

MoSiA를 이용한 수전해용 공유가교 SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria복합막의 제조 및 성능 연구

서 현¹ · 송유리¹ · 오연선¹ · 문상봉² · 정장훈^{1†}
¹명지대학교 화학과, ²(주)엘켄텍

Synthesis and Characterization of Covalently Cross-Linked SPEEK/Cs-substituted MoSiA/Ceria Composite Membranes with MoSiA for Water Electrolysis

HYUN SEO¹, YU-RI SONG¹, YUN-SUN OH¹, SANG-BONG MOON², JANG-HOON CHUNG^{1†}

¹Department of chemistry Myongji Univ. Yongin Campus, Nam-dong, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, Korea

²Elchem Tech Co., Ltd., World Merdiang 2 Cha, Gasan-dong, Geumchun-gu, Seoul, Korea

Abstract >> To improve the electrochemical and mechanical characteristics, engineering plastic of the sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) as polymer matrix was prepared in the sulfonation reaction of polyether ether ketone (PEEK). The SPEEK organic-inorganic blended composite membranes were prepared by sol-gel casting method. It was loaded with the highly dispersed ceria and cesium-substituted molybdosilicic acid (Cs-MoSiA) and 1,4-diiodobutane which was cross-linking agent contents of 10 μ L. Cs-MoSiA was added to increase proton conductivity. Ceria (CeO_2) was used as a free radical scavenger which degrade the membrane in polymer electrolyte membrane water elctrolysis (PEMWE). In conclusion, CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria 1% composite membrane showed high proton conductivity 0.2104 S/cm at 25°C which was better than Nafion 117 membrane.

Key words : PEMWE(고체 고분자 전해질막 수전해), SPEEK(술폰화 폴리에테르에테르케톤), Cs-MoSiA(Cs-substituted MoSiA), Ceria(Cerium(IV) oxide, 세리아), radical scavenger(라디칼 스캐빈저)

1. 서 론

세계 80% 이상의 에너지는 화석연료에서 공급된다. 화석연료의 부산물은 생태적, 환경적으로 심각한 영향을 끼치고 있다. 특히 화석연료의 연소로 발생되는 이산화탄소(CO_2)는 지구온난화를 야기하며 전 세

계 기후조건에 영향을 미친다. 그에 반해 수소는 환경 친화적이며 지속적으로 사용가능한 연료이다. 수소를 생산하고 사용하는데 발생하는 부산물은 열과 물 뿐이다¹⁾.

수소를 생산하는 방법 중 하나인 수전해 방식은 고순도의 수소를 얻을 수 있다²⁾. 그 중 고분자 전해질 막 수전해(PEMWE: polymer electrolyte membrane water electrolysis)방법은 더 높은 전류밀도에서 가동이 가능하여 효율이 높아 가동비용을 절약할 수 있

[†]Corresponding author : chungjh@mju.ac.kr

Received : 2015.11.23 in revised form : 2015.12.15 Accepted : 2015.12.30

Copyright © 2015 KHNES

다³⁾. 현재 PEMWE에 고분자 전해질 막으로 Nafion[®]이 가장 많이 이용되고 있다. 하지만 Nafion[®]과 같은 과불소계통의 고분자 전해질 막은 고온에서 효율이 감소해 운전 온도가 80°C이하로 제한된다. 또한 높은 가격과 반환경적인 물질로 지속적인 사용에 문제가 있다^{4,5)}. 위와 같은 과불소계 고분자 전해질 막의 단점을 극복하기 위해 탄화수소계통 고분자인 PEEK (poly ether ether ketone)를 이용한 전해질 막 제조에 대해 연구하였다. 수전해 가동 시 발생하는 자유 라디칼(free radical)로부터 전해질 막을 보호하기 위해 radical scavenger 역할을 하는 Ceria를 첨가한 전해질 복합 막을 제조하여 특성을 확인하였다⁶⁾.

P. Trogadas 등⁷⁾은 Nafion[®]에 Ceria (Cerium Oxide, CeO₂)를 0.5, 1, 3 wt%의 비율로 첨가하여 MEA (membrane electrode assembly)의 분해가 완화된 것을 관찰하여 Ceria가 free radical scavenger로 작용함을 확인하였다.

Ceria (CeO₂)는 다공성 금속 산화물이며, Cerium은 Ce³⁺, Ce⁴⁺ 산화상태를 갖는 물질이고 두 산화상태는 상호 산화환원 반응이 쉽게 일어난다. 이러한 특성으로 radical scavenger로써 역할을 한다.



그러나 ceria는 수소 이온전도도가 낮은 물질이다. 이를 보완하기 위해 HPA (heteropoly acid)를 첨가하여 수소 이온전도도를 향상시켰다. D. Zhao 등⁸⁾은 Cesium치환된 HPA를 ceria에 로딩시켜 Nafion[®]에 첨가하여 이온전도도가 증가함을 확인하였다.

HPA는 keggin 구조를 가진 높은 산성도와 이온전도도를 나타내는 물질이다. 그러나 물에 대한 용해도가 크기 때문에 쉽게 용출된다. HPA의 용출을 막기 위해 MoSiA의 수소 이온을 Cs 이온으로 치환시켰다. Cesium 치환된 MoSiA는 물에 대한 용해도가 감소하여 결과적으로 이온전도도를 향상시켰다^{9,10)}.

수전해 셀 가동 시 막의 자유 라디칼에 의한 파괴

를 막고 ceria 첨가에 따른 이온전도도 감소를 보완하기 위해 Cs-MoSiA가 로딩된 Ceria를 제조하여 0.5, 1~4 wt%로 첨가하고 담금법(immersion)으로 Cesium을 치환한 CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria x wt% 복합 막을 제조 하였다.

2. 실험

2.1 Cs_xH_{4-x}SiMo₁₂O₄₀/Ceria의 합성

두 단계의 과정을 거쳐 Cs_xH_{4-x}SiMo₁₂O₄₀/Ceria을 제조한다.

0.005 M Cs₂CO₃ (99.9%, Sigma Aldrich) 용액 7.5 mL를 Ceria (<25 nm, Sigma Aldrich) 0.2 g에 분당 1 mL의 속도로 떨어뜨려 교반시켜 준다. 용액을 모두 떨어뜨린 뒤 용액이 고르게 반응 할 수 있도록 1 h 동안 더 교반시켜준다. 교반이 끝난 용액을 건조 시키고 300°C에서 2 h 동안 하소(calcination)시켜 불순물을 제거 시켜준다.

0.008 M MoSiA (H₄SiMo₁₂O₄₀nH₂O, 99.99% pure, Strem) 용액 4 mL를 Cs₂CO₃를 함침 시킨 Ceria에 분당 1 mL의 속도로 떨어뜨리며 교반 시킨다. 용액을 모두 떨어뜨린 뒤 고르게 반응 할 수 있도록 1 h 동안 더 반응시켜준다. 교반이 끝난 용액을 300°C에서 2 h 동안 하소시켜 Cs_xH_{4-x}SiMo₁₂O₄₀를 loading 시킨 Ceria를 제조하였다⁸⁾.

2.2 고체 고분자 전해질 막의 제조

2.2.1 SPEEK (sulfonated PEEK)의 제조

PEEK (Victrex)를 24 h 동안 100°C에서 건조하여 여분의 수분을 완전히 제거한 후 사용한다. PEEK의 benzene 고리의 H를 -SO₃H로 치환하기 위하여 질소 분위기 하에서 H₂SO₄ (95%, Junsei) 400 mL에 PEEK 20 g을 넣고 250 rpm의 속도로 50°C에서 12 h 동안

교반하여 주었다. 그 후, H_2SO_4 에 완전히 용해된 PEEK 용액을 저온의 증류수에 부어 침전시킨다. 침전이 된 고분자는 증류수로 충분히 세척하여 pH 7이 되도록 한 후, 수분 제거를 위하여 100°C 에서 24 h 동안 진공 건조하였다.

2.2.2 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Li의 제조

제조된 SPEEK 12 g을 Thionyl Chloride (SOCl_2 , 90%, Samchun pure chem.) 200 mL에 완전히 용해시킨 후 DMF ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, 99.5%, Junsei) 3 mL를 넣고 60°C 에서 3 h 동안 교반한다. 반응 후 여분의 SOCl_2 는 감압기를 이용하여 제거하였다. 감압증류가 끝난 고분자는 THF ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, 99%, Junsei) 20 mL에 용해시킨 후 iso-propyl alcohol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 99.5%, Samchun pure chem.)을 가해 침전시켜 주었다. 침전된 고분자를 여러 번 세척하였다. 여분의 SOCl_2 를 제거하기 위해 위의 고분자를 THF에 용해, 세척하는 과정을 한 번 더 반복한 후 25°C 의 진공 건조기에서 24 h 동안 건조하여 SPEEK-SO₂Cl을 제조하였다.

SPEEK-SO₂Cl을 부분환원시켜 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Na를 제조하기 위하여 제조된 SPEEK-SO₂Cl 8 g을 2 M Sodium sulfite (Na_2SO_3 , 98%, Sigma Aldrich) 용액 200 mL에 넣고 80°C 에서 교반하며 24 h 동안 반응시켜 주었다. 반응 후 생성된 흰색 부유물을 거름천을 이용하여 분리하였다.

부분 환원된 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Na의 Na^+ 를 Li^+ 로 치환하기 위하여 7 wt% Lithium chloride (LiCl , 98%, Junsei) 용액 200 mL에 고분자를 넣고 3 h 동안 반응시켜, 얻어진 고분자를 증류수로 여러 번 세척하였다. 여분의 반응물을 제거한 후, 진공건조기에서 24 h 동안 건조하여 부분 환원된 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Li를 제조하였다.

2.2.3 CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria membrane 합성

Fig. 1에 CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria membrane 합성 과정을 나타내었다.

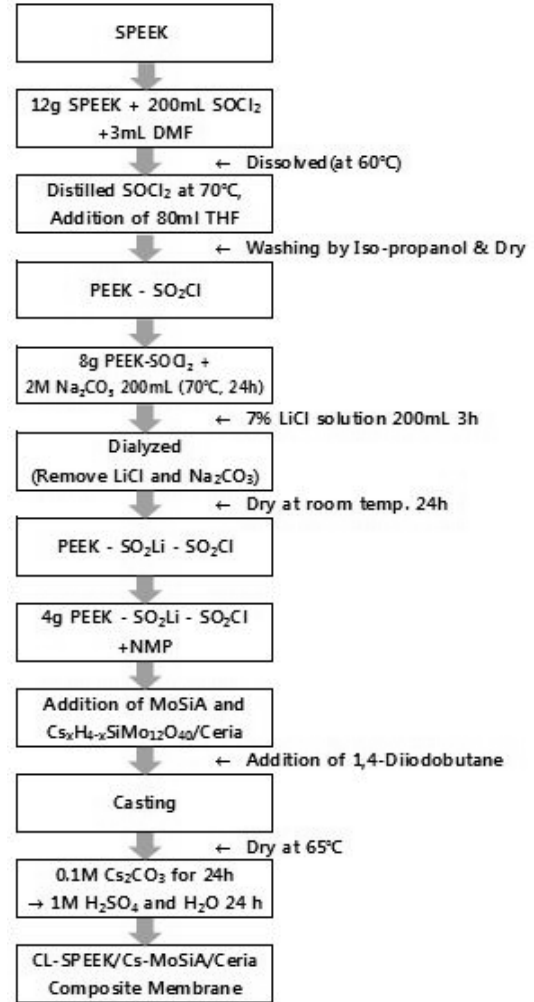


Fig. 1 Schematic preparation procedure of polymer electrolyte membrane of CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria membranes

PEEK-SO₂Cl-SO₂Li 4 g을 N-Methyl-2-pyrrolidone ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$, NMP, 99% pure, Sigma Aldrich)에 10 wt%로 용해시킨 후, Ceria를 0.5, 1~4 wt%의 비율로 첨가하여 고르게 분산이 될 수 있도록 sonication 시켜 주었다. 이 용액에 MoSiA 30 wt%를 첨가하여 장시간 교반시켜 주었다. 첨가제를 모두 고르게 분산시킨 용액에 1,4-diiodobutane ($\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{I}$, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich) 10 μl 첨가하여 3 h 동안 가교 시켜준 후 Casting 하였다.

고분자 혼합 용액을 65°C 에서 24 h 동안 건조하여

유-무기 복합 막을 제조 하였다. 제조된 막은 0.1 M의 Cs_2CO_3 200 mL 용액에 담가 25°C에서 24 h 교반하여 MoSiA의 H^+ 이온을 Cs^+ 으로 치환 하였다¹¹⁾. Cs 치환이 완료된 막은 증류수로 세척 후 1 M H_2SO_4 용액에 24 h 동안 담가 설판기를 숯산기로 치환하였다.

2.3 CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria 복합막의 분석법

PEEK를 모체로 한 고분자에 각 작용기 도입 여부를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석기(BOMEM, MB104)를 사용하여 확인하였다. 막의 열적 내구성은 열 질량 분석기(TS 2950, TA Instruments)를 사용하여 측정하였다. 막의 이온전도도 및 면적 저항은 LCR meter (GW Instek, LCR-819)를 사용하여 성능 측정을 하였다^{11,12)}. 함수율은 습윤 상태의 막과 100°C에서 24 h 건조 후 막의 무게를 측정하여 계산하였다¹²⁾.

고분자 전해질 막에 이온전도도를 향상시키기 위해 첨가된 MoSiA의 침출현상을 확인하기 위해 5×5 cm²의 고분자 전해질 막을 증류수 200 mL에 담가 55°C에서 24 h 동안 반응시킨 후 용액을 UV-VIS 분광기를 사용하여 Lambert-Beer's 식을 통해서 침출된 MoSiA의 농도를 구하였다¹²⁾.

막의 산화 내구성 실험을 위하여 Fenton test (3 ppm $\text{FeSO}_4 + 5 \text{ wt}\% \text{H}_2\text{O}_2$)로 막이 붕괴되는 시간을 측정하였다¹³⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria 복합막의 물리화학적 특성

3.1.1 FT-IR spectroscopy

Fig. 2에 CL-SPEEK/MoSiA, CL-SPEEK/Cs-MoSiA 및 CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria 전해질 복합막의 FT-IR 결과를 비교하여 나타내었다.

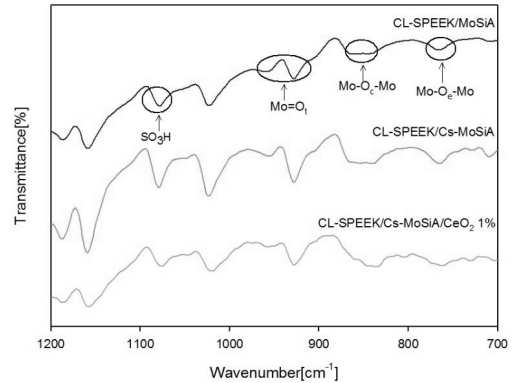


Fig. 2 FT-IR spectroscopy of CL-SPEEK/MoSiA, CL-SPEEK/Cs-MoSiA and CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria 1% mem brane

MoSiA가 $-\text{SO}_3\text{H}$ 와 상호작용함에 따라 낮은 파수 영역으로 peak가 이동됨을 확인할 수 있다. MoSiA는 Keggin 구조로 3가지 신축진동[Mo=O_t (Molybdenum terminal oxygen), Mo-O_c-Mo (Molybdenum corner shared oxygen), Mo-O_e-Mo (Molybdenum-edge-shared oxygen)]이 나타난다.

1078 cm⁻¹부근의 대칭 신축 진동 peak는 SO₃H이고, Mo=O_t은 958과 927 cm⁻¹에서, Mo-O_c-Mo은 866 cm⁻¹와 839 cm⁻¹ Mo-O_e-Mo은 765 cm⁻¹에서 약하게 신축 진동을 나타낸다. Mo-O의 신축 진동이 약하게 나타나는 이유는 Ramani 등⁹⁾의 연구에서와 같이 고분자 matrix와 HPA의 IR peak가 중첩되기 때문이다. 따라서 MoSiA가 전해질 막 내 ionomer와 강하게 결합하고 있음을 알 수 있다.

3.1.2 Thermal stability

CL-SPEEK, CL-SPEEK/MoSiA, CL-SPEEK/Cs-MoSiA, CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria x wt% (x=0.5, 1-4) 전해질 복합막의 TGA 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Cs치환된 MoSiA가 첨가된 복합막의 경우 25~200°C, 200~400°C, 400°C 이상에서 3단계에 걸쳐서 질량변화가 발생하였다. 첫 단계에서는 전해질 복합막 내의 물리적으로 결합된 수분의 증발에 따라서 10% 정도의 질량 감소가 나타났다¹³⁾. 두 번째에서 발생한 질

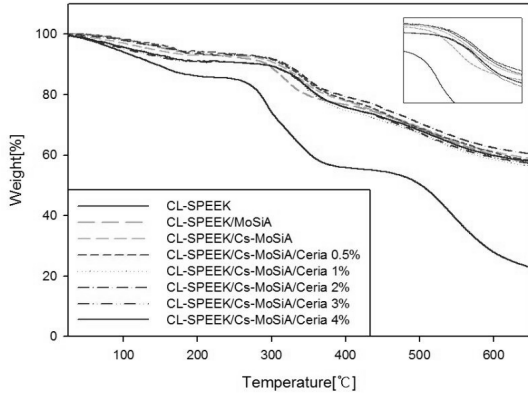


Fig. 3 TGA data of CL-SPEEK, CL-SPEEK/MoSiA, CL-SPEEK/Cs-MoSiA and CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria x wt% (x=0.5, 1~4) membranes

량 감소는 고분자의 $-SO_3H$ 의 분해에 따른 질량 감소이며, 마지막 질량 감소의 경우 고분자 backbone의 분해에 따른 질량 변화이다. Cs치환된 MoSiA의 경우 Cs치환되지 않은 MoSiA를 넣은 복합 막보다 열적 안정성이 향상됨을 확인하였다. 이는 Cs으로 치환된 HPA와 SO_3H 그룹 사이에 수소결합이 형성되어 고분자의 열적 안정성이 향상되었다는 Dogan¹⁴⁾의 연구결과와 일치한다.

3.2 CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria 복합막의 전기 화학적 특성

3.2.1 이온전도도 측정 및 특성

Fig. 4는 CL-SPEEK, CL-SPEEK/MoSiA, CL-SPEEK/Cs-MoSiA, CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria x wt% (x=0.5, 1~4) 전해질 복합 막의 이온전도도를 나타낸 것이다.

이온전도도는 25°C와 80°C에서 측정하였고 Fig. 4는 25°C보다 80°C에서의 이온전도도가 더 높음을 보여준다. Keggin 구조를 가지는 MoSiA는 수화된 상태에서 물의 H_3O^+ 의 존재 하에 다른 Keggin 이온들과 서로 분자 구조를 이루는 경향이 있다¹⁵⁾. MoSiA는 수소가 4개 있는 산으로 고분자 전해질 막내부에서 이런 분자 형성으로 수소 이온이 전달 될 수 있는

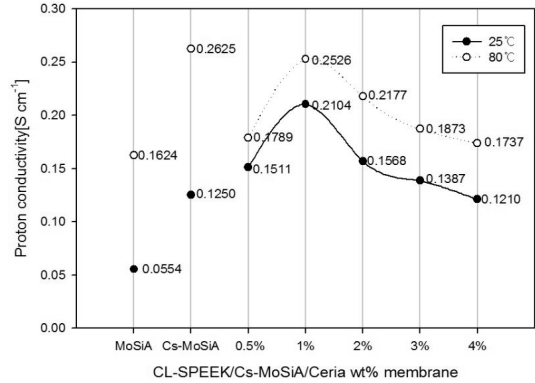


Fig. 4 Proton conductivity of CL-SPEEK/MoSiA, CL-SPEEK/Cs-MoSiA and CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria x wt% (x=0.5, 1~4) membrane

음이온 작용기의 형성이 더 수월해지고, 그 결과 더 높은 이온전도도를 나타내는 것을 확인 할 수 있었다.

Ceria는 이온을 전도 시킬 수 있는 음이온 작용기가 없으므로 자체적으로 낮은 이온전도도를 갖고 있기 때문에 막에 첨가 시 이온전도도를 감소시킨다. Xing 등⁸⁾은 Nafion[®] 전해질 막과 Nafion[®]에 Ceria를 첨가한 막의 이온전도도를 비교하여, Ceria 첨가 시 이온전도도가 감소된 것을 보고하였다. 본 실험에서도 Ceria 함량의 증가에 따라 이온전도도가 감소하는 특성을 나타내었다.

Ceria 1% 복합막의 이온전도도는 0.2104 S/cm로 Nafion[®]의 0.092 S/cm보다 우수한 특성을 보였다.

3.2.2 함수율, 팽윤의 측정 및 특성

Fig. 5는 Ceria의 첨가에 따른 상온에서의 함수율과 100°C 물속에서 막의 팽윤 정도를 나타낸 그래프이다. 측정된 값을 Fig. 4의 이온전도도와 비교할 때 같은 경향성을 따르는 것을 확인 할 수 있었다. 막의 팽윤, 함수율, 전도도 모두 Ceria 함량이 0.5%일 때보다 1%일 때 증가하고 2%일 때 감소하였다. Ceria는 다공성 및 친수성 물질로 첨가 시 함수율이 증가하지만 2%첨가 시 감소하는 경향을 보이는데, S. G. R. Rao¹⁶⁾에 의하면 다공성 표면을 갖고 있는 Ce^{4+} 이

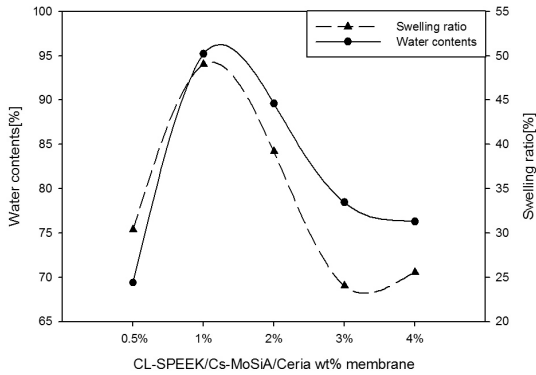


Fig. 5 Water contents and swelling ratio of CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria x wt% (x=0.5, 1~4) membrane

온에 MoSiA가 강하게 결합하여 함수율을 감소시키기 때문이다. 함수율은 이온전도도와 막의 팽윤에 직접적으로 연관되어있기 때문에 같은 경향성을 보인다.

3.3 CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria 복합막의 MoSiA 침출 및 산화내구성

Table 1은 CL-SPEEK/MoSiA, CL-SPEEK/Cs-MoSiA, CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria x wt% (x=0.5, 1~4) 전해질 복합막의 침출율을 나타내었다.

CL-SPEEK/Cs-MoSiA막의 MoSiA 침출율은 CL-SPEEK/MoSiA막보다 크게 감소하여 10.92%로 측정되었다. Ceria를 첨가한 막은 CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria 0.5 wt%가 1.864%로 가장 높은 침출 방지 효과를 나타내었고, 복합 막 내의 Ceria 함량이 증가할수록 MoSiA

침출율이 증가했다. 이는 Ceria가 첨가된 막이 Ceria의 친수성과 다공성의 구조적 특성 때문에 고분자 전해질 막 내에서 물을 흡착하여 함수율을 증가시키며, Ceria의 기공 내에 Cs-MoSiA가 로딩되어 Cs의 용출 억제력이 저하된다고 생각된다.

Fig. 6은 막의 Ceria 첨가량에 따른 화학적 내구성을 나타내었다. 측정 시간은 막이 전해질 막으로서의 기능을 상실하는 분해시간으로 측정하였고 그 중 CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria 0.5% 막이 1008 h으로 가장 높은 산화 내구성을 보였다. Ceria는 가변적인 원자가를 가지는 물질로 radical scavenger로서 작용한다. Nafion[®] 막에 Ceria를 첨가하여 산화내구성을 측정한 결과 Ceria를 넣은 막의 산화내구성이 향상되었음을 확인한 Trogadas 등⁷⁾의 연구와 동일하게 Ceria의 첨가 시 산화내구성이 월등히 증가한 것을 확인할 수 있었다.

그러나 Ceria 함량 1% 이상에서 보이는 산화내구성의 감소는 Ceira와 주사슬의 상호작용으로 발생하는 Cs-MoSiA의 이탈에 의한 것으로 여겨진다. Huang 등¹⁷⁾에 의하면 수전해시 HPA 중 하나인 TPA는 높은 용해도에 의하여 물에서 완전히 3H⁺와 [PW₁₂O₄₀]³⁻로 해리되어 H₂O₂와 반응하여 H{PO₄[WO(O₂)₂]₄}²⁻와 HOO· 라디칼을 생성하고, H{PO₄[WO(O₂)₂]₄}²⁻는 다시 H₂O₂와 반응하여 {PO₄[WO(O₂)₂]₄}³⁻와 HO· 라디칼을 생성한다. 이러한 연속적인 과정으로 TPA에 의하여 지속적으로 라디칼이 생성된다. 이렇게 생성

Table 1 Bleeding out of MoSiA in various membranes

sample	properties	MoSiA in membrane [g]	Bleeding out of MoSiA [g]	Bleeding out of MoSiA [%]
CL-SPEEK/MoSiA		0.9892	0.9467	95.91
CL-SPEEK/Cs-MoSiA		0.1596	0.1745	10.92
CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria 0.5%		0.1044	0.0019	1.864
CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria 1%		0.0969	0.0035	3.629
CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria 2%		0.0758	0.0056	7.507
CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria 3%		0.1013	0.0136	13.48
CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria 4%		0.103	0.0236	22.94

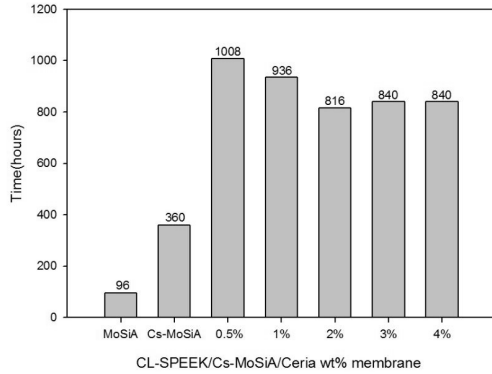


Fig. 6 Oxidative durability of CL-SPEEK/MoSiA, CL-SPEEK/Cs-MoSiA and CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria x wt% (x=0.5, 1~4) membranes

된 라디칼에 의하여 고분자 전해질 막의 주사슬은 친전자성 치환반응에 의하여 분해되게 된다.

4. 결 론

탄화수소계통의 고분자 PEEK를 술폰화하여 SPEEK를 제조하고 화학적 내구성을 위해 Ceria, 이온 전도도 향상을 위해 MoSiA를 첨가하였고 1,4-Diiodobutane로 공유가교하여 casting하였다. MoSiA의 침출을 방지하기 위해 Cs으로 치환하여 CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria x wt% 복합 막을 제조하였다.

CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria x wt% 복합 막의 수소 이온전도도는 CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria 1 wt% 복합 막이 25°C에서 0.2104 S/cm 80°C에서 0.2526 S/cm로 최고 특성을 나타내었다. 이는 Nafion® 117 보다 0.1184 S/cm 높은 측정값이다.

결과적으로 CL-SPEEK/Cs-MoSiA/Ceria 1 wt% 복합 막이 PEM 수전해 stack에 가장 적합하다고 여겨진다.

후 기

본 연구는 중소기업청의 기술혁신개발사업의 일환으로 수행하였으며 [S2311744, 수전해-연료전지 일체형 전기화학 시스템], 이에 감사드립니다.

References

1. A. Yilanci, I. Dincer, and H. K. Ozturk, "A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications", *Prog. Energy Combust.*, Vol. 35, 2009, pp. 231-244.
2. O. S. Joo, "Hydrogen Production Technology", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 49, No. 6, December, 2011, pp. 688-696.
3. M. Carmo, David L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, pp. 4901-4934.
4. P. W. T. LU, S. Srinivasan, "Advances in water electrolysis technology with emphasis on use of the solid polymer electrolyte", *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 9, 1979, pp. 269-283.
5. T. Higashihara, K. Matsumoto, and M. Ueda, "Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells", *Polymer*, Vol. 50, 2009, pp. 5341-5357.
6. T. J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm, "The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 508, 2001, pp. 41-47.
7. P. Trogadas, J. Parrondo, and V. Ramani, "Degradation Mitigation in Polymer Electrolyte Membranes Using Free-Radical Scavengers", *ECS Transactions*, Vol. 16, No. 2, 2008, pp. 1725-1733.
8. D. Zhao, B. L. Yi, H. M. Zhang, H. M. Yu, L. Wang, Y. M. Ma, and D. M. Xing, "Cesium substituted 12-tungstophosphoric (Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀) loaded on ceria-degradation mitigation in polymer electrolyte membranes", *J. Power Sources*, Vol. 190, 2009, pp. 301-306.
9. V. Ramani, H. R. Kunz, and J. M. Fenton, "Stabilized heteropolyacid/Nafion composite membranes for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 5, 2005, pp. 1181-1187.
10. V. Ramani, H. R. Kunz, and J. M. Fenton, "Investigation of Nafion®/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation",

- J. Membrane Science, Vol. 232, 2004, pp. 31-44.
11. S. L. Rhoden, and C. A. Linkous, "The optimization of SPEEK membranes using Phosphotungstic acid as a dopant", ECS Trans., Vol. 16, No. 2, 2008, 1461-1469.
 12. M. L. Ponce, "Organic-Inorganic hybrid membranes with heteropolyacids for DMFC applications", Ph. D. Dissertation, University of Hamburg, Hamburg, 2004.
 13. Z. Cui, Y. Xiang, J. Si, M. Yang, Q. Zhang, and T. Zhang, "Ionic interactions between sulfuric acid and chitosan membranes", Carbohydrate Polymer, Vol. 73, 2008, pp. 111-116.
 14. H. Dogan, T. Y. Inan, E. Unveren, and M. Kaya, "Effect of cesium salt of tungstophosphoric acid (Cs-TPA) on the properties of sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) composite membranes for fuel cell applications", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 35, 2010, pp. 7784-7795.
 15. S. S. Mohtar, A. F. Ismail, and T. Matsuura, "Preparation and characterization of SPEEK/MMT-STA composite membrane for DMFC application", J. Membrane Science, Vol. 371, 2011, pp. 10-19.
 16. G. R. Rao, and T. Rajkumar, "Interaction of Keggin anions of 12-tungstophosphoric acid with $Ce_xZr_{1-x}O_2$ solid solutions", J. Colloid Interface Sci., Vol. 324, 2008, pp. 134-141.
 17. Q. Huang, S. Wang, J. Huang, L. Zhuo, and Y. Guo, "Study on the heterogeneous degradation of chitosan with hydrogen peroxide under the catalysis of phosphotungstic acid", Carbohydrate Polymer, 68, 2007, pp. 761-765.