 음이온 아이노머는 4차 암모늄 염을 갖는 폴리아로마틱 폴리머가 10% 농도로 N-methylpyrrolidone에 용해되어 있는 Fumion FAA-3-SOLUT-10 (Fumatech BWT GmbH 사, Bietigheim-Bissingen, Germany) 제품을 사용하였다. 캐소드 측의 전극 제조를 위한 기체 확산층(gas diffusion layer, GDL)은 Fuel Cells Etc 사(College Station, TX, USA)의 GDL-CT를 사용하였고, 애노드 측의 기체 확산 전극(gas diffusion electrode, GDE)도 같은 회사의 2 mg/cm² Platinum Black-Cloth (WIS1009) 제품을 사용하였다. 음이온 전해질 막은 Fumapem FAA-3-PK-75 (Fumatech BWT GmbH 사) 제품을 구입하여 사용하였다.

2.2 Pt-Ni 혼합 촉매 제조

카본블랙 20 g에 Pt(acac)₂ 0.8 g과 Ni(acac)₂ 1.0 g을 밀폐된 반응용기에서 균일하게 혼합한 후 180°C, 질소 분위기에서 30분 동안 유지하였다. 이 과정에서 금속 전구체는 승화되어 카본블랙 층간 내로 침투한 후, 환원제와 반응하지 않고 자발적으로 환원되어 Pt-Ni 금속 나노입자로 변환되어 카본블랙 표면 부근에 담지된다. 그리고 아세톤 100 g을 더하여서 미반응 금속 전구체들을 용해시키고, 감압 여과시킨다. 아세톤으로 2회 더 세척 여과한다. 이어서 50°C에서 5시간 건조 후, 350°C의 질소 분위기에서 30분 처리하고, 데시케이터에 보관하였다.

2.3 전극 및 MEA 제작

캐소드 측 전극에 사용될 촉매 슬러리를 제조하기 위해서 iso-propyl alcohol (IPA)과 증류수가 9:1의 중량비로 혼합된 수용액 25 g에 2.2항에서 제조된 Pt-Ni/C 18 g을 넣고 호모지나이저를 사용하여 1시간 동안 혼합하였다. 여기에 음이온 아이오머 용액 1 g과 에틸렌글리콜 6 g을 넣고 30분 더 교반하여 촉매 슬러리를 제조하였다. GDL 위에 촉매량이 0.4 mg/cm²이 되도록 직접 바코팅한 후, 실온에서 24시간 건조하고, 130°C 질소 분위기에서 30분 소결하여 캐소드 전극을 제작하였다. 애노드 전극은 Fuel Cells Etc 사의 제품을 그대로 사용하였다. 제작된 전극을 2×2 cm²로 커팅한 후 음이온 전해질 막을 사이에 두고 130°C에서 2분간 100기압의 압력으로 압착하여 MEA를 제작하였다. 제작된 MEA를 티타늄 메쉬를 포함한 단전지 셀에 조립하여 테스트 하였다.

2.4 수전해 셀 테스트

수전해 셀의 테스트를 위하여 물 공급부와 전력 공급 장치를 연결하고 일정 전류 하에서 전압을 측정하였다. 전압의 측정은 전류를 원하는 수준으로 조절하고, 전압이 안정된 후 기록하였다. 테스트는 상

온, 상압 조건에서 수행하였고, 증류수, 산소, 수소는 자체 대류에 의하여 순환되게 하였다.

2.5 기기분석/특성분석

제조된 Pt-Ni/C 촉매의 모폴로지 및 원소 조성을 분석하기 위해서 전계 방사형 주사 전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, 모델명: JMS-6701F [JEOL 사, Tokyo, Japan])과 에너지 분산 X-선 분광분석기(energy dispersive X-ray analyzer, EDS, 모델명: JED-2300 [JEOL 사])를 사용하였다. 가속 전압은 15 kV였다. 또한, Pt-Ni 나노 촉매의 형상 및 크기를 확인하기 위해 Pt-Ni/C를 200 kV의 가속 전압에서 고분해 투과 전자현미경(high-resolution transmission electron microscopy, HR-TEM, 모델명: S-4100 [Hitachi 사, Tokyo, Japan])을 사용하여 관찰하였다. Pt-Ni 나노 촉매의 담지량을 평가하기 위해서 상온에서 800°C까지 열중량 분석(thermogravimetric analyzer, TGA, 모델명: TherMax 500 [ThermoFischer 사, Waltham, MA, USA])을 실시하였다. 10 mg 정도의 Pt-Ni/C 샘플을 TGA 장치에 넣고 실온에서 800°C까지 10°C/min의 속도로 온도를 올리면서 열중량 분석하였고, 이때 20 mL/min의 유속으로 공기를 흘려주었다. 그리고 제조된 Pt-Ni/C 촉매의 비표면적을 측정하기 위해서 비표면적 측정장비(모델명: ASAP 2020, Micromeritics Instrument Co., Norcross, GA, USA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

간식법에 의해 180°C의 고온에서 금속 전구체들의 자발적 환원 반응에 의해 담지된 Pt와 Ni 금속 나노입자가 생성된 것을 확인하기 위해 Fig. 1에서와 같이 Pt-Ni/C의 모폴로지를 SEM으로 관찰하였고, 해당 구역에 대한 원소 조성을 확인하기 위해 EDS 분석을 하였다. 카본블랙 마이크로 입자들이 균일하게 분산되어 있고, EDS 분석 결과 Pt와 Ni의 특성 피크만 관찰되며, 금속 acetylacetonate가 가지고 있는

산소 특성 피크는 전혀 검출되지 않았다. 이와 같은 결과는 180°C에서 Pt(acac)₂ 및 Ni(acac)₂ 전구체가 완벽히 Pt 및 Ni 금속 촉매로 전환되었으며, 미반응 전구체들은 아세톤 세척 과정에서 모두 제거되었다는 것을 의미한다. 건식법에 의한 금속 acetylacetonate 화합물의 자발적 환원반응은 다음 메커니즘에 의해 설명된다^{13,14}. 먼저 금속 전구체 분자들이 승화되어 카본블랙 표면 내부로 침투하여 자발적 환원

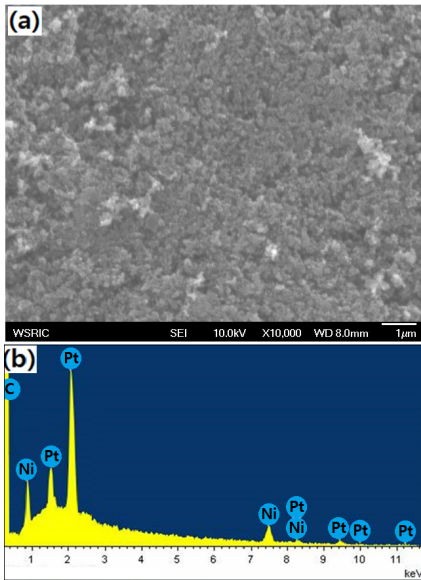


Fig. 1. (a) SEM image and (b) EDS spectroscopy for Pt-Ni/C

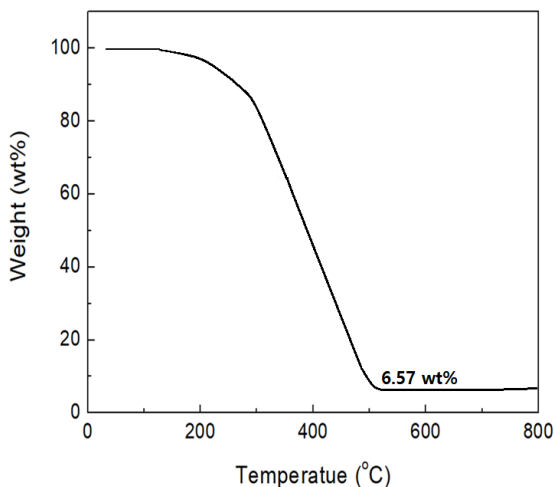


Fig. 2. TGA curve for Pt-Ni/C

반응에 의해 Pt 및 Ni 금속 결정핵을 생성하고, 승화된 전구체들이 계속 결정핵 표면에서 환원되면서 금속 촉매의 크기가 성장하게 되는 것이다. EDS 분석에 의해 카본블랙 표면에 담지된 Pt:Ni의 원소비는 0.45:0.55임을 확인하였다.

카본블랙에 담지된 Pt-Ni 금속 나노촉매의 담지량을 평가하기 위해 TGA 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 경우, TGA 분석은 공기 분위기에서 진행되었기 때문에 고온 안정성이 높은 카본블랙도 쉽게 CO₂로 분해되어 제거되며, 410°C 정도부터 중량이 급속히 감소하다가 620°C 정도에서는 중량 감소가 더 이상 거의 없다. 그리고 670°C 이상에서는 미세하게 중량 증가가 일어났다. Pt 금속은 1,000°C 이상의 공기 분위기에서도 산화되지 않고 안정한 것으로 알려져 있지만, 이에 반해 Ni 금속은 상대적으로 낮은 590°C 정도의 공기 분위기에서 산화가 일어난다. 그렇지만 탄소와 같이 반응시킬 경우 환원 반응이 동시에 일어나게 되므로 Ni 금속의 산화가 억제된다¹⁵⁻¹⁷. 따라서 탄소가 존재하는 분위기에서는 금속의 산화에 의한 열중량 증가가 관찰되지 않는다. 그렇지만, 680°C 정도 이상에서는 모든 탄소들이 제거되었기 때문에 Ni의 산화를 억제할 수 없었고, 이로 인해 미세한 중량 증가가 일어났다. 따라서, 금속 촉매 담지량은 620°C 정도에서의 잔류 중량으로 평가하였으며, 금속 촉매/C에서 6.57 wt% 정도의 Pt-Ni 촉매가 담지되었다는 것을 확인하였다^{18,19}.

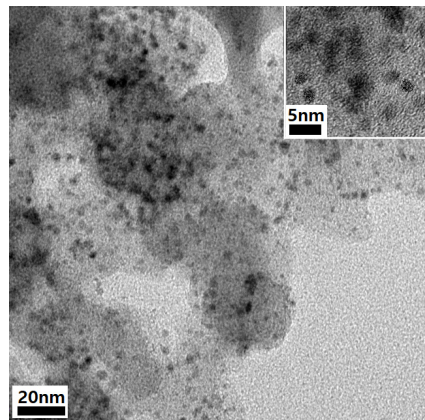


Fig. 3. TEM image for Pt-Ni/C

Fig. 3은 카본블랙 입자의 표면 영역에 담지된 Pt-Ni 나노 촉매 모폴로지를 관찰한 TEM 사진이다. 구형에 가까운 Pt-Ni 나노 입자들이 카본블랙 표면에 전반적으로 고르게 분산되어 있는 것을 볼 수 있으며, 이것은 자발적 환원반응에 의해 환원된 Pt 및 Ni 금속 원소들이 나노 입자로 성장하여 촉매 역할을 할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 180°C에서 acetylacetonate계 금속 전구체를 30분 동안 유지하면 별도의 환원제 추가 없이도 금속 나노촉매를 제조할 수 있다는 것을 의미한다. 나노 입자의 크기를 측정하기 위해 고배율 TEM 사진을 얻었고, image analyzer에 의해 나노 입자 크기를 분석하면 평균값이 4.21 nm였다.

Fig. 4는 지지체로 사용된 (a) 카본블랙과 (b) Pt-Ni

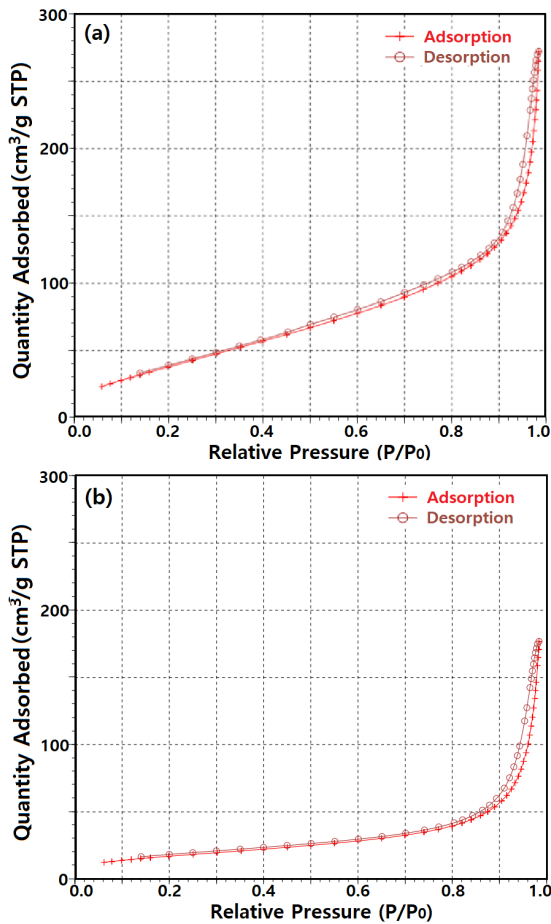


Fig. 4. BET hysteresis curves for (a) carbon black and (b) Pt-Ni/C

담지 카본블랙의 BET 흡착 등온선을 나타내었다. 카본블랙 자체의 BET 비표면적은 214.8 m²/g이고, Pt-Ni 담지 카본블랙의 BET 비표면적은 62.8 m²/g이었다. 흡착등온선 이력곡선(hysteresis loop)은 촉매 도입 여부와 관계없이 H3 타입의 기공형태, 즉 bottle-neck 기공형태를 나타내며, Pt 및 Ni 금속 나노입자가 카본블랙의 기공 입구를 막음으로써 비표면적이 70.8% 정도 크게 감소한 것으로 판단된다²⁰⁻²². 이를 확인하기 위해 Fig. 5에서와 같이 기공의 지름 크기에 따른 비표면적의 분포를 비교하였다. 비표면적의 감소는 주로 30 nm 이하의 지름 크기를 갖는 기공이 금속 촉매들에 의해

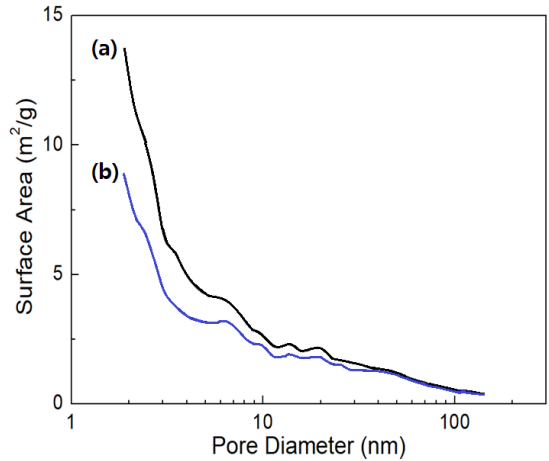


Fig. 5. Surface area vs. pore diameter for (a) carbon black and (b) Pt-Ni/C

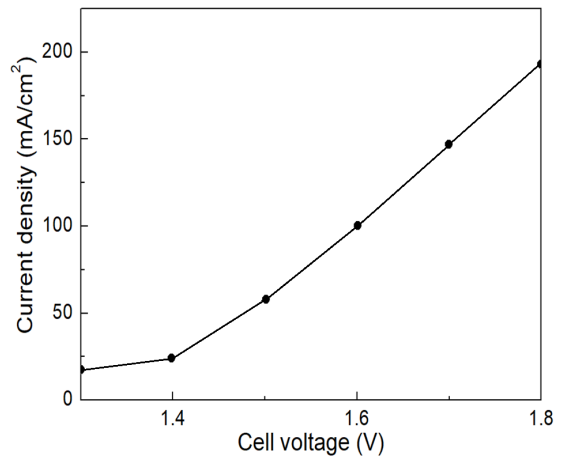


Fig. 6. Voltage vs. current performances for AEM water electrolysis cell

막힘으로써 나타났고, 35 nm 이상의 지름 크기에 대해서는 큰 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 즉, 4.21 nm 크기의 금속 나노입자들이 지름이 작은 기공들을 막기 때문이다.

제조된 Pt-Pt/C 촉매를 사용하여 제작한 수전해 셀의 I-V 특성을 Fig. 6에 나타내었으며, 1.84 V에서 전류밀도 192.8 mA/cm²를 얻었다. 이 값은 AWE에 비해서는 I-V 특성이 우수하였지만, 다른 AEM에 비해서는 약간 낮은 특성을 나타내었다⁹⁾.

본 연구를 통해서 금속 전구체의 자발적 환원반응에 의해 Pt-Ni 촉매를 제조할 수 있다는 것을 확인하였으며, 촉매 크기를 더 작게 하여 촉매 표면적을 넓히고, 카본블랙 미세 기공의 막힘을 방지함으로써 촉매활성을 개선하는 연구를 수행할 필요가 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

건식법에 의해 180°C의 고온에서 금속 전구체들의 자발적 환원 반응에 의해 Pt-Ni/C 촉매를 제조할 수 있었으며, 그 특성은 다음과 같다.

1) Pt-Ni/C 촉매에서 Pt-Ni 담지량은 6.57 wt%였고, Pt:Ni의 원소비는 0.4:0.55였다.

2) 구형의 Pt 및 Ni 금속 나노입자들이 카본블랙 표면 영역에 비교적 고르게 분산되어 있으며, 입자 평균 크기는 4.21 nm였다.

3) Pt 및 Ni 금속 나노입자가 카본블랙의 40 nm 이하의 지름 크기를 갖는 기공들을 막음으로써 비표면적이 70.8% 정도 감소하였다.

4) I-V 특성을 개선하기 위해 Pt-Ni 촉매 크기를 더 작게 하여 촉매 표면적을 넓히고, 카본블랙 비표면적을 넓히는 연구가 필요함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 2020년도 산업통상자원부의 산업기술 혁신사업의 연구비 지원을 받아 수행된 연구이다 (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 Y. 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 TiN-Al₂O₃ 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. J. H. Ryu, "Global hydrogen economy-HYDROGENomics: full-scale market-penetration", *Global Industry Analysis*, 2021. Retrieved from <https://securities.miraecasset.com/bbs/download/2088677.pdf?attachmentId=2088677>.
4. B. R. Lee, H. J. Lee, J. H. Heo, C. W. Moon, and H. K. Lim, "Stochastic techno-economic analysis of H₂ production from power-to-gas using a high-pressure PEM water electrolyzer for a small-scale H₂ fueling station", *Sustainable Energy & Fuels*, Vol. 3, No. 9, 2019, pp. 2521-2529, doi: <https://doi.org/10.1039/C9SE00275H>.
5. J. Chi and H. 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).
6. S. Trasatti, "Water electrolysis: who first?", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 476, No. 1, 1999, pp. 90-91, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00364-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00364-2).
7. R. Gazey, S. K. Salman, and D. D. Akkil-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>.
8. M. S. Naughton, F. R. Brushett, and P. J. A. 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>.
9. 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>.
10. H. S. Cho, W. C. Cho, and C. H. Kim, "Low-temperature alkaline water electrolysis", *KIC News*, Vol. 21, No. 8, 2018, pp. 23. Retrieved from <https://www.cheric.org/PDF/PIC/PC21/PC21-5-0023.pdf>.
11. A. Kiani and S. Hatami, "Fabrication of platinum coated

- nanoporous gold film electrode: a nanostructured ultra low-platinum loading electrocatalyst for hydrogen evolution reaction”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 11, 2010, pp. 5202-5209, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.014>.
12. V. Vij, S. Sultan, A. M. Harzandi, A. Meena, J. N. Tiwari, W. G. Lee, T. Yoon, and K. S. Kim, “Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions”, *ACS Catal.*, Vol. 7, No. 10, 2017, pp. 7196-7225, doi: <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01800>.
 13. 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”, *Chem. Mater.*, Vol. 17, No. 22, 2005, pp. 5498-5503, doi: <https://doi.org/10.1021/cm0506555>.
 14. 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>.
 15. 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. 147-155. Retrieved from http://www.kjmm.or.kr/past/view_kiss.asp?a_key=133876#.
 16. L. X. Lu, G. X. Dai, J. Y. Lee, and H. K. Lee, “Effect of the mixture ratio of Ni-Pt nanocatalysts on water electrolysis characteristics in AEM system”, *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 32, No. 5, 2021, pp. 285-292, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2021.32.5.285>.
 17. G. X. Dai, L. X. Lu, J. Y. Lee, and H. K. Lee, “Preparation and characterization of Fe/Ni nanocatalyst in a nucleophilic solvent for anion exchange membrane in alkaline electrolysis”, *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 32, No. 5, 2021, pp. 293-298, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2021.32.5.293>.
 18. A. R. Kim, M. Vinothkannan, S. R. amakrishnan, B. H. Park, M. K. Han, and D. J. Yoo, “Enhanced electrochemical performance and long-term durability of composite membranes through a binary interface with sulfonated unzipped graphite nanofibers for polymer electrolyte fuel cells operating under low relative humidity”, *Applied Surface Science*, Vol. 593, 2022, pp. 153407, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153407>.
 19. A. R. Kim, M. Vinothkannan, K. H. Lee, J. Y. Chu, B. H. Park, M. K. Han, and D. J. Yoo, “Enhanced performance and durability of composite membranes containing anatase titanium oxide for fuel cells operating under low relative humidity”, *Int. J. Energy Res.*, Vol. 46, No. 4, 2022, pp. 4835-4851, doi: <https://doi.org/10.1002/er.7477>.
 20. N. Logeshwaran, L. R. Panneerselvam, S. Ramakrishnan, R. S. Kumar, A. R. Kim, Y. Wang, and D. J. Yoo, “Quasihexagonal platinum nanodendrites decorated over CoS₂-N-doped reduced graphene oxide for electro-oxidation of C1-, C2-, and C3-type alcohols”, *Advanced Science*, Vol. 9, No. 8, 2022, pp. 2105344, doi: <https://doi.org/10.1002/advs.202105344>.
 21. R. S. Kumar, S. Ramakrishnan, S. Prabhakaran, A. R. Kim, D. R. Kumar, D. H. Kim, and D. J. Yoo, “Structural, electronic, and electrocatalytic evaluation of spinel transition metal sulfide supported reduced graphene oxide”, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 10, No. 4, 2022, pp. 1999-2011, doi: <https://doi.org/10.1039/D1TA08224H>.
 22. A. Kobyashi, T. Fujii, K. Takeda, K. Tamoto, K. Kakinuma, and M. Uchida, “Effect of Pt loading percentage on carbon blacks with large interior nanopore volume on the performance and durability of polymer electrolyte fuel cells”, *ACS Appl. Energy Mater.*, Vol. 5, No. 1, 2022, pp. 316-329, doi: <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02836>.