

다양한 관능기를 포함한 MMT/SPAES 복합막의 직접 메탄올 연료전지용 적용을 위한 특성평가

김득주*, 황해영*, 김세종*, 홍영택**, 김형준***, 임태훈***, 남상용*[†]

*경상대학교 나노신소재공학과, 공학연구원, 아이큐브 사업단, **한국화학연구원 에너지소재연구센터,

***한국과학기술연구원 연료전지연구센터

Characterization of SPAES Composite Membrane Containing Variously Funtionalized MMT for Direct Methanol Fuel Cell Application

DEUKJU KIM*, HAEYOUNG HWANG*, SEJONG KIM*, YOUNGTAIK HONG**,
HYOUNGJUHN KIM***, TAEHOON LEEM***, SANGYONG NAM*[†]

*School of Materials Science and Engineering, Engineering Research Institute, i-Cube Center,
Gyeongsang National University, Jinju, 660-701, Korea

**Energy Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Yuseong, Daejeon 305-600 Korea

***Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1 Hawolgok-dong,
Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Republic of Korea

ABSTRACT

The Montmorillonite (MMT) in the polymer matrix is expected to reduce methanol permeability due to the tortuous path formed by dispersed silicate layers. However, the polymer composite membranes containing non-proton conducting inorganic particle tend to show low proton conductivity. To solve this problem, we used an ion exchange method to prepare functionalized MMT with various silane coupling agents. The modified MMT was randomly dispersed in sulfonated poly (arylene ether sulfone) (SPAES) matrix to prepare SPAES/modified MMT composite membranes. The performances of hybrid membranes for DMFCs application were investigated. The SPAES/modified composite membrane showed increased proton conductivity compared with the non-modified MMT composite membrane. However, the methanol permeability of the SPAES/modified membrane was higher than that of the non-modified MMT.

KEY WORDS : Direct methanol fuel cell(직접메탄올 연료전지), Montmorillonite(몽모릴로나이트), Polymer electrolyte membrane(고분자 전해질 막), Ion exchange method(이온교환법), Silane coupling agent(실란커플링제)

[†]Corresponding author : walden@gnu.ac.kr

[접수일 : 2011.1.31 수정일 : 2011.2.16 게재확정일 : 2011.2.18]

1. 서 론

최근 이상기후와 기상이변으로 화석연료를 대체할 수 있는 차세대 청정 에너지원으로, 수소를 원료로 이용하는 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC; polymer electrolyte membrane fuel cell)에 대한 관심이 높아지고 있다. 고분자 전해질 연료전지는 우수한 에너지 변환특성과 높은 전류밀도를 나타냄으로써 최근 사용빈도가 높아진 휴대용 가전기기 및 자동차 등의 교통수단에도 적용가능한 장점이 있다. 고분자 전해질 연료전지는 수소를 연료로 사용하는 수소이온 교환막 연료전지(PEFC; proton exchange fuel cell)와 액상의 메탄올을 직접 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료전지(DMFC; direct methanol fuel cell)로 구분된다. 연료전지 시스템의 경우 전해질 막(PEM; proton exchange membrane)이 효율적인 수소전달과 연료투과를 저해함으로써 연료전지 시스템의 전체적인 성능 및 효율을 좌우하는 중요한 인자이다^{1,2)}.

현재 과불소화 전해질막인 Nafion의 경우 우수한 물성과 전기화학적 안정성 및 높은 이온전도도를 가지므로 DMFC용 전해질 막으로 상용화 되어 있다. 그러나 연료인 메탄올에 의한 팽윤도가 높기 때문에 투과도가 높은 단점을 가지고 있다. 실제 구동 시 물리적 성능이 저하되어 생성되는 전류밀도 또한 감소하게 된다^{3,4)}. 그러므로 많은 연구자들이 이 문제를 해결하기 위한 방법 중 연료의 투과도를 낮추기 위한 목적으로 다양한 무기물을 도입한 유·무기 복합막이 제조하였고 이에 대한 특성평가가 이루어졌다. 최근 montmorillonite(MMT), heteropolyacid⁵⁾, zirconium phosphate⁶⁾, silicon oxide, titanium oxide⁷⁾ 등이 첨가된 유·무기 복합막이 DMFC에 적용시키 고자 제조되었다. 그 중 MMT는 실리카 사면체와 알루미늄 팔면체가 겹쳐진 실리케이트 층으로 구성되어 있다. 이는 전해질 막의 물리적 성능을 향상시키며 연료의 투과 경로를 복잡하게 만들어 연료의 투과도를 낮추는 장점을 가지고 있다⁸⁾.

그러나 MMT가 첨가된 복합막의 경우 물리적·열적 성능이 증가하며 메탄올 투과도는 감소하였

다. 그러나 이온전도도가 동시에 감소하는 경향을 나타내어 DMFC적용을 위한 이상적인 전해질 막으로써 제한적인 성능을 가졌다⁹⁾.

본 연구에서는 이온교환법을 이용하여 실리케이트 층간 각각 다른 유기 관능기를 도입시켜 5종류의 개질된 MMT를 준비하였으며 SPAES 고분자 용액에 소량 첨가하여 분산시킨 후 복합막을 제조하였다.

2. Experimental

2.1 Material

본 논문에서 사용된 sulfonated poly(arylene ether sulfone)(SPAES)를 합성하기 위하여 단량체로 사용된 4,4'-biphenol, 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone(DCDPS)를 TCI(Tokyo chemical industry, Japan)사에서 공급되었으며, 사용에 앞서 메탄올을 사용하여 재결정 후 건조하여 사용하였다. Potassium carbonate(PC)는 250°C에서 24시간 이상 건조 후 사용하였다. 30% 발연황산(fuming sulfuric acid, 30% free SO₃), anhydrous toluene은 알드리치(Aldrich chemistry, USA)사에서 구매하여 사용하였으며 더 이상의 정제없이 사용하였다. 또한 고분자 용액의 제조를 위하여 1-Methyl-2-pyrrolidinone(NMP)와 제조된 막의 산 처리를 위하여 sulfuric acid를 대정화학(Daejung chem. Korea)에서 구매하여 사용하였다. SPAES 합성방법은 이전의 방법과 동일한 과정으로 제조되었으며¹⁰⁾ 본 연구에 사용한 MMT(cation exchange capacity of 1.0meq/g)는 Southern clay products(USA)사에서 구매하였으며 개질 전 120°C에서 건조하여 수분이 제거된 후 사용하였다.

2.2 Preparation of modified MMT

실리케이트 층내에 다양한 관능기를 포함하는 MMT를 제조하기 위해 100mL 1-neck round flask에 2g의 MMT와 1N sulfuric acid solution을 20g 혼합하여 6시간 동안 교반시켜 실리케이트 층내의 Na⁺ 이온을 H⁺ 이온으로 치환하였다. 이후 말단기가 다른 4종류의 silicate compound인 tetraethyl orthosilicate

(TEOS), 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (3-MPTMS), 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GPTMS), 3-aminopropyl triethoxysilane(APTES) 2g을 toluene 40mL와 함께 첨가하여 110°C에서 환류하여 반응을 보냈다. 3-MPTMS를 사용한 MMT의 경우 mercaptane 그룹에서 sulfonic acid 그룹으로 변환하기 위하여 hydrogen peroxide 10g과 sulfuric acid 10g을 추가로 첨가하여 추가로 2시간 반응을 더 보냈다. 최종적으로 제조된 생성물을 증류수에 세척하여 잔여 유기물을 제거하였으며 진공 감압 필터하여 100°C에서 24시간 건조 후에 사용하였다.

2.3 Preparation of composite membrane

5wt%의 SPAES 고분자용액을 제조하였으며 도입된 관능기에 따른 전해질 막의 성능평가를 위하여 고분자의 0.5wt%의 개질된 MMT를 첨가하여 분산시킨 후 5×5cm실리콘 고무로 가이드 된 유리관에 부어 IR 램프를 이용하여 약 80°C에서 용매를 휘발시킴으로써 제막 하였다. 약 36시간 휘발시킨 후 1N의 sulfuric acid용액에 100°C에서 2시간 동안 침지시켜 반응을 보낸다. 그 후 최종적으로 sulfonic acid 말단기를 가지는 복합막을 제조하였으며 증류수로 세척하여 표면에 잔존하는 sulfuric acid를 제거하였다. 준비된 막은 특성평가가 이루어지기 전까지 증류수에 보관이 되었으며 막의 평균 두께는 약 100 μ m로 측정되었다.

2.4 Characterization

2.4.1 Structure and property of modified MMT

개질된 MMT내의 구조를 확인하고자 FT-IR(Nicolet IR-200, ThermoFisher Scientific, USA), XRD(SMART-APEX II ULTRA, Bruker AXS, Germany)를 이용하여 평가하였다. 그리고 TGA를 이용하여 열안정성과 도입된 관능기에 따른 분해곡선의 특성 차이를 확인하였다.

2.4.2 Water behavior of composite membranes

여러 온도의 증류수에서 24시간 동안 함침 시킨 후 막의 표면의 물을 제거한 뒤 무게(W_{wet})를 측정하였다. 100°C의 감압 건조오븐에서 24시간 동안 건조한 후 무게(W_{dry})를 측정하여 함수율을 아래식을 이용하여 계산하였다.

$$Wateruptake (\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{wet}} \quad (1)$$

2.4.3 Proton conductivity

수소이온 전도도를 측정하기 위하여 24시간 이상 증류수에 함침 시킨 막을 3×4cm 사이즈로 준비하였다. 전도도 측정 셀에 고정시킨 후 100% 가습 조건 상태에서 SP-300 electrochemical impedance spectroscopy(bio logic science instrument, UK) 모델의 전도도 측정기기를 이용하여 아래의 식에 대입 후 산출하였다.

$$\sigma = l/RA \quad (2)$$

위 식에서 R은 측정된 막의 저항값, l은 전극 사이의 길이(cm), A는 막의 단면적(cm^2)을 각각 나타낸다.

2.4.4 Methanol permeability and membrane selectivity

메탄올 투과도 측정은 2개의 용기(container)로 구성된 기구를 이용하여 측정하였다. A용기에는 2ml의 메탄올 수용액 80mL를 채우고 B용기에는 증류수 80mL를 채워 측정하는 동안 마그네틱바를 이용하여 계속 교반을 해주었다. 메탄올 투과도는 가스 크로마토그래피(GC-M600D, Younglin instrument)로 시간에 따른 B용기의 메탄올 농도 피크를 측정하여 아래의 식을 이용하여 계산하였다. 아래의 식에서 C_A 와 C_B 는 A셀과 B셀의 메탄올 농도를 나타내며 t는 투과시간, V_B 는 각 용기의 용량을 나타내며 L는 막의 두께, A는 막의 유효면적을 나타낸다.

또한 메탄올 연료전지에 최적화된 분리막의 조성

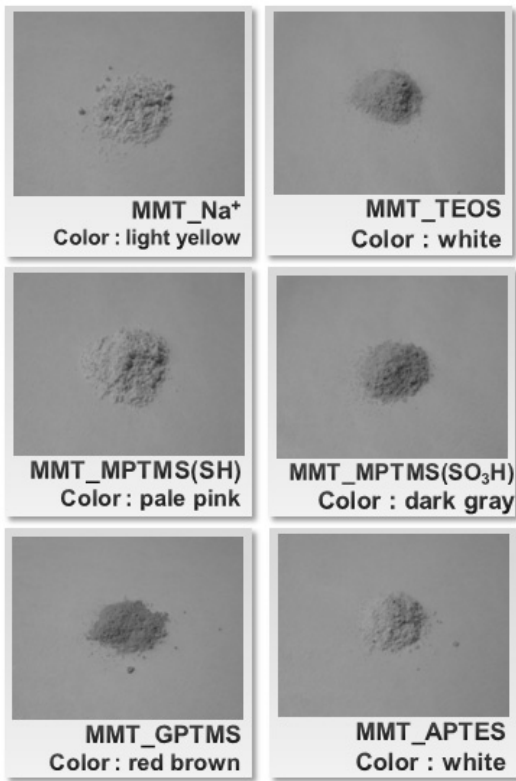


Fig. 1 Photograph of the prepared MMT.

을 확인하기 위하여 선택도를 측정하였다. 선택도는 메탄올 투과도와 수소이온 전도도의 비를 나타낸다.

$$P = \frac{V_B L (dC_{B(t)}/dt)}{C_A A} \quad (3)$$

3. Result and discussion

3.1 Structure and property of modified MMT

본 연구에서 제조된 MMT의 구조를 확인하고자 FT-IR, TGA, XRD 등을 사용하였다.

먼저 Fig. 1에 만들어진 MMT들의 사진을 나타내었다. Fig. 1에 나타내듯이 순수한 MMT는 개질된 후의 색상이 다르게 변하여 육안으로 변화를 관

Table 1 FT-IR band assignment of modified MMT

Sample	Band (cm ⁻¹)	Assignment
MMT_SiOH	3694	-SiOH
	830-1160	
MMT_SH	2553	-SH
MMT_SO ₃ H	1510	-SO ₃ H
MMT_COH	2980-2840	-CH ₂
	1040	C-O-C
	804	-CH ₂ wag
MMT_NH ₂	3411-3045	-NH
	1610, 1513	-NH ₂ bending

찰 할 수 있었다. 또한 FT-IR을 통하여 도입된 관능기 특성피크를 관찰한 결과를 아래의 Table 1에 정리하였다. 그 결과 modification 후의 MMT의 경우 각각 사용된 실리케이트 화합물의 말단기의 종류에 따라 상이한 특성피크를 나타내므로 층간 치환기들의 도입 유·무 확인이 가능하였다.

또한 TGA를 통하여 열분해거동을 관찰 하였으며 이를 Fig. 2에 나타내었다.

개질된 MMT의 경우 순수한 MMT와 상이한 분해곡선을 나타내었다. 개질된 MMT의 경우 모든 샘플이 100~300°C에서 실리케이트 그룹의 수분이탈로 인한 분해곡선이 관찰된다¹¹⁾. MMT_SH는 220~

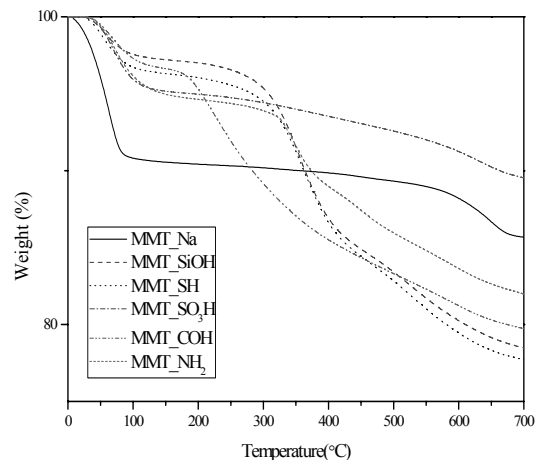


Fig. 2 Thermal decomposition of the prepared MMT.

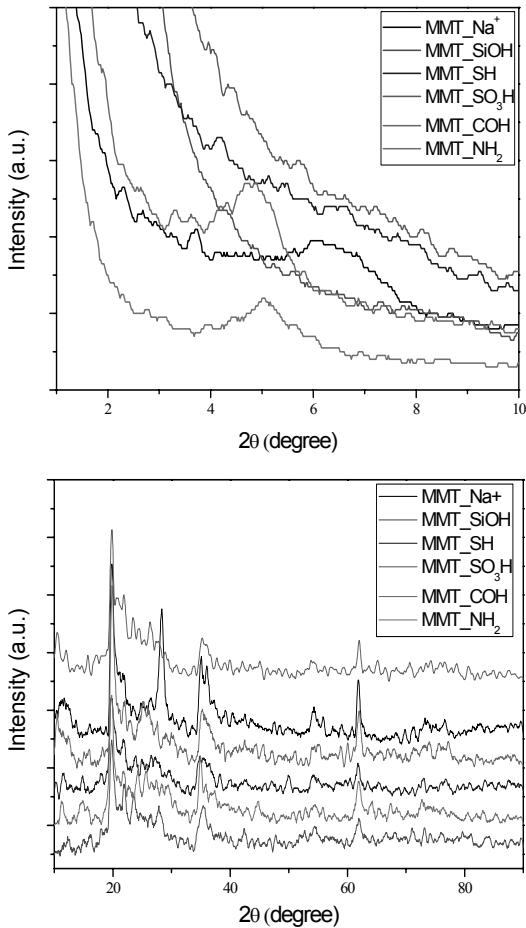


Fig. 3 XRD analysis of the prepared MMT.

400°C에서 머캅탄그룹이 분해되었으며, MMT_{SO₃H}의 경우 300~600°C에서 술폰산기의 이탈이 관찰되었다^{12,13}. 또한 MMT_{COH}의 경우 160~270°C에서 탄화수소그룹의 분해로 인한 감소곡선을 나타내었다¹⁴. MMT_{NH₂}는 200~400°C에서 alkyl ammonium group의 분해로 인한 감소곡선¹⁵을 나타냄으로써 상이한 실리케이트 화합물을 이용하여 MMT를 제조하였을 때 각기 다른 관능기를 포함한다는 것을 확인하였다. 또한 개질과정을 통한 MMT내의 구조 변화를 확인하고자 XRD분석을 하였다. 순수한 MMT는 6.8°와 28°에서 고유피크가 관찰이 되는데 개질과정을 거친 MMT의 경우 모두 28°에서 관찰되는 고유피크가 사라졌다. 그리고 개질된 MMT 모두

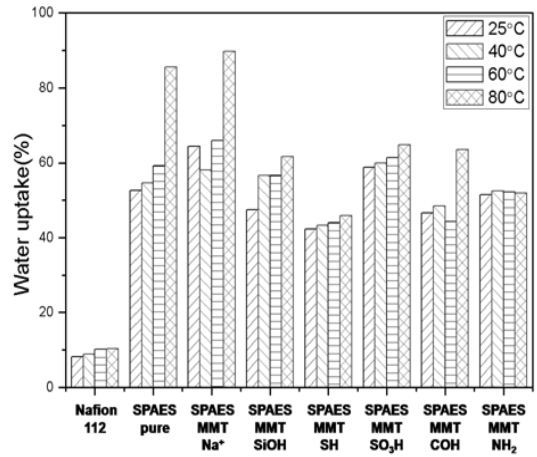


Fig. 4 Water uptake of the prepared composite membrane at various temperature.

6.8° 이하로 피크가 이동이 되었으며 이를 통하여 실리케이트 층간의 거리가 넓어졌음을 확인할 수 있었다¹⁶.

3.2 Water behavior of composite membranes

수소이온전도도는 수분보유량에 따라 많은 영향을 끼치게 되므로 연료전지용 고분자 전해질막의 경우 높은 수분 보유력이 요구되므로 함수율을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 전체적으로 Nafion112에 비하여 SPAES 전해질막은 높은 함수율을 나타내었다. 순수한 MMT의 경우 높은 물과의 친화력으로 가장 높은 함수율을 나타내었다. 개질과정을 거쳐 제조된 MMT의 경우 친수성 성질을 가지는 술폰산그룹이 치환된 MMT가 가장 높은 함수율을 가졌다. 결과적으로 각기 다른 관능기들의 종류 중 상대적으로 술폰산기가 수분과 가장 높은 친화력을 가진다는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 Proton conductivity

0.5wt%, 2.0wt%의 개질된 무기물이 첨가된 SPAES/modified MMT 복합막과 Nafion112의 이온전도도 측정값을 Fig. 5에 나타내었다. Nafion112의 경우

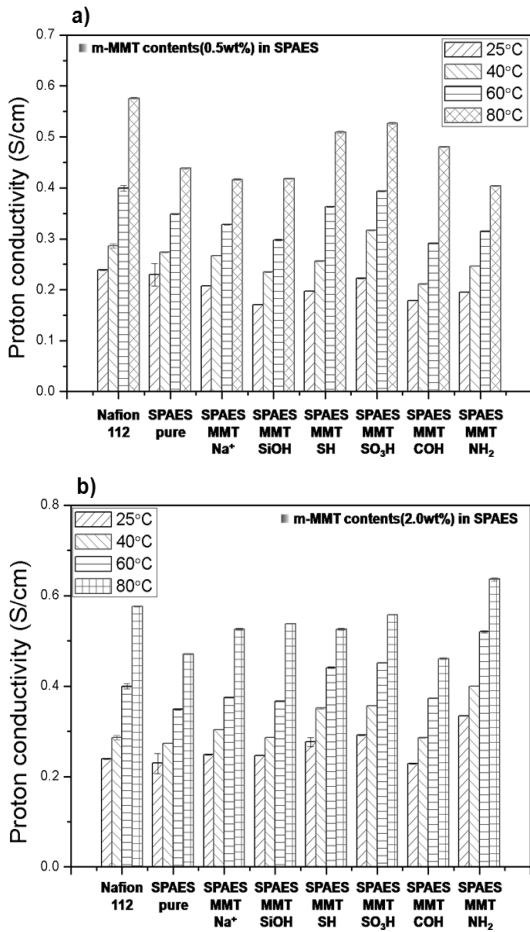


Fig. 5 Proton conductivity of SPAES/modified MMT composite membrane at the various temperature under 100% relative humidity.

많은 논문에서 평가되어 왔지만 측정조건과 측정방법, 측정기기의 차이에 의하여 데이터 값의 차이가 나타난다. 본 연구에는 100% 가습상태에서 10회 측정 후 평균값을 정리하였다.

이온전도도는 vehicle mechanism에 영향을 받는데 vehicle mechanism란 -H₂O 또는 -CH₃OH와 같은 친수성 그룹을 통한 수소이온 전달 이론으로 이는 막내의 수분에 영향을 받게 된다.

또한 -OH 또는 -SO₄⁻, -NH₃⁺와 같은 이온전달 그룹들을 통해 수소이온이 jumping되어 이동하는 Grotthus mechanism에 영향을 받게 된다¹⁷⁾. Fig. 5의 위 그래

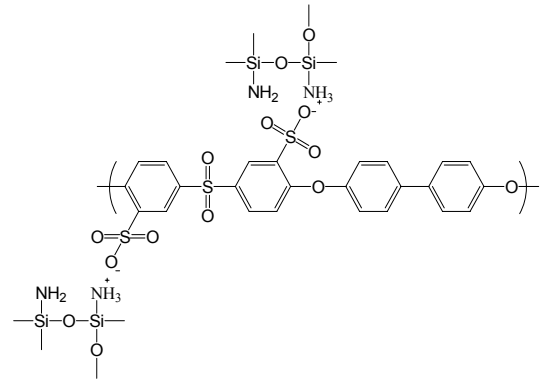


Fig. 6 Representative molecular interactions in SPAES-MMT-NH₂ composite membrane.

프는 0.5wt%의 MMT가 첨가된 복합막의 전도도를 나타내었다. 술폰산기를 포함하는 MMT를 첨가한 복합막이 다른 복합막에 비하여 높은 이온전도도를 나타내었다. 이는 술폰산기가 다른 치환기보다 수분과의 친화력이 높으며 수분 보유력이 높다는 것을 나타내며 함수율 측정결과와 일치하는 경향을 나타내었다. MMT의 함량이 증가 되었을 때 전도도의 변화를 알아보기 위하여 2.0wt%의 개질된 MMT가 첨가된 복합막의 전도도를 나타내었다. 위 그림에 나타내듯이 grotthus mechanism에 영향을 받는 NH₂그룹이 포함된 복합막이 가장 높은 전도도를 나타내었다. 이는 MMT내의 NH₂그룹과 SPAES내의 SO₃H 그룹의 상호작용으로 결합 후 남은 NH₂그룹의 영향으로 더욱 bulky한 수분보유량을 가지며 친수성이 높아져 높은 전도도를 나타내었다¹⁸⁾.

3.4 Methanol permeability and membrane selectivity

개질된 MMT가 첨가되었을 때 제조된 복합막의 메탄올 투과도를 Fig. 7에 나타내었다. 순수한 MMT가 첨가되었을 경우 MMT내의 실리카이트층이 메탄올의 투과 경로의 장애물이 되어 투과도가 낮아짐을 확인할 수 있다. 그러나 개질된 MMT가 첨가되었을 경우 전체적으로 메탄올 투과도가 증가되었다.

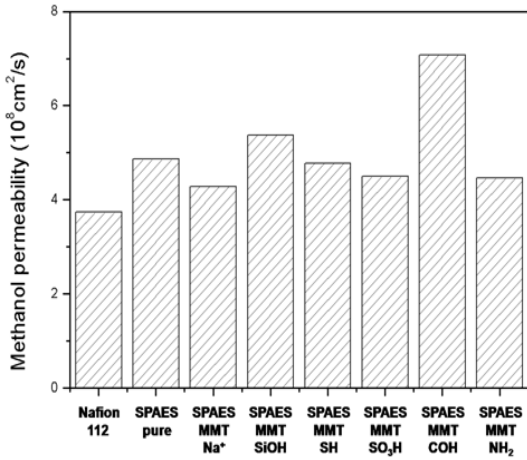


Fig. 7 MeOH permeability of the prepared composite membrane.

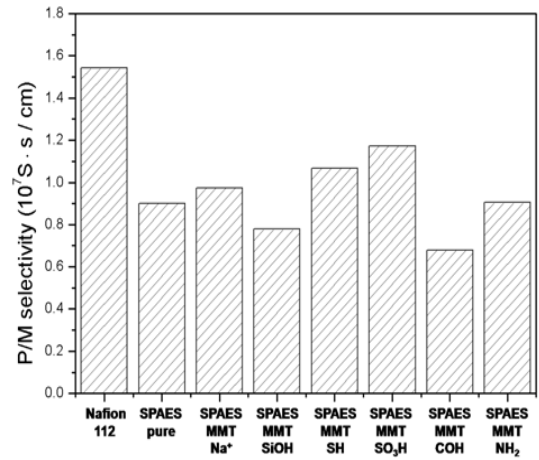


Fig. 8 Selectivity of the prepared composite membrane.

이는 유기화된 MMT의 친수성이 증가되었으며 알콜류는 친수성 그룹(-OH, -SO₃H)과 더욱 친화력이 높아져 많은 양의 메탄올 투과도가 나타나게 된다¹⁹⁾.

고성능의 연료전지 구동을 위한 전해질 막의 요건으로 높은 수소이온 전도도와 낮은 메탄올 투과도가 있다. 이에 효율적인 전해질막의 제조를 위한 특성평가로 선택도가 있다. 선택도란 메탄올 투과도와 이온전도도를 동시에 달성하기 위해 두 가지 항목을 점목시켜 그 값을 나타내는 것이다. 그러므로 높은 선택도를 가지는 전해질 막은 가장 이상적으로 직접메탄올 연료전지용으로 적용할 수 있다는 것을 의미한다. 본 연구에서 평가된 복합막의 선택도를 Fig. 8에 나타내었다. 측정 결과, 술폰산기가 도입된 MMT가 첨가된 복합막이 준비되어진 SPAES 복합막 중 가장 높은 이온 전도도와 상대적으로 낮은 메탄올 투과도를 나타냄으로써 가장 효율적인 전해질 막으로 나타났다. 그러나 Nafion112에 비교적 낮은 선택도를 가짐을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존 MMT 복합막의 장점인 낮은 메탄올의 투과도를 유지하면서 단점인 수소이온전도

도의 감소 문제를 해결하기 위하여 MMT 내에 다양한 유기관능기를 도입시켜 개질한 후 hydrocarbon 계열인 SPAES 전해질 막에 개질된 MMT를 소량 첨가하여 영향에 대하여 평가하였다.

순수한 SPAES막의 경우 Nafion막에 비해 이온 전도도의 감소가 있으며 메탄올의 투과도 소폭 증가하였음에도 불구하고 개질된 MMT가 도입되어 물 흡수율이 증가 되었으며 메탄올 투과도가 감소 되고 열적 안정성이 향상되었다. 또한 SO₃H기가 포함된 MMT 복합막의 경우 60°C이하의 온도에서 상용 Nafion에 비하여 높은 전도도 값을 나타내고 2.0wt%의 MMT-NH₂가 첨가된 복합막의 경우 전체 온도에서 Nafion막보다 높은 전도도를 나타내었다. 동시에 MMT 고유의 장점인 연료의 투과를 효과적으로 막아주기 때문에 장기적인 안목으로 봤을 때 연료전지용 전해질 막으로써 적용가능성이 높음을 확인하였다.

본 연구에서는 소량(0.5wt%)의 MMT를 첨가하여 특성평가를 진행하였으나, 일반적으로 무기물이 첨가된 유·무기 복합막의 경우 더 높은 함량(~30wt%)이 첨가되어 복합막을 제조 할 수 있으며 함량이 증가할 경우 메탄올 투과도가 감소되는 경향을 나타내므로 더 높은 선택도를 나타낼 수 있을 것이라 기대가 된다.

후 기

본 연구는 두뇌한국(brain korea)21과 지식경제부 핵심소재원천기술개발사업의 지원 하에 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) M. J. Escudero, E. Hontanon, S. Schwartz, M. Boutonnet, and L. Daza, "Development and performance characterization of new electrocatalysts for PEMFC", Journal of Power Sources, Vol. 106, No. 1, 2002, p. 206.
- 2) A. Heinzel, and V. M. Barragan, "A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells", Journal of Power Sources, Vol. 84, No. 1, 1999, p. 70.
- 3) S. Slade, S. A. Campbell, T. R. Ralph, and F. C. Walsh, "Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes", J. Electrochem. Soc., Vol. 149, No. 12, 2002, p. A1556.
- 4) O. Savadogo, "Emerging membranes for electrochemical systems:(I) Solid polymer membranes for fuel cell systems", J. New. Mater. Electrochem. Syst. Vol. 1, No. 1, 1998, p. 47.
- 5) C. W. Lin, R. Thangamuthu, C. J. Yang, "Proton-conducting membranes with high selectivity from phosphotungstic acid-doped poly(vinyl alcohol) for DMFC applications", J. Membr. Sci. Vol. 253, No. 1, 2005, p. 23.
- 6) V.S. Silva, B. Ruffmann, S. Vetter, A. Mendes, L.M. Madeira, S.P. Nunes, "Performance and efficiency of a DMFC using non-fluorinated composite membranes operating at low/medium temperatures", Journal of Power Sources, Vol. 145, No. 2, 2005, p. 205.
- 7) F. Lufrano, V. Baglio, P. Staiti, A.S. Arico, V. Antonucci, "Development and characterization of sulfonated polysulfone membranes for direct methanol fuel cells", Desalination, Vol. 199, No. 1, 2006, p. 283.
- 8) Z. Gaowen, Z. Zhentao, "Organic/inorganic composite membranes for application in DMFC", J. Membr. Sci., Vol. 261, No. 1, 2005, p. 107.
- 9) D. H. Jung, S. Y. Cho, D. H. Peck, D. R. Shin and J. S. Kim, "Preparation and performance of a Nafion[®]/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell", Journal of Power Sources Vol. 118, No. 1, 2003, p. 205.
- 10) C. H. Lee, K. A. Min, H. B. Park, Y. T. Hong, B. O. Jung, Y. M. Lee, "Sulfonated poly (arylene ether sulfone)-silica nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell (DMFC)", J. Membr. Sci., Vol. 303, No.1, 2007, p. 258.
- 11) T. Uma and M. Nogami, "Structural and Transport Properties of Mixed Phosphotungstic Acid/Phosphomolybdic Acid/SiO₂ Glass Membranes for H₂/O₂ Fuel Cells", Chem. Mater. Vol 19, No. 15, 2007, p. 3604.
- 12) F. N. Cayan, M. Zhi, S. R. Pakalapati, I. Celik, N. Wu and R. Gemmen, "Effects of coal syngas impurities on anodes of solid oxide fuel cells", Journal of Power Sources, Vol. 185, No. 2, 2008, p. 32.
- 13) 임영돈, 서동완, 이순호, M. M. Islam, 강다립, 김환기, "고분자 전해질 막 연료전지를 위한 Bisphenol-TP를 포함한 Poly(ether sulfone)s 고분자 막의 합성과 특성, 한국수소 및 신에너지 학회 논문집, Vol. 21, No. 4, 2010, p. 307.
- 14) T. Inoue, T. Uma and M. Nogami, "Performance of H₂/O₂ fuel cell using membrane electrolyte of phosphotungstic acid-modified 3-glycidoxypropyl-trimethoxysilanes", J. Membr. Sci., Vol. 323, No. 1, 2008, p. 148.
- 15) M. Zanetti, G. Camino, P. Reichert, and R. Miilhaupt, "Thermal Behaviour of Poly(propylene) Layered Silicate Nanocomposites", Macromol. Rapid Commun., Vol. 22, No. 3, 2001, p. 176.

- 16) R. Gosalawit, S. Chirachanchai, S. Shishatskiy and S. P. Nunes, "Sulfonated montmorillonite/sulfonated poly(ether ether ketone) (SMMI/SPEEK) nanocomposite membrane for direct methanol fuel cells (DMFCs)", *J. Membr. Sci.*, Vol. 323, No. 2, 2008, p. 337.
- 17) J. R. Salgado, "Study of basic biopolymer as proton membrane for fuel cell systems", *Electrochim. Acta*, Vol.52, No. 11, 2007, p. 3766.
- 18) T. Tezuka, K. Tadanaga, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "Inorganic—Organic Hybrid Membranes with Anhydrous Proton Conduction Prepared from 3-Aminopropyltriethoxysilane and Sulfuric Acid by the Sol—Gel Method", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 28, No. 51, 2006, p. 16470.
- 19) Tiezhu Fu, Zhiming Cui, Shuangling Zhong, Yuhua Shi, Chengji Zhao, Gang Zhang, Ke Shao, Hui Na and Wei Xing, "Sulfonated poly(ether ether ketone)/clay-SO₃H hybrid proton exchange membranes for direct methanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 185, No. 1, 2008, p. 32.