

이온교환반응에 의한 양성자 고체 전해질 $\text{NH}_4^+ \text{-} \beta''\text{-alumina}$ 의 제조

이준희 · 한춘수 · 이성태 · 이기문 · 이대한 · 임성기[†]

건국대학교 신소재공학과
(2011년 2월 9일 접수, 2011년 3월 17일 채택)

Preparation of $\text{NH}_4^+ \text{-} \beta''\text{-alumina}$ as a Protonic Solid Electrolyte by Ion Exchange Reaction

Jun-Hee Lee, Choon-Soo Han, Sung-Tae Lee, Ki-Moon Lee, Dae-Han Lee, and Sung-Ki Lim[†]

Department of Materials Chemistry and Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

(Received February 9, 2011; Accepted March 17, 2011)

$\text{K}^+ \text{-} \beta''\text{-alumina}$ pellet를 이온교환 매체인 ammonium nitrate 수용액과 용융염으로 각각 이온교환하여, 고온형 PEMFC 전해질로 기대되는 무기소재인 $\text{NH}_4^+ \text{-} \beta''\text{-alumina}$ 를 제조하였다. 고압반응기의 실험조건으로 온도는 130, 150, 170, 200 °C에서, 시간은 2 h 간격으로 2 h에서 8 h까지 수열반응을 실시하였으며 이 때의 수용액의 농도는 5 M과 10 M을 사용하였다. 또한 200 °C의 가열기 위에서 ammonium nitrate를 완전히 녹여 용융염 상태의 ammonium nitrate를 이용하여 2 h 간격으로 2 h에서 8 h까지 이온교환을 실시하였다. 이온교환반응의 반복횟수에 따른 영향을 알아보기 위하여 재이온교환반응을 3차까지 반복해서 실험하였다. 이후 이온교환 된 $\text{NH}_4^+ \text{-} \beta''\text{-alumina}$ 구조체의 상 안정성, 이온교환율을 각각 X선 회절기(Rigaku Rint 2000, Japan)와 ICP-AES (Spectro, Modular EOP)를 사용하여 분석하였다.

$\text{NH}_4^+ \text{-} \beta''\text{-alumina}$ which is expected to an inorganic solid electrolyte of high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) was prepared by ion-exchange reaction of $\text{K}^+ \text{-} \beta''\text{-alumina}$ pellet with NH_4NO_3 aqueous solution and molten NH_4NO_3 salts as an ion-exchange medium in the autoclave and the heating mentle reaction. In the autoclave reaction, the concentrations of NH_4NO_3 solution was chosen at 5 and 10 M. Each ion-exchange reaction was carried out at 130, 150, 170, and 200 °C for 2, 4, 6 and 8 h. In the heating mentle reaction, ion-exchange was performed at 200 °C for 2, 4, 6 and 8 h with molten NH_4NO_3 salts. In order to determine the effect of reaction times, each ion-exchange reaction was repeated 3 times. The phase stability and the ion-exchange rate of $\text{NH}_4^+ \text{-} \beta''\text{-alumina}$ were analyzed by XRD and ICP.

Keywords: beta alumina, solid electrolyte, ion-exchange, phase stability, PEMFC

1. 서 론

최근의 연료전지 기술은 perfluorosulfonic acid (PFSA) 고분자마(예 : Nafion)을 전해질로 사용하는 PEMFC가 큰 기술적 발전을 이루고 있다. 그러나 현재 실용화되고 있는 PEMFC는 고온에서 취약한 Nafion막을 사용하기 때문에 여러 주요한 문제점을 지니고 있다. 막(membrane)을 통과하는 이온 전도도는 곧 막의 수화(hydration)정도에 비례하는데 80 °C의 작동온도에서 cell 내부의 수분은 물과 수증기 두 개의 상으로 존재하게 되어 두 상간의 균형이 이루어지지 않을 경우 작은 수분 함량의 변화에도 막의 부풀림(swelling) 혹은 수축(shrinkage) 현상이 발생하여 막과 촉매의 탈착 및 심할 경우 막의 파괴까지 야기 시킬 수 있다. 때문에 시스템의 수분(습도) 및 온도조절이 매우 정교하게 관리되어져야만 한다. 또한, 저온에서 작동하는 PEMFC는 미량의 CO에 의하여도 anode의 Pt 촉매가 피독(poison)되어 진다. 이 문제를 개

선하기 위하여 촉매로서 Pt-Mo이나 Pt-Ru 등의 합금을 사용하여 CO의 허용치를 증가시켰으나 큰 효과를 얻지 못했다. Pt 촉매 위에 CO가 흡착되는 과정에서 자유에너지의 변화는 양(+)으로 온도에 의존한다. 따라서 CO의 허용치는 온도와 함께 증가한다[1]. 때문에 이와 같은 문제점들은 PEMFC의 작동온도를 100 °C 이상으로 올림으로서 크게 개선할 수 있다. Anode의 Pt 촉매의 피독을 방지하기 위한 CO의 허용치는 80 °C에서 20 ppm, 130 °C에서 1000 ppm 그리고 200 °C에서 30000 ppm으로 급격히 증가된다[2]. 이와 같이 고온에서 높은 CO의 허용은 연료의 개질(reforming)과정을 크게 간소화 시킬 수 있다. 또한 다른 문제인 수분(습도) 및 온도관리의 경우, 작동온도의 상승과 함께 물의 끓는점 위에서 cell 내부는 단일상인 수증기로만 존재하게 되어 시스템의 조절 및 관리를 단순화 시킬 수 있다.

그 외에도 PEMFC의 작동온도 상승은 다른 여러 장점을 가져다 준다. 즉, 반응속도를 빠르게 하여 귀금속 촉매의 사용을 줄일 수 있으며 양성자의 이동 속도를 증가시켜 membrane의 저항을 낮춘다. 또한 열에너지의 회수를 통한 연료전지의 전체 효율 상승을 기대할 수

† 교신저자 (e-mail: sklim@konkuk.ac.kr)

있다. 위와 같이 PEMFC의 작동온도를 200 °C 가까이 상승시켜 고온형 cell을 구성할 경우, 연료전지 효율의 상승, 무게의 감소, 부피(크기)의 감소, 구성의 단순화, 작동의 간편화, 구성 및 작동 가격 감소등을 기대할 수 있어 이 분야에 많은 관심과 연구가 진행되고 있다.

지금까지 고온형(> 100 °C) 양성자전도성 막의 합성 및 제조는 크게 세 그룹으로 분류되어 진다. 즉, 1) 변형된 PFSA 막의 합성, 2) PFSA와 무기물로부터 복합막의 제조, 3) 산-염기 촉물 막의 합성 등이 그 내용이다.

주요 관련 연구 동향을 살펴보면, silane이 첨가된 polyethylene oxide (PEO) 전구체를 축합-가수분해를 통하여 졸-겔 법으로 PEO에 SiO₂가 첨가된 복합막이 개발되었다. 이는 160 °C에서 이온 전도도가 1×10^{-4} S/cm 정도이고, membrane 내부에 나노크기의 무기 SiO₂가 분포되어 열적 안정성이 매우 높다. 그러나 아직 고온의 PEMFC에 적용하기에는 이온 전도도가 낮은 단점이 있다[3]. 한편, H₃PW₁₂O₄₀ · nH₂O (PWA)가 흡수된 silica와 poly-bi-benzimidazole (PBI)를 혼합한 복합막도 제조되었다. 끓는 물에서 화학적으로 안정하며, 공기 중에서는 400 °C까지 안정함을 보였다. 60 wt%의 PWA/SiO₂를 포함한 PBI 막은 100 °C, 100% 상대습도에서 0.3 S/cm의 전도도를 보였고, 90~150 °C, 100% 상대습도에서는 0.15 S/cm의 전도도를 보였다[4].

그리고 전도성이 있는 고분자와 무기계 복합막으로 poly(benzylsulfonic acid) siloxane이 개발되었다[5]. 이 막은 25 °C에서 1.6×10^{-2} S/cm를 보이고, 250 °C에도 안정하였으나, 기계적 강도가 낮은 단점이 있다.

Polysulfones (PSF)와 이온 전도성이 있는 phosphoantimonic acid와의 복합막도 개발되었다[6]. 비슷한 조건에서 Nafion 117에 필적하는 성질을 보이나, 80 °C에서 PEMFC의 Nafion의 80% 정도에 미쳤고, 수명 안정성의 문제점도 암고 있다.

Polyvinylidene fluoride (PVDF), sulfonated polystyrene-co-divinylbenzene (PS-co-DVB)와 antimonic acid[7], 또는 sulfonated polystyrene과 phosphato-antimonic acid와의[8] 복합막들은 Nafion에 버금가는 전도도를 보이긴 하지만, 탈수되었을 때 전도도가 떨어지는 것이 여전히 문제점으로 남아 있다.

초이온전도체인 NH₄⁺-beta-alumina는 양성자 전도체로서 단결정의 이온 전도도가 227 °C에서 3×10^{-2} S/cm, 150 °C에서 1.0×10^{-2} S/cm, 100 °C에서 5.3×10^{-3} S/cm에 달한다[9]. 이는 beta-aluminas는 결정구조상 독특한 특성에 기인하는데, Al³⁺이온과 O²⁻이온이 단단한 spinel block을 형성하고 있고 그 사이로 충분한 공간을 갖는 전도면이 존재하여 전하운반자인 양이온들이 전도면상에 놓여진다. beta-aluminas의 전하운반자인 알칼리 이온은 타 이온들과 치환이 가능하여 다양한 전기적 특성과 기능의 세라믹 전해질로의 전환이 가능하다[10].

따라서 본 연구에서는 타 이온들과 이온교환반응에 의한 치환이 가능하여 다양한 전기적 특성과 기능의 세라믹 전해질로 전환이 가능한 K⁺-β"-alumina로 pellet을 제조한 후 이를 이온교환 매체인 ammonium nitrate로 이온교환하여, 고온형 PEMFC 전해질로 기대되는 무기소재인 NH₄⁺-β"-alumina를 제작하였다. 이 때 가장 높은 이온 교환율을 알아볼 수 있도록 온도, 시간, 농도, 횟수를 각각 다르게 실험하였다. 이 후 이온교환 된 NH₄⁺-β"-alumina 구조체의 이온교환율, 상 안정성의 분석을 수행하였다.

2. 실험

K⁺-β"-alumina는 K₂O · Li₂O · Al₂O₃ 삼성분계로부터 고온반응법을 통하여 순수한 K⁺-β"-alumina를 1200 °C에서 하소하여 합성하였

다[11]. Alumina의 원료 물질로는 γ-alumina (99.9%, Kojundo Chemical Lab. Co., Ltd.)를 사용하였고, K₂O의 원료 물질로는 K₂CO₃ (99.5%, Duksan Pure Chemical Co., Ltd, Korea)를 사용하였다. 또한 안정화제로 쓰인 Li₂O의 원료 물질로는 Li₂CO₃ (99+, Aldrich Chemical Company, Inc., USA)를 사용하였다. 그리고 NH₄⁺-β"-alumina를 제조하기 위한 이온교환매체는 ammonium nitrate (98.5%, Duksan Pure Chemical Co., Ltd, Korea)를 사용하였다.

K⁺-β"-alumina의 합성은 [K₂O] : [Al₂O₃] = 1 : 5의 몰 비로 하였으며 안정화제로 Li₂O를 0.2 wt%를 첨가하였다. 혼합된 분말은 균일한 크기로 분쇄하기 위해서 직경 25, 20, 5 mm인 alumina ball을 용량이 2 L인 jar에 넣은 후 5 h 동안 ball milling을 실시하였다. Ball milling 시 회전속도는 70 rpm으로 유지하였으며, ball milling 후 용매로 사용한 methanol을 제거하기 위해 100 °C convection oven에서 24 h 동안 건조하였다. 건조된 혼합분말은 고상합성을 위하여 MgO 도가니를 고온 전기로에 넣고 혼합물의 반응을 위하여 800 °C에서 2 h 동안 유지하였으며, 이후 1200 °C에서 2 h 동안 하소하여 상을 합성하였다. 합성된 K⁺-β"-alumina은 미세분말로 만들기 위해 2차 분쇄를 실시하였다. 2차 분쇄는 1 mm인 zirconia ball을 용량이 0.5 L인 용기에 넣은 후 attrition milling을 실시하였다. attrition milling 시 회전 속도는 330 rpm을 유지하였으며 2 h 동안 실시하였다. attrition milling 후 100 °C convection oven에서 24 h 동안 건조하였다. 건조된 분말은 응집체를 제거하기 위해 유발과 유봉을 사용하여 고르게 분쇄하였다.

분쇄과정을 거친 분말들의 미세구조를 분석하기 위하여 SEM (JEOL JSM-6308, Japan)을 사용하여 관찰하였으며, 입도 분포 측정은 Particle size analyzer (Brookhaven Instruments Co.)를 이용하여 측정하였다. 상 분석은 XRD (X-ray Diffraction Rigaku Rint 2000, Japan)를 이용하였다.

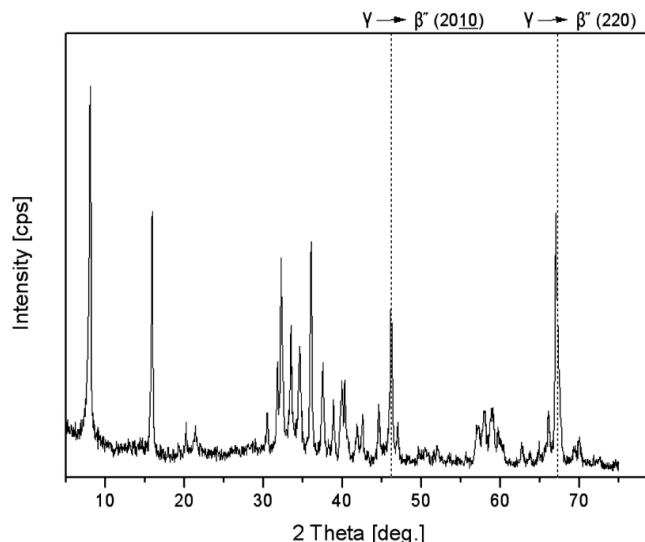
초미세 분쇄 후 건조된 나노 크기의 K⁺-beta-alumina 분말들은 유발봉으로 응집체를 충분히 제거 후, 분말을 0.2 g으로 평평하여 내경 14.2 mm의 원반형 경화강몰드를 이용하여 약 3000 psi의 압력으로 3 분 동안 일축기압성형(uniaxial press)하였다. 성형된 시편은 지름과 높이가 각각 약 14.2와 0.791 mm정도 크기의 pellet 형태의 시편으로 성형하였다.

시편 제작 시 몰드와 시편의 마찰을 최대한 줄이기 위해 윤활제인 olive oil을 몰드 내부에 충분히 발라주었으며, 몰드 벽면에 묻은 소량의 분말들은 완전히 제거한 후 성형하였다.

성형한 K⁺-β"-alumina는 적절한 강도를 가질 수 있도록 소결온도 1400 °C에서 2 h 동안 소결하였다. 또한, K⁺-β"-alumina의 고온에서의 상전이 특성과 K₂O의 중기압을 고려하여 각 시편들은 동일 조성의 분말을 분위기 분말로 사용하여 알루미나 도가니에 같이 충진하여 밀폐시킨 후 고온전기로에서 소결하였다. 소결 프로그램은 기기의 안정성을 고려하여 각 온도 구간별로 다른 승온 속도를 사용하였다.

K⁺-β"-alumina 소결체는 NH₄⁺-β"-alumina으로 이온교환하기 위해 ammonium nitrate를 이온교환 매체로 사용하였다. 이온교환 과정에서 온도, 시간, 농도를 각각 다르게 하여 상 안정성과 이온교환 정도를 분석하였다.

고압반응기의 실험조건으로 온도는 130, 150, 170, 200 °C에서, 시간은 2 h 간격으로 2 h에서 8 h까지 수열반응을 실시하였으며 이 때 수용액의 농도는 5와 10 M을 사용하였다. 또한 200 °C의 가열기에서 ammonium nitrate salt를 완전히 녹여 용융염 상태의 ammonium nitrate를 이용하여 2 h 간격으로 2 h에서 8 h까지 이온교환을 실시하였다. 이온교환반응의 반복횟수에 따른 영향을 알아보기 위해 재이온

Figure 1. XRD-pattern of $\text{K}^+ - \beta''\text{-alumina}$ precursor.

교환반응을 3차까지 반복해서 실험하였다.

이온교환을 마친 소결체는 초순수로 세척하였으며 24 h 동안 초순수에 담가두었다. 세척을 마친 소결체는 convection oven에서 24 h 동안 건조하였다.

$\text{K}^+ - \beta''\text{-alumina}$ 소결체를 이온교환 매체 ammonium nitrate로 이온교환하고 그 전후의 상변화를 알아보기 위해 X선 회절기(Rigaku Rint 2000, Japan)를 이용하여 X선 회절분석을 실시하였다. 이온교환율은 ICP-AES (Spectro, Modular EOP)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에 $[\text{K}_2\text{O}] : [\text{Al}_2\text{O}_3] = 1 : 5$ 의 몰 비로 1200 °C에서 소결한 $\text{K}^+ - \beta''\text{-alumina}$ 분말의 상 분석 결과를 나타내었으며, γ -alumina상의 피크가 $\text{K}^+ - \beta''\text{-alumina}$ 상(2 0 10, 2 2 0)으로 직접 전이되는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 원료 물질의 결정구조 기인한다. γ -alumina는 결정구조 중 산소층이 cubic close-packed (ccp) 구조를 가지고 있어서 $\beta''\text{-alumina}$ 의 spinel block을 형성하는 산소 층인 rhombohedral 구조와 유사하다. 그러므로 γ -alumina를 원료로 사용하면 구조적으로 $\beta''\text{-alumina}$ 형성에 유리하여 직접적으로 순수한 $\text{K}^+ - \beta''\text{-alumina}$ 상을 합성할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

합성된 $\text{K}^+ - \beta''\text{-alumina}$ 는 2차적으로 attrition-milling 과정에 의하여 분쇄하였다. 1차 분쇄 및 2차 분쇄를 끝낸 $\text{K}^+ - \beta''\text{-alumina}$ 의 미세구조와 입도분포를 각각 Figures 2와 3에 나타내었다. 1차 분쇄가 끝난 건조 후 분말은 평균입도가 약 1.0~2.0 μm 이며 2차 분쇄가 끝난 분말은 약 0.3~0.5 μm 이었다.

Figure 4는 100과 200 °C에서 10 M ammonium nitrate 수용액을 사용하여 각각의 시간, 재이온교환 횟수에 따른 시편들의 이온교환율을 나타내었다.

100 °C에서 200 °C까지 온도가 증가하면서 이온교환율이 증가하는 경향을 보였다. 또한 재이온교환 과정을 거친 시편들의 증가폭이 더 옥 커졌으며, 이와 같은 경향은 모든 온도 조건에서도 확인할 수 있었다. 특히 200 °C에서 3회 재이온교환 과정을 거친 시편은 이온교환율이 약 99%에 달하였다.

Figure 5는 이온교환 매개체의 농도에 따른 영향을 알아보기 위해

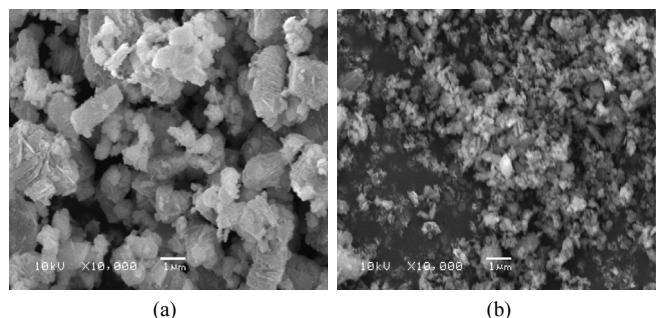


Figure 2. SEM images of (a) ball-milled powder and (b) attrition milled powder.

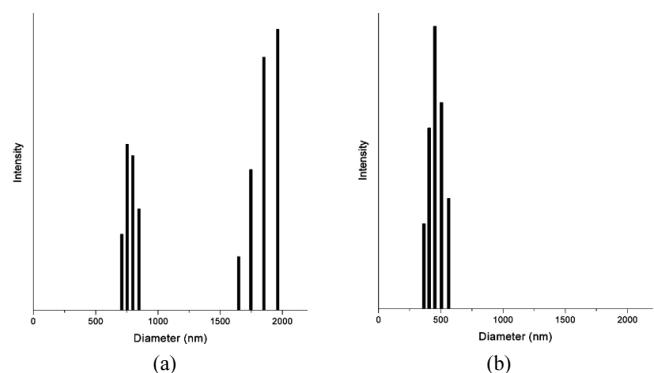


Figure 3. The size distribution of (a) ball-milled powder and (b) attrition-milled powder.

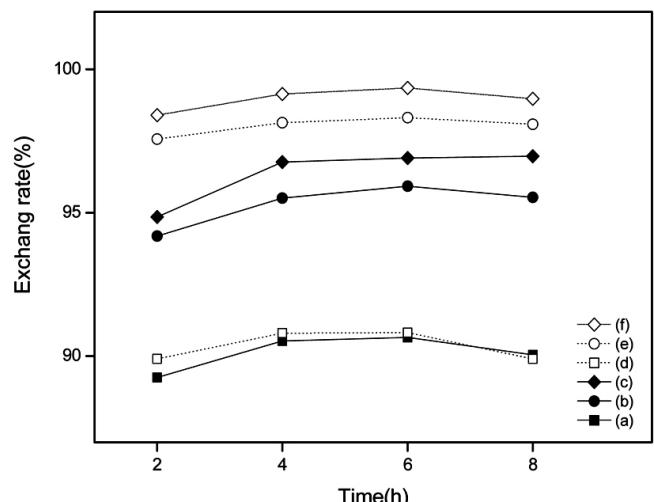


Figure 4. Ion exchange rate according to the number of reaction times and temperature at 10 M (a) 1 time, (b) 2 times, (c) 3 times at 100 °C, and (d) 1 time, (e) 2 times, (f) 3 times at 200 °C.

170 °C에서 5 M ammonium nitrate 수용액과 10 M ammonium nitrate 수용액을 각각 사용하여, 시간과 재이온교환 횟수에 따른 시편들의 이온교환율을 나타내었다.

5 M ammonium nitrate 수용액을 이용한 시편의 이온교환율은 10 M ammonium nitrate 수용액을 이용한 경우보다 약 1% 정도 낮은 결과를 보였지만 매우 유사한 이온교환율을 확인할 수 있었다. 하지만 8 h 동안의 이온교환을 2회, 3회 반복해서 실시한 각각의 시편에서 bohemite

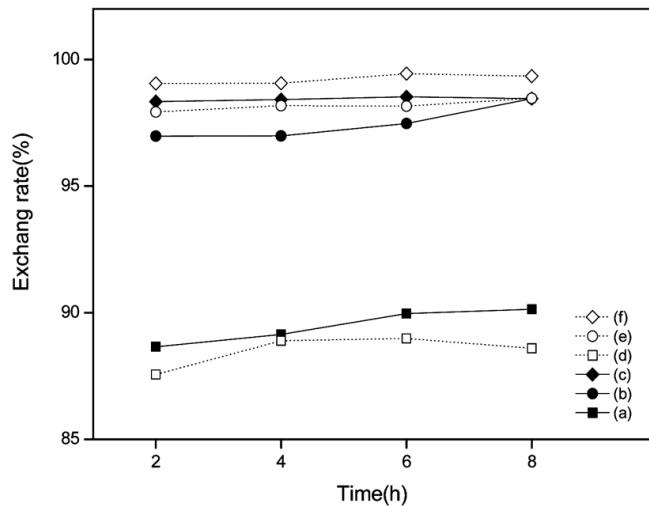


Figure 5. Ion exchange rate according to the number of reaction times and concentration at 170 °C (a) 1 time, (b) 2 times, (c) 3 times at 5 M and (d) 1 time, (e) 2 times, (f) 3 times at 10 M.

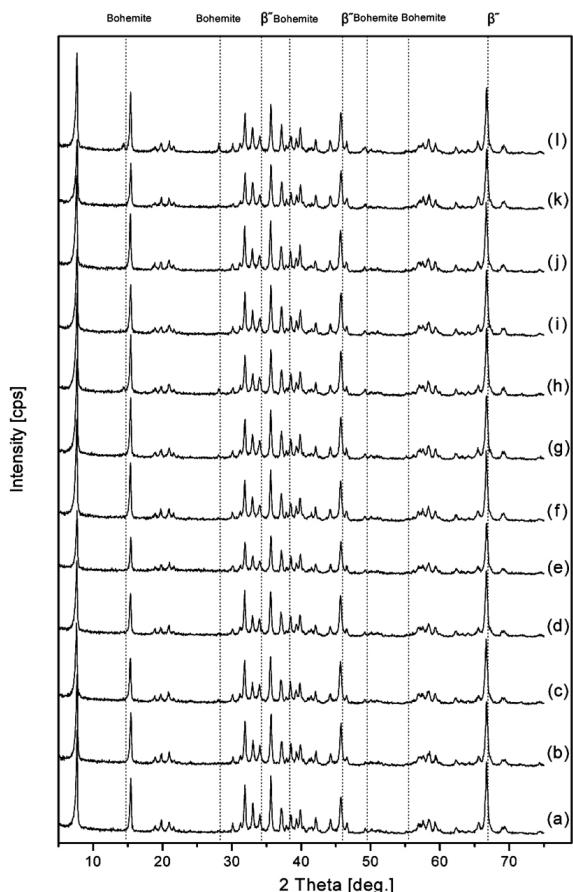


Figure 6. XRD pattern of ion-exchanged $\text{NH}_4^+ \cdot \beta''\text{-alumina}$ at 5 M ammonium nitrate and 170 °C according to the reaction time (a) 1 time, 2 h, (b) 1 time, 4 h, (c) 1 time, 6 h, (d) 1 time, 8 h, (e) 2 times, 2 h, (f) 2 times, 4 h, (g) 2 times, 6 h, (h) 2 times, 8 h, (i) 3 times, 2 h, (j) 3 times, 4 h, (k) 3 times, 6 h, and (l) 3 times, 8 h.

로의 상전이가 나타났고, 이때의 XRD pattern을 Figure 6에 나타내었다.

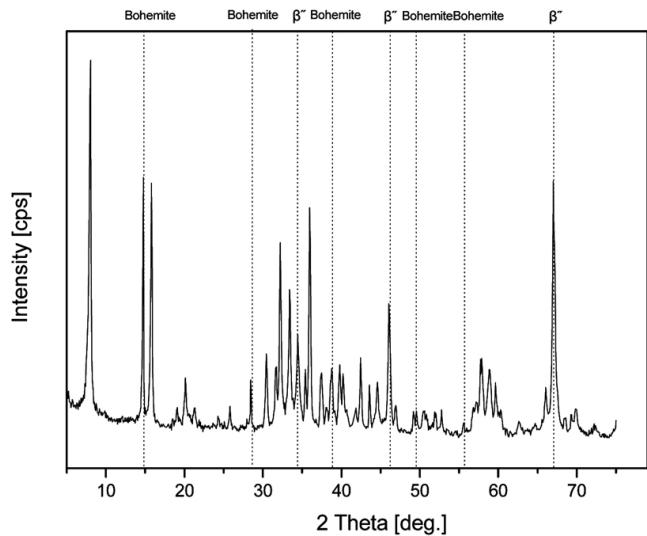


Figure 7. XRD pattern of $\text{K}^+ \cdot \beta''\text{-alumina}$ reacted with water for 4 h at 170 °C.

bohemite로의 상전이는 ammonium nitrate와의 반응뿐만 아니라 물과의 반응에 의해서도 형성된 것으로 볼 수 있으며, 그 영향력 또한 이온교환매체보다 큰 것으로 보인다. 이는 같은 조건에서 저농도의 수용액 상태의 ammonium nitrate를 이온 교환 매개체로 사용한 경우에서 bohemite상이 나타나는 것에서 알 수 있다. $\text{K}^+ \cdot \beta''\text{-alumina}$ 를 순수한 물과 150 °C에서 8 h 반응시켰을 때에 bohemite상이 형성되는 것이 이를 뒷받침 해주고 있으며, 그 결과를 Figure 7에 나타내었다.

이와 같은 bohemite상 전이는 200 °C에서 10 M ammonium nitrate를 사용한 경우에도 확인할 수 있었으며, 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 2 h 1회의 이온교환을 제외한 나머지 조건에서 bohemite가 형성되었으며, 이온교환 시간과 이온교환횟수가 증가할수록 bohemite로의 상전이가 이루어졌다. 이는 높은 온도에 의해 OH의 반응성이 높아졌기 때문이다.

용융 상태의 ammonium nitrate를 이용한 경우, 200 °C에서의 이온교환에도 불구하고 횟수에 상관없이 99% 내외의 높은 이온교환율을 보였으며, $\beta''\text{-alumina}$ 상 또한 유지하였다. 이와 같은 결과를 Figures 9와 10에 나타내었다.

4. 결 론

1400 °C에서 소결된 $\text{K}^+ \cdot \beta''\text{-alumina}$ 전구체를 100, 130, 150, 170, 200 °C의 온도 범위에서, 1) ammonium nitrate 수용액의 농도는 10 M과 5 M, 그리고 2) 용융 상태의 ammonium nitrate 사용하여, 각각 이온교환을 실시하였다. 이 때 이온 교환 시간은 2 h 간격으로 2 h에서 8 h까지, 횟수는 1회에서 3회까지 반복하였다. 그 결과 10 M ammonium nitrate에 의한 이온교환은 100 °C에서 150 °C까지 온도가 증가하면서 이온교환율 또한 증가하게 된다. 이후 170과 200 °C에의 이온교환율은 99% 정도의 이온교환율을 보였다. 그리고 이온교환 횟수가 증가할수록 이온교환율이 증가하였으며, 모든 온도 구간에서 1회와 2~3회 사이의 이온교환율 증가폭이 크게 나타났다. 하지만 200 °C에서는 2 h 1회의 이온교환을 제외한 나머지 조건에서 bohemite가 형성되었으며, 이온교환 시간이 증가할수록 교환횟수가 증가할수록 bohemite로의 상전이가 이루어졌다. 그와 달리 용융 상태의 ammonium

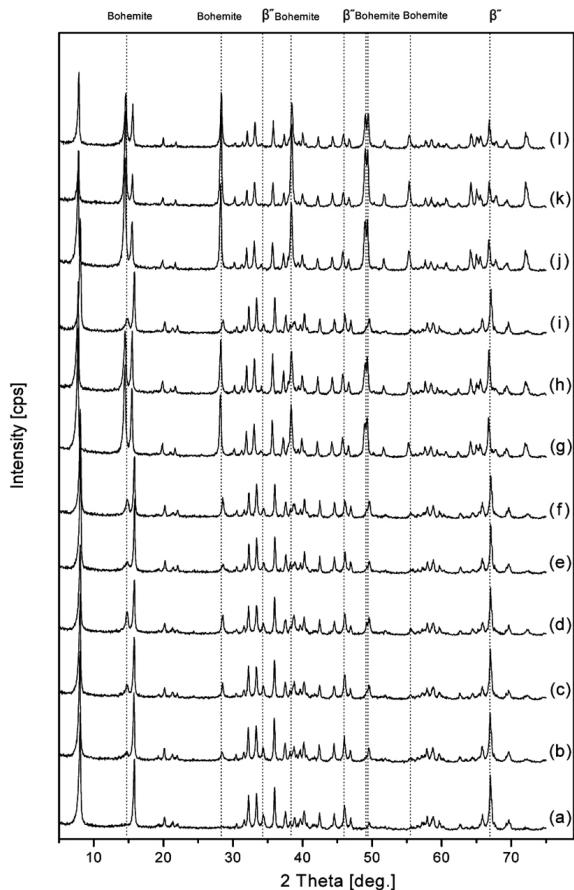


Figure 8. XRD pattern of ion-exchanged NH_4^+ - β'' -alumina at 10 M ammonium nitrate and 200 °C according to the reaction time (a) 1 time, 2 h, (b) 1 time, 4 h, (c) 1 time, 6 h, (d) 1 time, 8 h, (e) 2 times, 2 h, (f) 2 times, 4 h, (g) 2 times, 6 h, (h) 2 times, 8 h, (i) 3 times, 2 h, (j) 3 times, 4 h, (k) 3 times, 6 h, and (j) 3 times, 8 h.

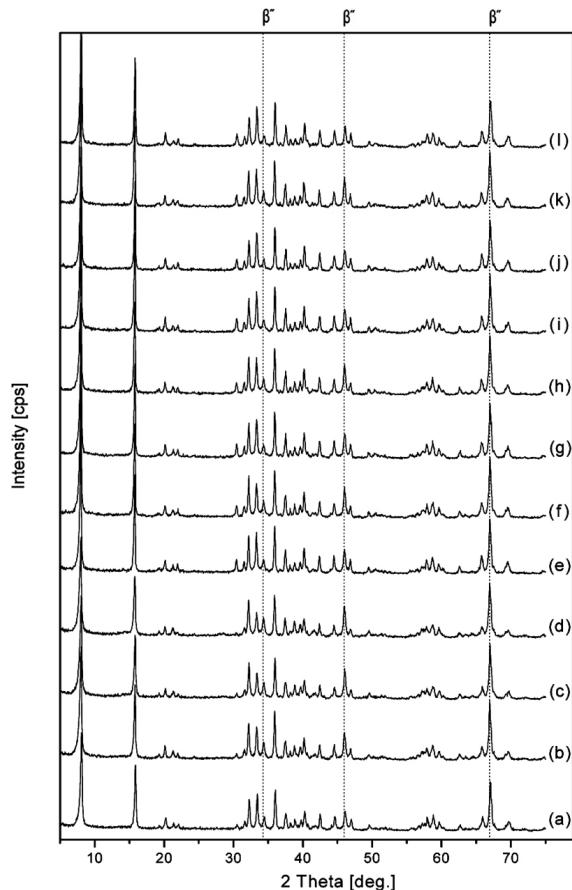


Figure 10. XRD pattern of ion-exchanged NH_4^+ - β'' -alumina at molten ammonium nitrate and 200 °C according to the reaction time (a) 1 time, 2 h, (b) 1 time, 4 h, (c) 1 time, 6 h, (d) 1 time, 8 h, (e) 2 times, 2 h, (f) 2 times, 4 h, (g) 2 times, 6 h, (h) 2 times, 8 h, (i) 3 times, 2 h, (j) 3 times, 4 h, (k) 3 times, 6 h, and (l) 3 times, 8 h.

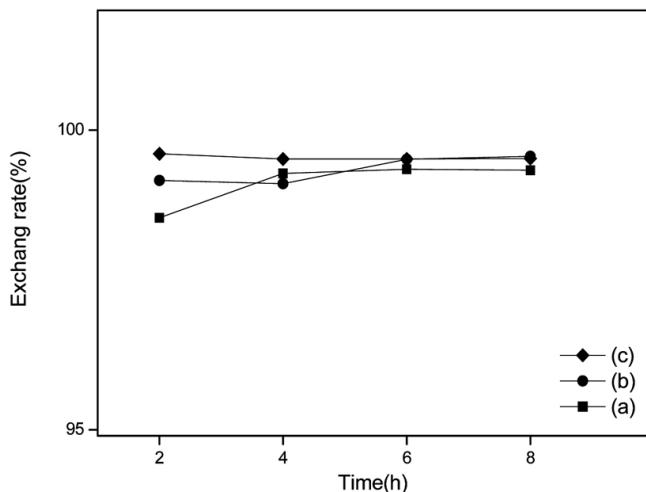


Figure 9. Figure 4. Ion exchange rate according to the number of reaction times at molten ammonium nitrate (a) 1 time, (b) 2 times, and (c) 3 times at 200 °C.

nitrate를 이용한 경우 200 °C에서의 이온교환에도 불구하고 횟수에 상관없이 99% 내외의 높은 이온교환율을 보였으며, β'' -alumina상 또

한 유지하였다.

농도에 따른 영향을 살펴보면 5 M ammonium nitrate를 이온교환 매체로 사용한 경우가 10 M ammonium nitrate를 이온교환 매체로 사용한 경우보다 1~2% 낮은 이온교환율을 보였으나 그 증가율은 유사한 형태를 보였다. 하지만 10 M ammonium nitrate와 다르게 8 h의 2 회, 3 회의 이온교환에서 bohemite로의 상전이가 소량 이루어졌다. 이는 5 M ammonium nitrate 용액이 10 M ammonium nitrate 용액보다 많은 OH⁻를 포함하고 있기 때문이다.

상안정성이 유지 되면서 가장 높은 이온교환율을 얻을 수 있는 조건은 200 °C에서 용융 상태의 ammonium nitrate를 이온교환매체로 사용하여 2 h 이상 이온 교환한 조건에서 나타났다.

본 연구를 통해 초이온 전도체, NH_4^+ - β'' -alumina의 우수한 상 안정성과 높은 이온교환율을 확인할 수 있었으며, 이와 같은 특성을 이용한 차세대 하이브리드 전해질 막 개발 등의 활용이 기대된다.

감 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2009-0071207).

참 고 문 헌

1. H. F. Oetjen, V. M. Schmidt, U. Stimming, and F. Trila, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3838 (1996).
2. O. Li, R. He, J. Gao, J. Q. Jensen, and N. J. Bjerrum, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1599 (2003).
3. I. Honma, Y. Takeda, and J. M. Bae, *Solid State Ionics*, **120**, 255 (1999).
4. P. Staiti, M. Minutori, and S. Hocevar, *J. Power Sources*, **90**, 231 (2000).
5. I. Gautier-Luneau, A. Denoyelle, J. Y. Sanchez, and C. Poinsignon, *Electrochim. Acta*, **37**, 1615 (1992).
6. B. Baradie, C. Poinsignon, J. Y. Sanchez, Y. Piffard, G. Vitter, N. Bestaoui, D. Foscallo, A. Denoyelle, D. Delabougline, and M. Vaujany, *J. Power Sources*, **74**, 8 (1998).
7. M. L. Lopez, V. Compan, J. Garrido, E. Riande, and J. L. Acosta, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, E372 (2001).
8. P. L. Antonucci, A. S. Ariso, P. Creti, F. Rammunni, and V. Antonucci, *Solid State Ionics*, **125**, 431 (1998).
9. G. C. Farrington and J. L. Briant, *Proc. Intern. Con. Lake Geneva, Wisconsin*, 395 (1979).
10. C. R. Peters, M. Bettman, J. W. Moore, and M. D. Glick, *Acta Crystallogr.*, **B27**, 1826 (1971).
11. A. P. de Kroon, G. W. Schaefer, and F. Aldinger, *Chem. Mater.*, **7**, 878 (1995).