

핵자기 공명 분광 기법을 사용한 에너지 전환 시스템의 구성 소재 특성 연구

Properties of Energy-Conversion-System Constituents Investigated
by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Techniques

한옥희^{1,2} | Oc Hee Han^{1,2}

¹Daegu Center, Korea Basic Science Institute, 1370, Sang yeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

²Graduate School of Analytical Science & Technology,
Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
E-mail: ohhan@kbsi.re.kr

1. 서론^{1,2}

유기 화학이나 천연물 화학에서 분자 규명 및 구조 분석을 위하여 일상적으로 사용되어 왔던 핵자기 공명 분광(nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy) 기법은, 핵산과 단백질 등의 생체 고분자의 3차 구조와 운동성을 관찰하여 관련 분자들의 생체내 기능에 관하여 연구하는데 그 활용성이 확장되었다. 최근 들어 대사체(metabolomics) 연구로 그 응용 범위가 더욱 확대되고 있다. 이러한 광범위한 핵자기 공명 기법의 활용 범위는 어느 화합물인지 알 수 있을 뿐 아니라, 화학 결합 길이와 각도가 얼마인지, 원자들간의 화학적 연결이 어떻게 되는지, 관찰하는 각 기능기의 존재 비가 얼마인지, 손쉽게 핵자기 공명 스펙트럼으로부터 구할 수 있는 특징과 무관하지 않다. 전형적으로 액체 상태의 시료를 만들어 핵자기 공명 스펙트럼을 구했으나 고체 상태 또는 기체나 액체가 고체 상태와 섞여 있는 혼합상의 시료에서도 스펙트럼을 구할 수 있는 고체 상태 핵자기 공명(solid-state NMR spectroscopy) 기법 또한 그 응용 범위가 넓어지고 있다. 여기서는 다양한 핵자기 공명 기법을 사용하여 에너지 전환 시스템¹을 구성하는 소재들의 특성을 알아내는 방법을 몇 가지 실험 예를 들어 소개하고자 한다. 에너지 전환 시스템이란 에너지의 상태를 다른 상태로 바꾸어주는 장치로 화학 에너지를 전기 에너지로 바꾸어주는 배터리와 연료전지, 충전 과정을 통해 전기 에너지를 화학적 에너지로 저장할 수 있는 배터리를 들 수 있다. 그 외에도 슈퍼커패시터를 포함해 다양한 에너지 전환 시스템들이 있으나 여기서는 본 실험실에서 수행한 연료전지와 배터리에 대한 연구 결과를 중심으로 설명하고자 한다. 배터리나 연료 전지는 산화와 환원 반응이 일어나는 두 가지의 전극과, 전극 사이에 존재하는 전해질로 구성되어 있다는 점에서는 공통점을 갖고 있으나, 배터리는 전극의 화학적 에너지를 사용하여 전기 에너지를 발생하고, 연료 전지는 전지에 공급해주는 연료의 화학적 에너지를 전극에서의 산화 반응을 사용해 전기 에너지로 전환한다는 점에서 다르다.¹ 따라서 이상적으로는 연료 전지의 전극과 전해질의 화학적 변화 없이 연료극으로 공급해주는 연료의 산화 반응과 공기

Author



한옥희

1983 서울대학교 자연과학대학 화학과 (학사)
1989 미국 University of Illinois at Urbana-Champaign (박사)
1989-1992 미국 Yale University (박사후 연구원)
1993-현재 한국기초과학지원연구원 선임/책임연구원/영년직 연구원
2010-현재 충남대학교 분석과학기술대학원 학연교수

극으로 공급해주는 산소의 환원 반응만 일어나야 하지만, 현실에서는 연료 전지의 전극과 전해질과 같은 구성체들이 퇴화하는 문제를 제거하거나 완화 시켜야 하며, 연료가 연료극에서 반응하지 않고 공기극으로 넘어가는 연료의 크로스오버(crossover)를 줄여야 한다. 그 외에도 연료 전지의 현실적인 상업화를 위해서 100 °C 이하에서 작동하는 저온 연료 전지의 경우 적당한 물의 양과 분포를 유지시키는 기술 개발과 구성 소재의 가격 인하 등이 필요하다. 고분자와 관련이 큰 부분은 저온 연료 전지에 사용하는 고분자 전해질로 지금까지 듀퐁에서 개발한 나피온(Nafion)이 가장 잘 알려져 있다.² 배터리는 물질의 유출입면에서 연료 전지와는 달리 폐쇄된 시스템이고 전기적으로는 방전 뿐 아니라 충전이 가능하기도 하다. 배터리 연구 개발에서는 단위 부피나 무게 당 에너지 양을 높이고, 충전전 속도를 더 빠르게 하고, 안전성을 높이고 노력하고 있다.¹

2. 본론

2.1 고분자 전해질내 친수성 채널/기공 특성

고분자의 대략적인 분자량 측정, 입체 규칙성(tacticity), 가지 치기 정도(degree of branching) 등 화학적 구조에 대한 연구에 액체 핵 자기 공명 분광 기법이 많이 사용되어 왔다. 여기서는 이러한 일반적인 분석보다는 고분자 전해질 내부에서 연료가 전기 화학적으로 산화되어 수소 이온이 생성되는 전극(anode)에서 산소가 전기 화학적으로 환원되는 전극(cathode)으로 수소 이온이 물과 같이 이동하는 통로로 여겨지는 나노 친수성 채널(hydrophilic channel)의 특성과 관련된 연구를 소개하고자 한다.

나노 크기의 공간에서는 액체의 어는 온도가 벌크 상태로 있을 때보다 낮아지는 성질을 사용하여 나노 기공 크기 분포도를 측정하는 기법(cryoporometry)이 있으며 무기물에 주로 사용되어 왔다.³ 핵 자기 공명 분광 스펙트럼에서 액체 신호는 선폭이 좁은 Lorentzian 모양으로 나오는 반면 액체가 얼어서 고체가 되면 선폭이 넓어지기 때문에 선폭이 좁은 신호만 감지하게 실험 설정을 하여 핵 자기 공명 분광기를 나노 기공 크기 분포도 측정 시 신호 측정기(detector)로 사용하기도 한다.³ 이러한 기법을 사용하여 나피온에 존재하는 친수성 채널 및 기공의 크기 분포가 연료 전지를 제작할 때 전극과 고분자 전해질 막간의 전기적 접촉을 좋게 하기 위해서 가해주는 고온 압착(hot pressing)과정에서 어떻게 영향을 받는지 연구하였다.⁴ 나피온의 작은 나노 기공들은 변하지 않지만 큰 기공의 크기와 개수가 변한다는 것을 관찰하였으며 고온 압착에 의한 효과는 유리질 전환 온도 이상에서 압력을 가했기 때문에 7일 이상 지속됨을 관찰하였다.⁴ 이 실험은 연료전지를 작동시킬 때 나피온 내에 많이 존재하며 수소 이온을

배위하여 같이 이동하는 것으로 알려져 있는 물의 수소(hydrogen, ^1H) 핵 자기 공명 스펙트럼을 사용하여 분석하였다. 온도가 낮아지면 나피온에 있는 물의 수소 핵 자기 공명 신호가 넓어지고, 감지할 수 있는 선폭보다 더 넓어지면서 신호 면적이 작아지는 것을 볼 수 있다(그림 1a). 신호 면적의

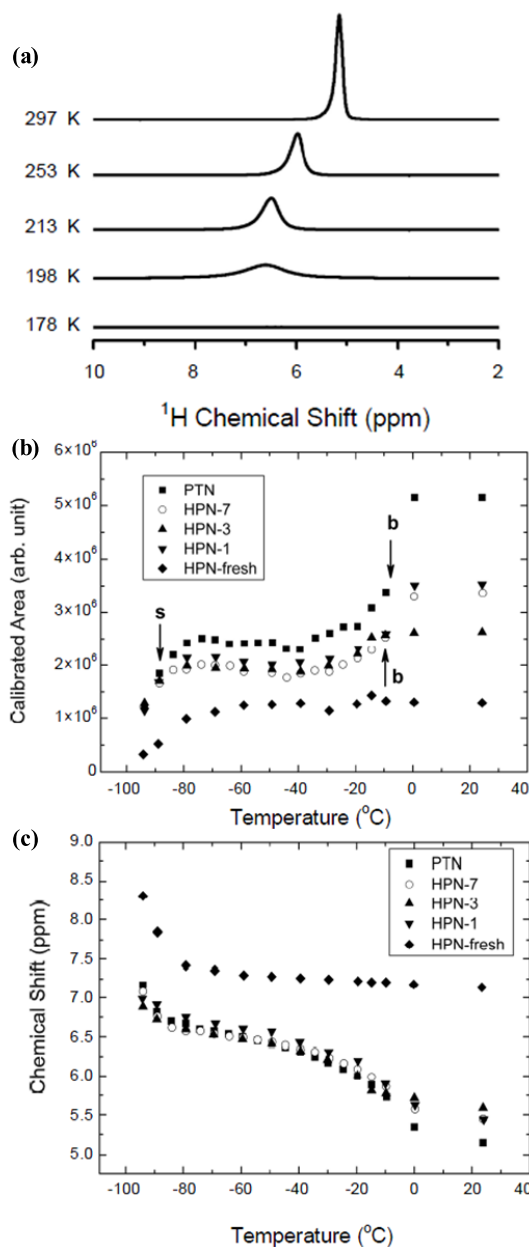


그림 1. (a) Representative ^1H NMR spectra of water in Nafion at various temperatures. (b) ^1H NMR peak areas of each Nafion sample at various temperatures after signal calibration due to Curie's law. Arrows indicate freezing points of water in the big (b) and small (s) pores. (c) ^1H NMR chemical shifts of each Nafion sample at various temperatures. PTN represents pretreated Nafion and HPN-fresh was prepared by pressing PTN at 135 °C for 3 minutes under a pressure of 100 kg/cm². HPN-Y was prepared by storing HPN-fresh in distilled water for Y days (Adapted from figures 1, 2, and 4 of reference 4 by permission of the Korean Chemical Society).

온도에 따른 변화(그림 1b)를 분석하여 두 가지 크기 그룹의 기공이 존재한다는 것을 알게 되었다. 이러한 분석 방법은 다른 기공 측정 방법과 달리 연료 전지 작동 환경처럼 젖어 있는 상태에서 사용할 수 있는 장점이 있다. 이와 더불어 나피온에 존재하는 sulfonyl group 개수에 대한 상대적 물의 양에 따라 물의 ^1H 핵 자기 공명 신호의 화학적 이동(chemical shift) 값이 변하는 것이 보고 되었는데,⁵ 이 원리를 사용하여 온도에 따른 화학적 이동 값 변화(그림 1c)를 관찰하고 이로부터 얼지 않고 액체로 남아 있는 물의 양을 측정할 수 있다.⁴

중수소(deuterium, ^2H)는 수소의 동위 원소로 핵 스핀이 1/2인 수소와 달리 핵 스핀이 1이라 사중극 핵이며 따라서 중수소가 자리한 곳의 전기장 기울기에 크게 영향을 받는다. 따라서 액정(liquid crystal) 분자 자체, 또는 액정과 같이 비등방성 물질이나 비등방성 나노 공간에 들어 있는 액체 관찰 분자(probing molecule)가 중수소를 갖고 있는 경우 ^2H 핵 자기 공명 스펙트럼은 보통의 액체 상태와 달리 2개로 갈라진 신호들을 보여주게 되며 그 갈라진 정도를 자기장 방향에 대한 상대적인 시료의 각도 위치에 대하여 측정하여 비등방성에 대한 정보를 구할 수 있다.⁶ 이러한 기법을 사용하여 나피온을 고온 압착하기 전에 비하여 친수성 채널의 단면이 찌

그러들고 나피온막에 수직보다 수평면상으로 배향이 더 되는 것을 관찰하였다.⁶ 그림 2는 고온 압착을 한 나피온을 중수에 넣어놓았다가 구한 스펙트럼들을 보여주며, 그림 3은 이러한 데이터를 분석하여 나피온의 친수성 채널이 어떻게 고온 압착에 의해 변하는지 도식적으로 정리한 것이다.⁶

상대적으로 비싼 나피온을 대체 할 수 있는 대표적 탄화수소 고분자 전해질인 sulfonated poly(ether-ether ketone) (SPEEK)의 sulfonation 된 정도(DS)와 수화 정도에 따른 고분자의 구조 및 운동성 변화를 여러 가지 첨단 고체 핵 자기 공명 기법으로 관찰 하였다.⁷ DS가 커지면 180도 ring-flip 같은 운동은 상대적으로 줄어드는 반면 작은 진폭의 운동은 많아지는 것을 관찰하였고, 또한 수화된 SPEEK에서는 나피온보다 크기가 훨씬 작은 이온 기공(ion pore)이 형성됨을 관찰하였다. 결론적으로 DS가 커지면 수화가 많이 되어 수소 이온 전도도가 커질 뿐 아니라 고분자 전해질의 운동성도 변화함을 발견하였다.

2.2 연료 전지 촉매의 기능과 아이오노머

연료 전지를 조립할 때 촉매와 섞어 사용하는 바인더이자 수소 전도체인 나피온 아이오노머(Nafion ionomer)에 의하여 Pt/C 촉매 표면의 Pt들의 local density of states가 증가됨을 ^{195}Pt 핵 자기 공명 기법으로 관찰하였다.⁸ 이는 연료를 산화시키는 촉매 기능이 나피온 아이오노머와의 접촉에 의해 나빠진다는 것을 의미함으로 Pt/C 촉매와 전자적인 상호작용 면에서 나피온 아이오노머와는 반대 성질을 갖는 아이오노머의 개발이 필요하다는 점을 시사한다. 반면에 산소 환원 반응에 대해서는 나피온 아이오노머와의 접촉에 의해 촉매 기능이 좋아진다는 것을 의미한다. 그림 4는 나피온 아이오노머를 섞어준 Pt/C와 섞어주지 않은 Pt/C 촉매의 ^{195}Pt

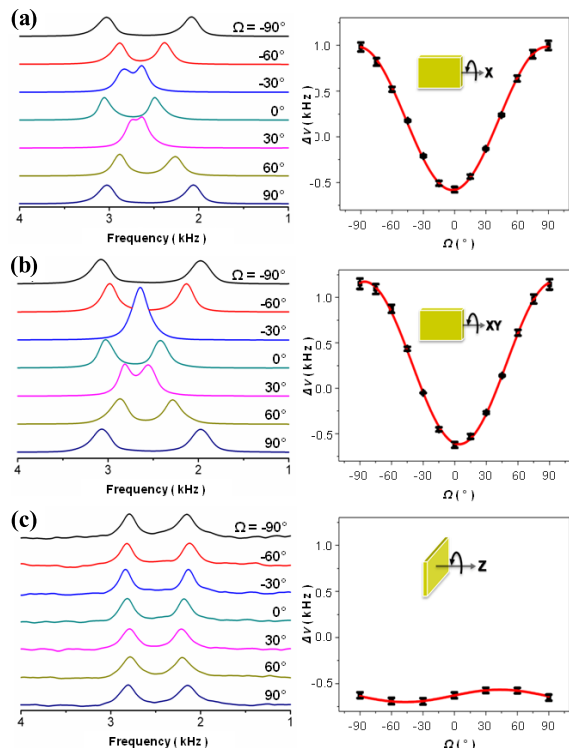


그림 2. ^2H NMR spectra (left) and ^2H peak splittings (right) of hot-pressed Nafion versus rotation angle for the rotation axes of (a) X, (b) XY, and (c) Z in the external magnetic field. The $^2\text{H}_2\text{O}$ contents were 18, 19, and 15 wt % for (a), (b), and (c), respectively (Figure 1 of reference 6 by permission of the Korean Chemical Society).

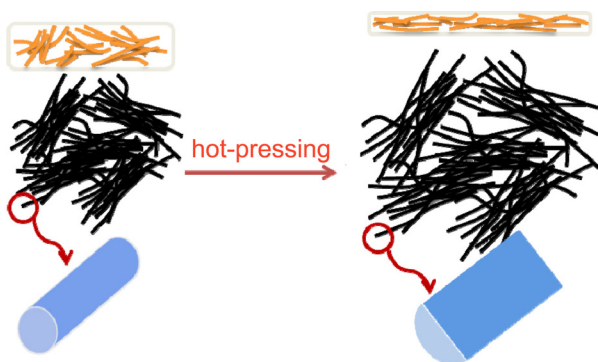


그림 3. Schematics of hydrophilic channels in hot-pressed and no stress applied Nafion. The black color shows the top view of hydrophilic channels in the membrane, the orange color shows the side view, and the blue color shows the shape of the cross-section of a single channel. The asymmetric cross-section for the hot pressed membrane is represented as a half-circle which is just one of many possible asymmetric shapes (Figure 5 of reference 6 by permission of the Korean Chemical Society).

핵 자기 공명 스펙트럼과 온도 변화에 따른 T_1 이완 시간 데이터를 보여준다. 그림 4a의 스펙트럼에서는 표면에 있는 Pt에서 나오는 신호가 보이는 영역을 제외하고는 차이가 보이지 않는다. 그러나 T_1 이완 시간을 온도에 따라 구한 Korringa plot들에서는 Pt 알갱이의 중심 부분에서 나오는 신호의 경우 나뉘온 아이오노머의 유무에 따라 차이가 없으나 표면에 있는 Pt에서 나오는 신호는 차이가 보인다(그림 4b). 이러한 기울기의 변화로부터 표면에 존재하는 Pt들의 local density of states가 나뉘온 아이오노머에 의해 증가됨을 알 수 있다.

2.3 리튬 배터리 전극 물질의 결정성 영향

리튬 배터리 개발에 있어서 같은 부피나 무게 당 더 많은 전기 파워 용량을 가질 수 있고 충방전이 빠른 소재의 개발

은 매우 중요하다. 그런 의미에서 용량과 충방전 속도가 빨라 성능이 우수한 부정형(amorphous) MoO_2 전극을 결정성(crystalline) MoO_2 전극과 비교하였다.⁹ 두 가지 전극 모두의 리튬 핵 자기 공명 스펙트럼에서 200 ppm 보다 큰 화학적 이동 값을 갖는 신호가 나타나지 않는 것으로 보아 금속성 리튬이 생성되지 않는다는 것이 확인되었다. 여러 개의 신호가 나타나 다른 종류의 리튬 자리들이 구별되는 결정형 MoO_2 전극과 달리 부정형 MoO_2 전극의 경우는 리튬 이온이 전극에 삽입되는 양이 늘거나 줄 때에 새로운 신호가 나타나고 없어지는 것이 아니라 단지 신호의 화학적 이동 값이 변화하는 것으로 보아 MoO_2 에 전달되는 전자는 delocalized 되어 있음을 확인하였다. 그림 5에서 볼 수 있듯이 결정성 MoO_2 전극 내에서는 리튬 이온의 운동이 느려서 스펙트럼

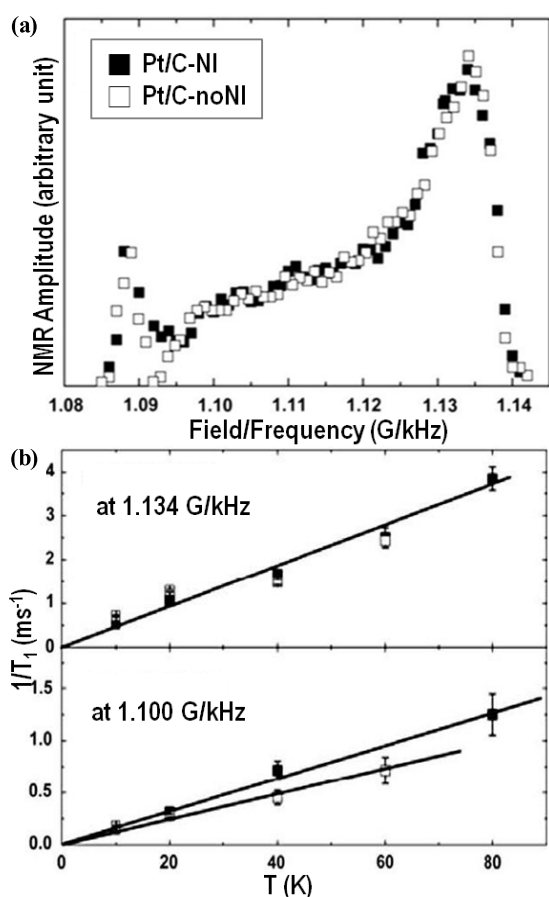


그림 4. (a) ^{195}Pt NMR spectra of the membrane-electrode-assembly fabricated with 60% carbon supported Pt with (Pt/C-NI, solid squares) and without Nafion ionomer (Pt/C-noNI, open squares), obtained at 20 K and 8 T. Strongly enhanced intensity is observed at 1,092 G/kHz in the spectrum of the Pt/C-NI compared to that of the Pt/C-noNI. (b) The temperature dependences of $1/T_1$, obtained at 1,100 and 1,134 G/kHz for both the Pt/C-NI (solid symbols) and the Pt/C-noNI (open symbols) samples. The linear relation between $1/T_1$ and T indicates that all the Pt particles are in metallic states. The solid lines are provided for visual guidance (Adapted from figures 1 and 2 of reference 8 by permission of Elsevier).

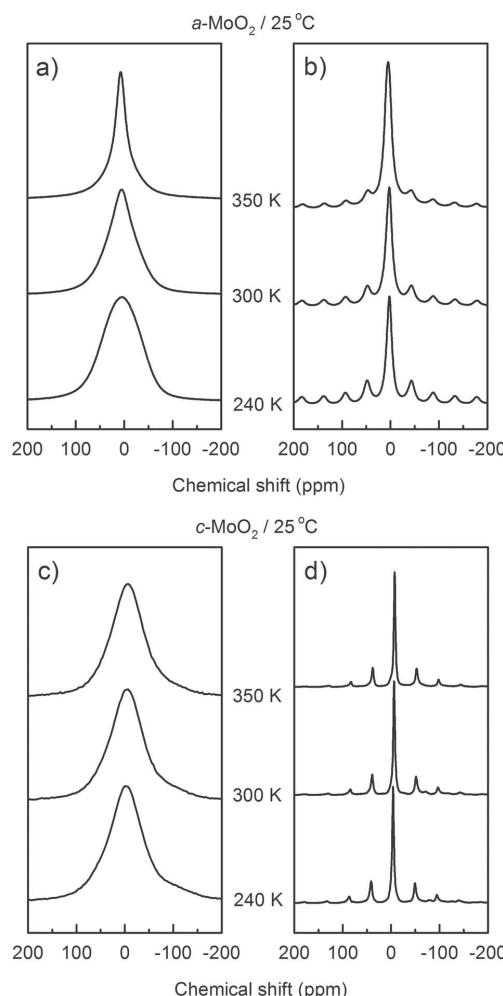


그림 5. The variable-temperature ^7Li NMR spectra for the fully lithiated (down to 0.01 V at 25°C) amorphous MoO_2 (a- MoO_2) and crystalline MoO_2 (c- MoO_2) electrode: (a) The static spectra for a- MoO_2 . (b) The MAS spectra for a- MoO_2 . (c) The static spectra for c- MoO_2 . (d) The MAS spectra for c- MoO_2 . The spinning rate was 7 kHz. The spectra were plotted in the same intensity scale without calibration in terms of the lithium content in the sample or the number of NMR acquisition (Figure 6 of reference 9 by permission of John Wiley & Sons Inc.).

의 변화가 크게 없었으나 부정형 MoO₂ 전극의 경우는 가루인 상태의 시료를 자장 내에서 정지한 상태에서 구한 스펙트럼의 경우 선폭이 온도가 높아지면 급격하게 줄어드는 반면 시료를 요술각도에서 회전(magic angle spinning, MAS) 시키면 도리어 선폭이 늘어났다. 이러한 데이터로부터 부정형 MoO₂ 전극 내에서 리튬 이온의 운동 상관성 시간(correlation time)이 10⁻⁴ - 10⁻⁵초 정도임을 측정할 수 있었다. 따라서 리튬 이온의 운동 속도가 충전전 속도와 상관관계가 있음을 밝혔다.

2.4 In Situ 분석

배터리나 연료전지와 같이 전기 화학 반응이 일어나는 시스템을 분해하지 않고 작동하는 상태에서 소재의 특성 분석을 수행하고 전기 화학 반응을 추적할 수 있다면 반응 속도론적 데이터(kinetic data)도 좀 더 정확히 구할 수 있을 뿐 아니라, 분석을 위해서 시료를 채취하는 과정에서 발생할 수 있는 시료 변질 및 부수적인 반응을 방지할 수 있기 때문에 *in situ* 분석 기술 개발을 위해 많은 연구자들이 노력해 왔다. 하지만 많은 경우 *in situ* 분석은 최적 측정 조건에서 분석장비를 사용하기 힘들게 하기 때문에 신호 감도나 스펙트럼 분해능 등이 떨어지는 점을 감수해야 했다. 핵 자기 공명 기법을 사용한 *in situ* 분석 기술 개발도 예외는 아니다. 리튬 배터리의 *in situ* 핵 자기 공명 분석을 위하여 금속 대신 플라스틱 외장 소재를 사용한 리튬 배터리를 만들어 연구하였고,¹⁰ toroid cavity detector형 핵자기 공명 탐침 내부에 배터리를 만들어 넣어 연구하기도 하였으며,¹¹ 최근 들어 자기 공명 영상 기법을 적용하기도 하였다.¹² 반 전지(half-cell)에 있는 연료 전지 촉매 표면에 흡착된 화합물들을 탄소(¹³C) 핵 자기 공명 기법으로 *in situ* 상태에서 관찰하여 걸어진 전압과 관

찰된 화학적 이동 값의 변화를 관찰하여 전자 분포와 전압과의 관계를 규명하기도 하고, 촉매 표면에서의 흡착물의 확산 속도에 대한 정보를 구하기도 하였다.¹³ 반 전지를 사용하는 경우는 연료 전지 자체를 *in situ* 상태에서 관찰하는 경우보다 촉매와 촉매 표면에 있는 화합물들에 대한 정보를 구하기에는 더 좋으나, 실제 연료 전지와는 다른 구성 시스템을 갖고 있어 연료 전지내의 각 경계면의 영향과 물질의 이동에 대한 정보를 제대로 관찰할 수 없는 단점이 있다.

본 연구실에서는 그림 6의 사진에서와 같이 연료 전지를 *in situ* 상태에서 관찰할 수 있는 toroid cavity detector형 핵자기 공명 탐침(probe)을¹⁴ 개발하였다. 이 탐침은 연료 전지 뿐 아니라 막을 중심으로 화합물들의 분리나 화학 반응이 일어나는 분리막에 대한 연구에도 활용이 가능하고, 그림 7에서와 같이 각 화합물의 공간 분포도를 구하는데도 사용할 수 있다. 이 탐침을 사용하여 직접 알코올 연료 전지의 반응 기작에 대한 연구를 수행할 수 있으며, 직접 메탄올 연료 전지의 Faradaic 메탄올 산화 반응 뿐 아니라 non-Faradaic 메탄올

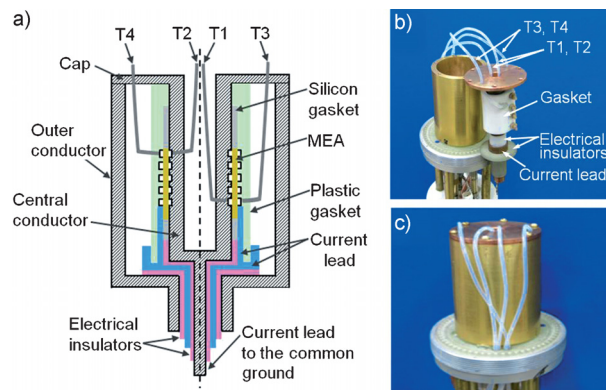


그림 6. The toroid cavity detector probe used in reference 15. (a) Sliced view, (b) Photograph of the probe before complete assembly; (c) after the probe was assembled by inserting the central conductor wrapped in a membrane-electrode assembly into the outer conductor. T1 and T2 denote fuel inlet and exhaust outlet tubes, respectively, T3 and T4 denote oxygen inlet and exhaust tubes, respectively (Figure 1 of reference 15 by permission of John Wiley & Sons Inc.).

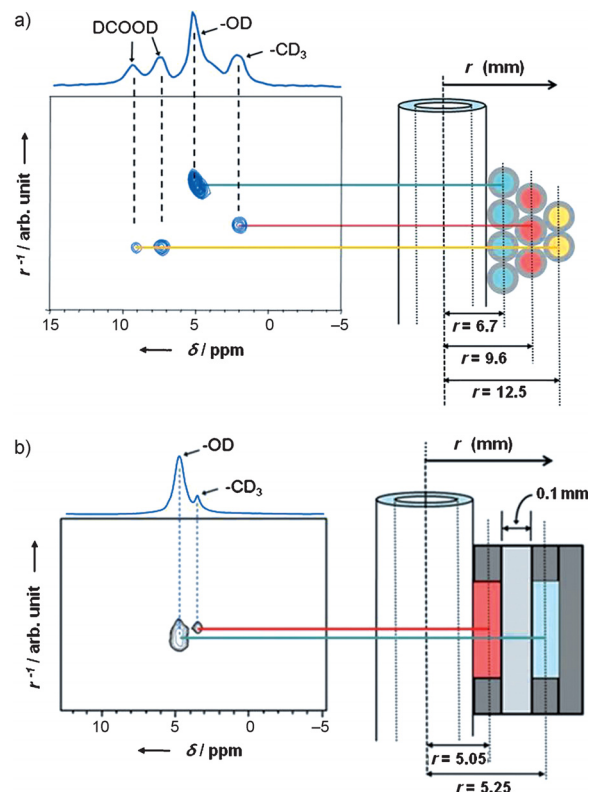


그림 7. Spatially resolved two-dimensional ²H NMR spectra obtained with the toroid cavity detector probe from the phantoms consisting of a) Teflon tubes filled with neat D₂O, neat CD₃OH, and DCOOD solution in D₂O at different radial distances from the central conductor, and b) 0.1 mm thin layers of neat D₂O and CD₃OH. The diagram on the right of (a) depicts the central conductor wrapped in Teflon tubes filled with three different samples; that in (b) shows the central conductor wrapped in thin layers of two different samples (Figure 3 of reference 15 by permission of John Wiley & Sons Inc.).

산화 반응에서도 PtRu/C 촉매는 Pt/C 촉매에 비하여 상대적으로 메탄을 분자당 산화율이 높다는 것을 관찰하였다.¹⁵

in situ 기법을 활용 할 수 있기 전에 그림 8에서 보여 준 것처럼 특수한 연료 전지를 준비해 운영하다가 연료 전지의 고분자 전해질 막을 채취하여 고체 핵 자기 공명 실험을 수행하여 간접적으로만 검증되어 왔던 메탄을 투과 현상에 대한 직접적인 실험 증거를 제시할 수 있었다.¹⁶ 동시에 촉매 반응을 통해 생성되는 메탄올의 다양한 반응 중간체들을 직접 관찰하여 규명 할 뿐 아니라 정량 할 수 있다는 것을 증명 하였다.¹⁶ 이러한 분석 기법은 새로운 촉매 및 고분자 전해질 막 개발에 크게 기여 할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 직접 메탄을 연료 전지 뿐 아니라 수소 연료 전지, 직접 에탄올 연료 전지 등 다양한 연료 전지에 확대 적용할 수 있는 기법이다. 그러나 한 번의 실험을 위해 연료 전지를 해체하고 고분자 전해질을 채취해야 하기 때문에 같은 연료 전지를 여러 번

사용할 수 없는 단점이 있다. 따라서 직접 에탄올 연료 전지에 적용하여 발표 한 것과 같이 연료극의 배출액을 채취하여 액체 핵 자기 공명 스펙트럼들을 구하면 연료 전지를 해체할 필요 없이 여러 가지 연료 전지 작동 조건에서 직접 알코올 연료 전지의 전기 화학 반응 기작(electrochemical reaction mechanism)에 대한 연구를 더 경제적이고 효과적으로 할 수 있다.¹⁷ 이러한 방법을 사용하여 연료 전지 성능과 반응 생성물의 상관 관계를 구하여 반응 기작에 관한 연구를 한 결과, Pt촉매에 추가된 Ru, Sn이 상대적으로 acetic acid를 많이 생산시켜 전기 생산량을 증가시키는 역할을 한다는 것을 알게 되었다.¹⁸ 이러한 배출액을 사용한 전기 화학 반응 기작 연구 방법은 on-line 핵 자기 공명 기법으로 발전시킬 수도 있다.

3. 결론

본 글에서는 핵 자기 공명 기법을 사용하여 배터리와 연료 전지 소재의 기능과 관련된 특성을 분석한 결과와 전기 화학 반응 추적에 한 결과를 본 실험실에서 수행한 연구 결과 중심으로 소개하였다. 할당된 지면의 한계로 매우 다양한 기법과 연구 결과들을 다 소개할 수 없었던 아쉬움이 있으나, 최소한 핵 자기 공명 기법들을 사용하여 다양한 정보를 구할 수 있다는 점과 지금도 끊임없이 새로운 기법들이 개발되고 있다는 점을 알린다는데 의미를 두고자 한다. 본문에 언급된 연구 결과들과 관련된 자세한 내용은 각 부분에 인용된 원 논문들과 최근 출간된 관련 분야 리뷰 논문을¹⁹ 참조하기 바란다. 서론에서 언급한 것과 같이 핵 자기 공명 기법을 사용한 특성 분석은 여러 가지 장점을 갖고 있지만 감도가 다른 분석 기법에 비하여 떨어지기 때문에 이를 극복하고자 dynamic nuclear polarization 기법을 사용한 핵 자기 공명 스펙트럼을 구하는 기법을 포함하여 여러 가지 감도를 증가시키는 기법 개발을 하고 있다.¹⁹ 감도가 증가하게 되면 자연히 *in situ*에 더하여 실시간(real time) 분석이 가능하게 되며, 그 결과 반응 속도론적 정보(kinetic information)를 구하기 쉽게 된다.

참고문헌

1. M. Winter and R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, **104**, 4245 (2004).
2. K. A. Mauritz and R. B. Moore, *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004).
3. J. H. Strange, M. Rahman, and E. G. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3589 (1993); E. W. Hansen, G. Fonnum, and E. Weng, *J. Phys. Chem B.*, **109**, 24295 (2005); S. von Kraemer, A. I. Sagidullin, G. Lindbergh, I. Furo, E. Persson, and P. Jannasch, *Fuel Cells.*, **8**, 262 (2008); J. D. Jeon and S. Y. Kwak, *J. Phys. Chem. B.*, **111**, 9437 (2007).
4. S. Y. Jeong and O. H. Han, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **30**, 1559 (2009).

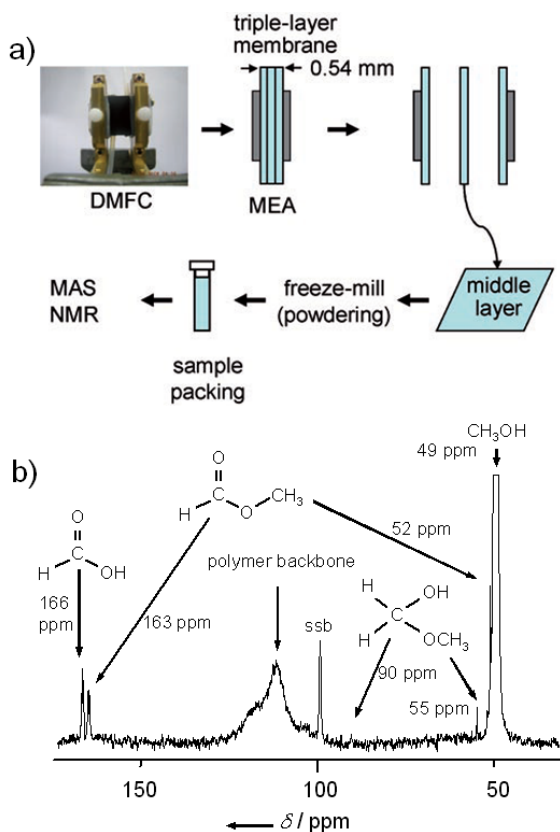


그림 8. (a) Schematic diagram of the sampling procedure for the solid-state magic angle spinning (MAS) NMR study of the membrane-electrode-assembly with a triple-layer polymer electrolyte membrane (PEM) operated in a direct methanol fuel cell (DMFC). (b) The ^{13}C MAS NMR spectrum of the PEM layer extracted from the MEA with a triple-layer PEM in a DMFC in operation with $2\text{ M }^{13}\text{CH}_3\text{OH}$. Species are assigned to the peaks on the spectrum. Only the bottom 10% of the methanol peak (49 ppm) is shown for the appropriate display of all peaks. The sample in a 4 mm rotor was spun at 5 kHz and the spinning sideband (ssb) is marked on the spectrum (Adapted from figures 1 and 3 of reference 16 by permission of John Wiley & Sons Inc.).

5. N. J. Bunce, S. J. Sondheimer, and C. A. Fyfe, *Macromolecules*, **19**, 333 (1986); S. Tsushima, K. Teranishi, and S. Hirai, *Energy*, **30**, 235 (2005); A. Y. Nosaka and Y. Nosaka, *Electrochem. Soc. Trans.*, **25**, 839 (2009); J. Kawamura, K. Hattori, T. Hongo, R. Asayama, N. Kuwata, T. Hattori, and J. Mizusaki, *Solid State Ionics*, **176**, 2451 (2005).
6. S. M. Lee and O. H. Han, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **34**, 510 (2013).
7. Y. K. Paik, S. A. Chae, O. H. Han, S. Y. Hwang, and H. Y. Ha, *Polymer*, **50**, 2664 (2009).
8. K. S. Han, S. S. Kim, K. H. Kang, B. J. Mean, H. H. Choi, O. H. Han, and M. H. Lee, *Electrochem. Commun.*, **11**, 466 (2009).
9. J. H. Ku, J. H. Ryu, S. H. Kim, O. H. Han, and S. M. Oh, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 3658 (2012).
10. M. Letellier, F. Chevallier, C. Clinard, E. Frackowiak, J. N. Rouzaud, F. Beguin, M. Morcrette, and J. M. Tarascon, *J. Chem. Phys.*, **118**, 6038 (2003); B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznec, J. M. Tarascon, and C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9239 (2009).
11. R. E. Gerald II, R. J. Klingler, G. Sandi, C. S. Johnson, L. G. Scanlon, and J. W. Rathke, *J. Power Sourc.*, **89**, 237 (2000); R. E. Gerald II, J. Sanchez, C. S. Johnson, R. J. Klingler, and J. W. Rathke, *J. Phys.: Condens. Mat.*, **13**, 8269 (2001); J. W. Rathke, R. J. Klingler, R. E. Gerald II, K. W. Kramarz, and K. Woelk, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **30**, 209 (1997).
12. S. Chandrashekar, N. M. Trease, H. J. Chang, L. S. Du, C. P. Grey, and A. Jerschow, *Nat. Mater.*, **11**, 311 (2012).
13. J. Wu, J. B. Day, K. Franaszczuk, B. Montez, E. Oldfield, A. Wieckowski, P. A. Vuissoz, and J. P. Ansermet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 1017 (1997); B. M. Rush, J. A. Reimer, and E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A137 (2001); Y. Y. Tong, E. Oldfield, and A. Wieckowski, *Anal. Chem.*, **70**, 518A (1998).
14. O. H. Han and K. S. Han, U.S. Patent 7339378 (2008); O. H. Han and K. S. Han, Jpn. Patent 4203099 (2008); O. H. Han and K. S. Han, D.E. Patent 102007011598 (2011); O. H. Han and K. S. Han, Kor. Patent 10-0695225 (2007).
15. O. H. Han, K. S. Han, C. W. Shin, J. H. Lee, S. S. Kim, M. S. Um, H. I. Joh, S. K. Kim, and H. Y. Ha, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3842 (2012).
16. Y. K. Paik, S. S. Kim, and O. H. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 94 (2008).
17. Y. K. Paik, S. S. Kim, and O. H. Han, *Electrochem. Commun.*, **11**, 302 (2009).
18. I. Kim, O. H. Han, S. A. Chae, Y. K. Paik, S. H. Kwon, K. S. Lee, Y. E. Sung, and H. S. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 2270 (2011).
19. O. H. Han, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **72**, 1 (2013).