

설폰화된 폴리설폰/PPSQ 유-무기 복합 전해질막의 수소이온 전도도 및 메탄올 투과 특성

권정돈 · 이창진 · 강영구[†]

한국화학연구원 화학소재연구부
(2004년 4월 26일 접수 : 2004년 5월 3일 채택)

Proton Conductivity and Methanol Permeability of Sulfonated Polysulfone/PPSQ Composite Polymer Electrolyte Membrane

Jeongdon Kwon, Changjin Lee, and Yongku Kang[†]

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon, 305-600 Korea
(Received April 26, 2004 : Accepted May 3, 2004)

초 록

설폰화된 폴리설폰 (sulfonated polysulfone, SPSF)과 poly(phenylmethyl silsesquioxane) (PPSQ)의 유-무기 복합 전해질막을 제조하여 이온전도도와 메탄올 투과 특성을 조사하였다. 클로로트리메틸실란과 클로로설폰산의 반응 몰비와 반응시간을 변화시켜 설폰화도가 37~75%인 SPSF를 합성하였다. SPSF/PPSQ 복합 전해질막은 SPSF와 PPSQ를 DMF에 용해하여 캐스팅하는 방법으로 제조하였다. 이 복합 전해질막의 수소 이온 전도도는 상온에서 $2.8 \times 10^{-3} \sim 4.9 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 이었으며 설폰화도가 증가 할수록 전도도는 증가 하였다. 제조된 설폰화된 폴리설폰 복합 전해질막의 메탄올 투과도는 이온전도도와 설폰화도에 비례하여 증가하였으며, PPSQ의 함량이 커질수록 메탄올 투과도가 비례적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 약 5 wt% PPSQ를 포함한 복합 전해질막의 이온전도도 및 메탄올 투과도는 SPSF에 비교하여 거의 동일하지만 흡수율을 크게 감소시키는데 효과적이었다.

Abstract : Sulfonated polysulfone (SPSF) with poly(phenylmethyl silsesquioxane, PPSQ) composite polymer electrolyte membranes were prepared and their proton conductivity, water uptake and methanol permeability of membranes were characterized. By controlling the ratio of $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ and ClSO_3H and reaction time, SPSF with 37~75% degree of sulfonation were synthesized. The increase of sulfonate groups in the base polymer resulted in the increase of the water uptake in the membranes as well as methanol permeability. Composite membranes were prepared by casting of DMF solution of SPSF and PPSQ. The proton conductivity of the composite membrane at room temperature was $2.8 \times 10^{-3} \sim 4.9 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$. The increase of PPSQ contents in composite membranes resulted in a decrease in water uptake and methanol permeability. Composite membranes containing 5% PPSQ did not make a significant effect on the proton conductivity and methanol permeability compared with that of pristine SPSF, but a significant decrease of water uptake was observed.

Key words : Sulfonated polysulfone, Poly(phenylmethyl silsesquioxane), Composite membrane, Proton conductivity, Methanol permeability.

1. 서 론

직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)는 연료로 메탄올을 사용하기 때문에 기존의 수소를 연료를 사용하는 연료전지에 비해 연료 개질기가 필요 없으며 연료인 메탄올의 취급이 수소보다 용이하고 저장이 간편하기 때문에 이동형 연료전지로서 이용 가능성이 높다. 또한 스택을 운전하는 시스템 구성이 비교적 단순하고 소형화가 가능하여 휴대전화, 노

트북 컴퓨터 등의 배터리 대체용 휴대전원으로 하는 소형 연료전지 또는 마이크로 연료전지에 사용될 가능성이 높다.^{1,2)}

직접 메탄올 연료전지의 고분자 전해질막은 Nafion[®]으로 알려진 과불소화 이오노머막(perfluorinated ionomer membrane)이 주로 사용되고 있다. 이 perfluorinated ionomer는 장기간의 안정성과 높은 운전효율을 보이는 장점을 지니고 있지만 고가이고 메탄올 투과도(methanol crossover)가 높아 고농도의 메탄올을 사용할 수 없다는 점 등의 한계를 지니고 있어 DMFC의 상용화에 중요한 장애요인으로 인식되고 있다.³⁾

메탄올 투과도를 감소시키는 방법으로 Nafion[®] 표면 위에 얇

[†]E-mail: ykang@kriect.re.kr

은 배리어(방해) 물질을 코팅하는 시도도 수행되었다.^{4,5)} 이 방법은 메탄올 투과를 크게 감소시킬 수 있으나 전도도가 감소하고 고가의 Nafion[®] 전해질 박막을 그대로 사용하는 단점이 있다. 최근 들어 저가이며 메탄올 투과도가 낮은 이오노머(ionomer)의 개발에 대한 관심이 증대되고 있으며, 방향족 주쇄를 가진 고분자를 설폰화하여 고분자 전해질막으로 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{6,7)} 그 예로 polysulfone,^{8,9)} poly(ether ether ketone),¹⁰⁾ poly(phenylene oxide),¹¹⁾ polyimide,^{12,13)} polybenzimidazole¹⁴⁾ 등의 고분자를 설폰화하여 수소이온 전해질 막으로 사용하는 연구 보고되었다.

고분자 전해질막 소재의 성능을 개선시키고자 하는 다른 방법으로 고분자 전해질막에 무기물을 첨가한 복합막에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁵⁾ 복합막은 주로 유기나 무기물질의 복합을 통해 메탄올 투과도를 감소 및 열안정성을 높이고, 고온에서의 수소이온 전도성을 향상시키기 위해 금속산화물 또는 무기산을 복합화한 전해질 막의 연구가 진행되고 있다.¹⁶⁾

Stimming 등은 Nafion에 실리카 나노입자를 첨가한 전해질을 제조하여 고온에서(90°C) 흡습률 및 이온 전도도가 향상되었다고 보고하였다.¹⁷⁾ Staiti 등은 헤테로폴리 음이온이 흡착된 실리카와 PBI의 복합막을 연구하여 고온에서의 연료전지의 전해질막으로 유용함을 보고하였다.¹⁸⁾ 그러나 이 방법의 경우 실리카를 전해질 막에 균일하게 분산하기 어려운 단점이 있다.

본 연구에서는 직접 메탄올 연료전지의 성능저하의 주원인 중의 하나인 메탄올 투과를 방지하고 고온에서 치수안정성 및 전도도를 유지하기 위해 실리카계 무기물과 설폰화된 폴리설폰을 용액 혼합하여 유-무기 복합막을 제조하였다. 실리카계 무기물로는 용액가공이 가능하며 고온안정성이 뛰어난 poly(phenylmethyl silsequioxane) (PPSQ)을 사용하였으며 고분자 전해질로는 설폰화된 Bisphenol A polysulfone (SPSF)을 사용하였다. Bisphenol A polysulfone은 높은 수소이온전도도를 갖기 위해서 설폰화도를 40% 이상 높여야 한다. 그러나 이와 같은 높은 설폰화도를 갖는 SPSF는 고온(70°C 이상)에서 물을 많이 흡수하

게 되어 치수안정성이 떨어져 직접메탄올연료전지에 적용하기가 어려워진다. 본 연구에서는 전해질막의 고온안정성, 전도도 및 기계적 물성을 향상시키기 위하여 SPSF/PPSQ복합 전해질막을 제조하였으며, 폴리설폰 및 복합 전해질막의 설폰화도와 PPSQ의 함량에 따른 전도도, 흡습률 및 메탄올 투과 특성을 조사하였다.

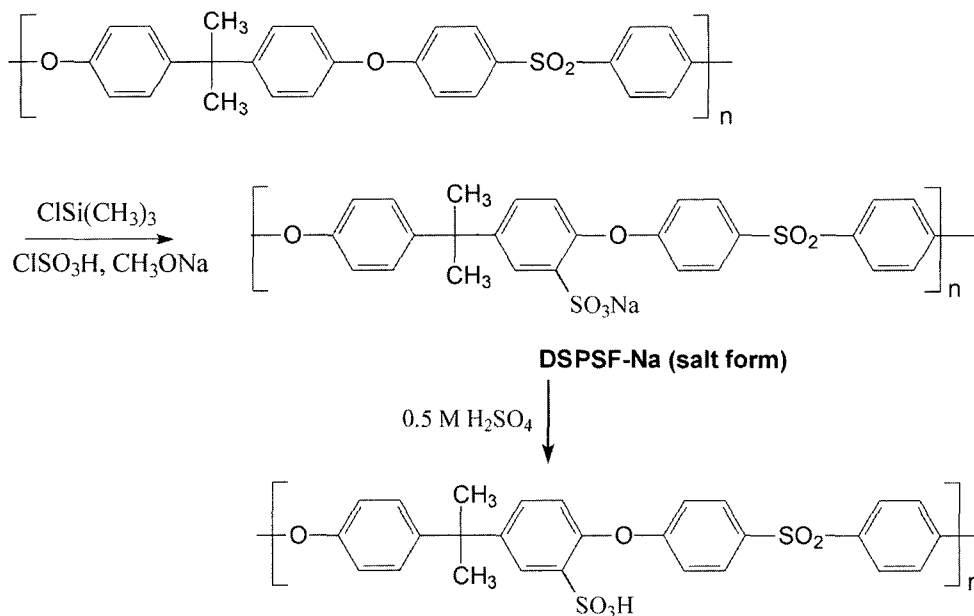
2. 실험

2.1. 시약

Polysulfone (Udel P-1700, Amoco)은 클로로포름(chloroform)에 녹인 후 메탄올에 재침전하여 정제하고, 진공오븐에서 40°C로 24시간 이상 건조하여 사용하였다. 설폰화제로 사용한 chlorosulfonic acid(CSA, 99% Aldrich)와 chlorotrimethylsilane (CTMS, 98% Aldrich)를 정제하지 않고 사용하였다. 그리고 반응 중지제로는 sodium metoxide(25 wt.% in methanol, Aldrich)를 사용하였다. 합성 및 고분자 정제에 사용한 유기용매인 1,2-dichloroethane (DCE, 99% Aldrich), dimethyl formamide (DMF, 99% Junsei) 및 dimethyl sulfoxide (DMSO, 99% Junsei), 메탄올은 일반적인 방법으로 정제하여 사용하였다. 무기 첨가물인 poly(phenylmethyl silsequioxane) (PPSQ, Gelest) 및 기타 시약은 정제하지 않고 사용하였다.

2.2. 폴리설폰의 설폰화

설폰화된 폴리설폰(PSPF)은 Scheme 1에 나타난 바와 같은 반응경로로 문헌에 알려진 방법대로 합성하였다.^{19,20)} 삼구 둥근 플라스크에 건조된 PSF를 용매인 DCE에 0.1 g/l의 농도로 넣고 교반하여 녹인다. 준비된 PSF 용액에 설폰화제인 chlorotrimethyl-silane(CTMS)를 1,2-dichloroethane 15 ml에 녹인 용액과 chlorosulfonic acid (CSA)를 dichloroethane 45 ml에 녹인 용액을 반응기에 1시간 이상의 시간으로 천천히 첨가했다. 원하는 설폰화도에 따라 설폰화제의 양 및 반응시간과 온



Scheme I

도를 조절하였다. 반응 종결을 위해, 빠르게 교반하면서 sodium methoxide 용액을 서서히 첨가하여 나트륨염 형태로 반응을 종결시킨 후 상온에서 2시간 이상 교반하였다. 침전물을 여과하여 분리한 후에 프로판올, 메탄올 및 초순수로 여러 번 세척하였다. 합성된 SPSF는 60°C에서 24시간 이상 건조 후 80°C 진공 오븐에서 2일간 건조하였다. 설펜화도는 문헌에 보고된 방법과 같이 ¹H-NMR을 이용하여 7.6~8.0 ppm 및 6.8~7.4 ppm 영역에서 피크의 면적 비로 결정하였다.²¹⁾

2.3. 수소이온 전도도막 제조

SPSF와 PPSQ를 DMF 및 DMSO에 녹여 15 wt.% 용액을 제조하였다. PPSQ의 양은 SPSF 중량대비 5%, 10% 또는 20%로 하였다. 제조된 용액은 멤브레인 필터(0.2 μm)로 여과 후 유리판 위에서 캐스팅 한 후 60°C에서 8시간 동안 진공 건조하였다. 또한 제조된 막은 0.5 M 황산 용액에서 2시간 동안 끓인 후 초순수에 24시간동안 4시간에 한번씩 물을 갈아주며 세척하였다.

2.4. 메탄올투과도(Methanol Permeability) 측정

메탄올 투과도 실험은 Fig. 1과 같은 diffusion cell을 이용하여 측정하였다. Chamber A(V_A = 250 ml)에는 2 M 메탄올 수용액을 채우고 chamber B(V_B = 38 ml)에는 초순수를 채웠다. 두 chamber 사이에서 위치한 막의 유효 면적은 6.15 cm²이며 클램프를 이용하여 기밀을 유지하였다. 셀의 항온을 유지하기 위해 셀을 항온수조에 담갔다. 두 chamber의 균일 용액성을 유지하기 위해 magnetic stirrer로 교반 시켜주었다. 메탄올 농도는 가스크로마토그래피(GC-14A, Shimadzu)를 사용하여 측정하였다. 메탄올 투과도는 시간에 따른 농도 변화를 측정하여 아래 식 (1)의 기울기로부터 계산하였다.

$$C_B(t) = \frac{AP}{V_B L} C_A(t - t_o) \tag{1}$$

여기서, P는 투과도(permeability), C_B(t)는 시간 t에서의 chamber B의 메탄올 농도, C_A는 chamber A의 초기 메탄올 농도, V_B는 chamber B의 부피, L은 막의 두께, 그리고 A는 막의 유효면적 이다.

2.5. 이온전도도(Ion Conductivity) 측정

제조한 전해질막의 이온 전도도를 측정하기 위해서 Fig. 2와 같은 cell에 전해질막을 놓고 임피던스 분석기(Impedance/Gain-Phase Analyser 4194, Hewlett Packard)를 사용하여 이온전도도를 측정하였다.⁹⁾ 준비된 막을 그림과 같이 셀 중앙에 위치시키고 초순수를 채워준 뒤 평형에 도달하게 하였다.

실험에 사용된 전극은 백금이며 주파수 100 Hz~100 kHz에서 임피던스 스펙트럼을 얻은 후 이로부터 전해질막의 전기저항값을 구하였다. 이렇게 얻은 막의 저항값을 이용하여 아래의 식 (2)로부터 이온전도도 κ값을 구하였다.

$$\kappa = \frac{l}{RS} \tag{2}$$

여기서, κ는 이온전도도, R은 막의 전기저항이며 S는 막의 유효 면적으로 막의 두께와 너비의 곱이며, l은 전극간의 거리이다.

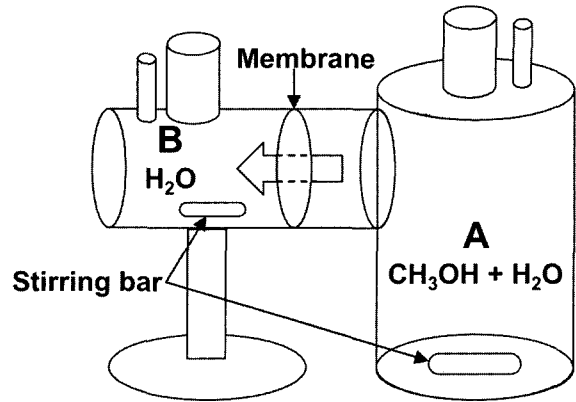


Fig. 1. Schematic diagram of methanol permeability measurement cell.

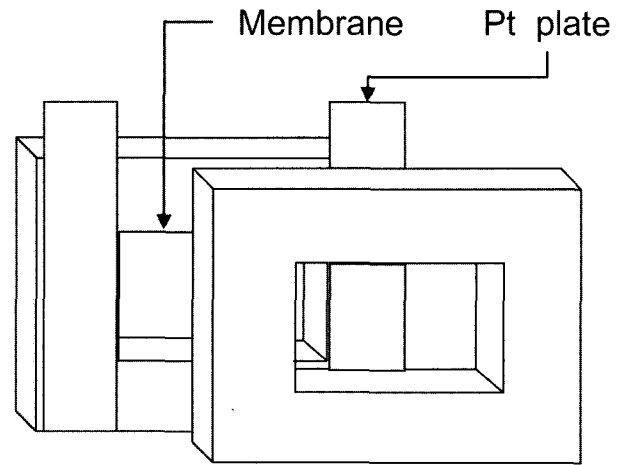


Fig. 2. Schematic diagram of ionic conductivity measurement cell.

2.6. 함수율 (Water content) 측정

시료막을 준비하여 초순수에 하루 이상 충분히 침적한 후 꺼내어 여과지로 표면에 부착한 수분을 빨리 닦아낸 후 밀폐용기에 넣고 무게를 측정하였다. 이를 3회 이상 반복하여 평균값을 취하였다. 다음으로 이것을 진공건조기에 3일 이상 넣어 수분을 완전히 제거한 후 밀폐용기에 옮겨 다시 무게를 측정하였다. 건조 탈수에 의한 질량 감소량을 건조막 1g 기준으로 계산하여 식 (3) 함수율을 구하였다.

$$\text{함수율} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \tag{3}$$

여기에서 W_{wet}과 W_{dry}는 막의 건조전과 후의 무게이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 설펜화도 (degree of sulfonation, DS)

설펜화 반응은 고른 반응을 위하여 빠르게 교반하면서(약 300 rpm) 상온(30°C)에서 진행되었으며, 반응물의 몰비, 반응시간별

Table 1. Dependence of degree of sulfonation on the mole ratio and reaction time.

SAMPLE	PSF:CTMS :CSA (mole ratio)	Reaction Time (hours)	Degree of Sulfonation (%)
SPSF-37	1:0.8:0.8	17	37
SPSF-49	1:1.0:1.0	21	49
SPSF-60	1:1.2:1.2	15	60
SPSF-75	1:1.2:1.2	21	75

* PSF: Udel polysulfone
 * CTMS : chlorotrimethylsilane
 * CSA : chlorosulfonic acid
 * Solvent : 1,2-dichloroethane
 * Concentration of PSF = 0.1 g/l§

술폰화도를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보이는 바와 같이, 설펜화도는 설펜화제의 몰비 및 반응시간이 증가함에 따라서 증가하였다. 같은 양의 설펜화제로 반응시킬 경우 반응시간을 약 21시간 정도까지는 술펜화도의 증가를 보이나 그 이상의 시간에서는 설펜화도가 거의 변화가 없었다. Fig. 3은 설펜화도가 49 mole%가 SPSF (DPSF-49)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼으로 문헌에서 보고된 것²¹⁾ 동일한 스펙트럼을 얻어 SPSF 합성을 확인 할 수 있었다.

3.2. 메탄올 투과 특성

Fig. 4는 설펜화도에 따른 전해질막의 메탄올 투과도를 도식

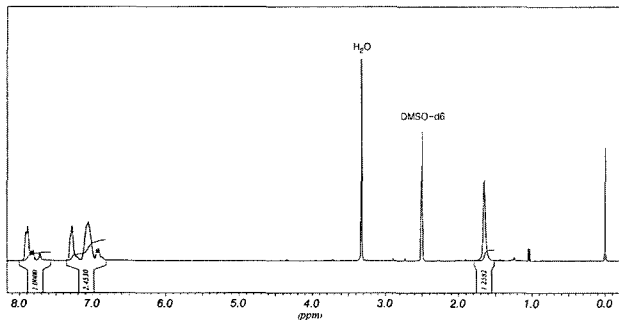


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of sulfonated polysulfone (Degree of sulfonation: 0.49).

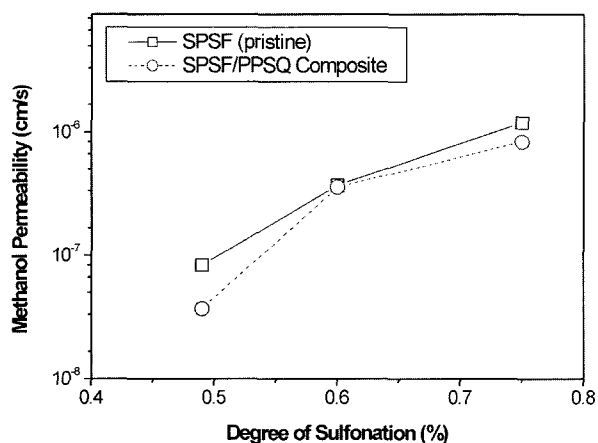


Fig. 4. Methanol permeability as a function of degree of sulfonation. PPSQ contents: 0 wt%(□) and 5 wt%(○).

Table 2. Ionic conductivity and methanol permeability of composite membranes for different PPSQ content.

PPSQ content(wt %)	Ionic Conductivity (S/cm)	Methanol Permeability (cm/s)
0	7.0×10^{-2}	1.2×10^{-6}
5	4.9×10^{-2}	8.3×10^{-7}
10	5.7×10^{-2}	1.1×10^{-6}
20	2.9×10^{-2}	9.1×10^{-7}

* Degree of sulfonation is 75%

화한 것이다. 메탄올 투과도는 $8 \times 10^{-8} \text{ cm/s} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$ 으로 Nafion 117의 메탄올 투과도 (30°C 에서 $1.4 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$)의 값보다 크게 감소하였다. 순수 SPSF막과 PPSQ를 함유한 복합 전해질막 모두 설펜화도가 증가함에 따라 전도도가 증가하는 반면 메탄올투과속도도 함께 증가 한다. 또한 Table 2에서 보여주는 것과 같이 PPSQ의 함량이 증가 할수록 메탄올 투과도가 비례적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 이온전도도

준비된 막의 이온전도도는 초순수 안에서 임피던스 분석기를 이용하여 측정하였으며, 이 방법에 대한 선행된 실험에서 Nafion 117의 이온전도도는 $9.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ (25°C)를 나타내어 문헌 알려진 $1.0 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 와 유사한 결과를 보였다.²²⁾ Fig. 5에 설펜화도에 따른 이온 전도도를 도시하였다. SPSF와 SPSF/PPSQ 복합막의 전도도는 술펜화도가 증가함에 따라 거의 선형으로 증가하는 추세를 보이며, PPSQ의 함량이 5 wt%인 경우에는 SPSF/PPSQ의 전도도는 다소 감소하거나 거의 비슷한 값을 가짐을 알 수 있었다.

3.4. 메탄올 투과도와 이온전도도의 관계

Fig. 6은 SPSF와 SPSF/PPSQ 복합막의 이온전도도에 따른 메탄올투과도의 상관관계를 도시화한 그림이다. 본 연구에서 제조된 SPSF과 SPSF/PPSQ 복합 전해질막은 문헌에 알려진 다른 이온교환막과 비슷하게 메탄올 투과도와 이온전도도가 정비례함을 알 수 있었다.²³⁾ 이는 메탄올이 이온용덩이(cluster)를 통해 이동하기 때문에 술펜산기가 많아질수록 메탄올의 투과속도

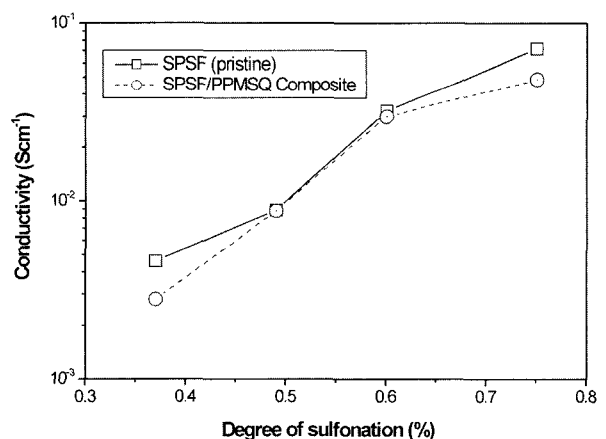


Fig. 5. Ionic conductivity as a function of degree of sulfonation. PPSQ contents: 0 wt%(□) and 5 wt%(○).

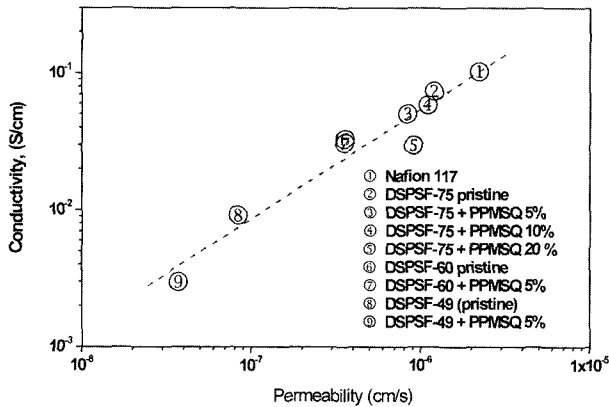


Fig. 6. Relationship between methanol permeability and ionic conductivity of SPSF/PPSQ composite membrane.

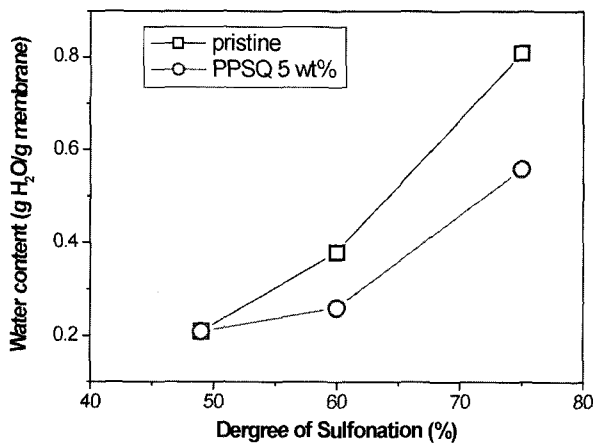


Fig. 7. Variation of water uptake with degree of sulfonation.

도 함께 증가하는 것으로 판단된다.

3.5. 함수율

Fig. 7은 설폰화도에 따른 함수율의 변화를 도시한 것이다. 설폰화도에 따른 함수율의 영향은 메탄올 투과도, 이온전도도와 비슷한 경향을 가져 설폰화도가 증가 할수록 함수율이 증가하였다. 함수율의 범위는 0.21~0.56 g H₂O/g membrane로 나타났다. 설폰화가 60 및 75%인 경우 PPSQ가 5 wt% 첨가된 SPSF/PPSQ 복합 전해질막의 함수율이 PPSQ를 첨가하지 않는 전해질 막과 비교하여 크게 감소하는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 함수율이 작은 것은 막의 스웰링(swelling) 효과가 적다는 것을 의미하는 것으로 부피 팽창에 의한 전해질의 변형이 상대적으로 작은 것으로 평가되었다.

순수 SPSF에 비해 5 wt% PPSQ를 함유한 복합막은 이온전도도 및 메탄올 투과도 특성 향상에는 효과적이지 못하였지만 함수율을 떨어뜨리는 데 매우 효과적이었다. 특히, DMFC에 적용 가능할 것으로 예상되는 SPSF-60은 5 wt% PPSQ를 첨가하여 복합 전해질을 만든 경우 전도도 및 메탄올 투과 특성은 복합화하기 전과 비교하여 거의 동일하지만 함수율이 31 % 감소하는 특성을 나타내었다. 향후 SPSF/PPSQ 복합 전해질막을 이

용하여 DMFC 특성을 평가하는 연구를 진행할 예정이다.

4. 결 론

설폰화된 폴리설폰(sulfonated polysulfone, SPSF)과 poly (phenylmethyl silsequioxane, PPSQ)의 유-무기 복합 전해질막을 제조하여 이온전도도와 메탄올 투과 특성을 조사하였다. SPSF/PPSQ 복합 전해막은 SPSF와 PPSQ를 DMF에 용해하여 캐스팅하는 방법으로 제조하였다. 이 복합 전해질막의 수소 이온 전도도는 상온에서 $2.8 \times 10^{-3} \sim 4.9 \times 10^{-2}$ S/cm이었으며 설폰화도가 증가 할수록 전도도는 증가 하였다. SPSF 과 SPSF/PPSQ 복합 전해질막은 메탄올 투과도와 이온전도도가 정비례함을 알 수 있었으며 PPSQ의 함량이 커질수록 메탄올 투과도 및 전도도가 비례적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 순수한 SPSF에 비해 PPSQ를 함유한 복합 전해질막은 이온 전도도 및 메탄올 투과 특성은 복합화하기 전과 비교하여 거의 동일하지만 함수율을 떨어뜨리는 데 매우 효과적이었다. 본 연구에서 합성한 SPSF/PPSQ 복합 전해질막은 DMFC 의 고분자 전해질로 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

- G. Hoogers in "Fuel Cell Technology", Ed. by G. Hoogers, p9-1, CRC Press, Boca Raton, FL. (2002).
- S. R. Narayanan, T. I. Valdez, and N. Rohatgi in "Handbook of Fuel Cells", Eds. By W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger, p894, John Wiley & Sons, West Sussex (2003).
- A. Kuver, I. Vogel, W. Vielstich, *J. Power Sources* **52**, 77(1994).
- J. Won, S. W. Choi, Y. S. Kang, H. Y. Ha, I. H. Oh, H. S. Kim, K. T. Kim, and W. H. Jo, *J. Membr. Sci.*, **214**, 245 (2003).
- L.J. Hobson, H. Ozu, M. Yamaguchi, and S. Hayase, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1185 (2001)
- J. Roziere and D.J. Jones, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 503 (2003)
- M. Rikukawa and K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
- C. Manea and M. Mulder, *J. Membr. Sci.*, **206**, 443 (2002).
- F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, **197**, 231 (2002).
- B. Yang and A. Manthiram, *Electrochem. Solid State Lett.*, **6**, A229 (2003).
- B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, *J. Membr. Sci.*, **225**, 63 (2003).
- J. Fang, X. Guo, S. Harada, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Macromolecules*, **35**, 9022 (2002).
- K. Miyatake, H. Zhou, H. Uchida, and M. Watanabe, *Chem. Comm.*, **368** (2003).
- D.J. Jones and J. Roziere, *J. Membr. Sci.*, **185**, 41 (2001).
- B. Kumar and J.P. Fellner, *J. Power Sources*, **123**, 132 (2003).
- G. Alberti and M. Casciola, *Solid State Ionics*, **145**, 3 (2001)
- P. Dimitrova, K.A. Friedrich, B. Voget, and U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, **532**, 75 (2002)
- P. Staiti and M. Minutoli, *J. Power Sources*, **90**, 231 (2000).
- F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and E. Passalacqua, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1250 (2000)
- R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, and R. Mulhaupt, *J. Membrane Sci.*, **83**, 211 (1993).
- Noshay, and L.M. Robeson, *J. App. Polym. Sci.*, **20**, 1885 (1976).
- J. J. Sumner, S. E. Creager, J. J. Ma, and D. D. DesMarteau, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 107 (1998).
- B. Ruffmann, H. Silva, B. Schulte, and S. P. Nunes, *Solid State Ionics*, **162-163**, 269 (2003).