

고온/저가습 PEMFC 운영을 위한 Nafion[®]/ZrO₂-TiO₂ 복합 전해질 막의 특성 연구

박기태*, 전정환*, 최동웅*, 김성현*[†]

*고려대학교 화공생명공학과

A Characterization Study on Nafion[®]/ZrO₂-TiO₂ Composite Membranes for PEMFC Operation at High Temperature and Low Humidity

KITAE PARK*, JEONGHWAN CHUN*, DONGWOONG CHOI*, SUNGHYUN KIM*[†]

*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 1 Anam-Dong,
Seongbuk-Ku, Seoul, 136-713, Korea

ABSTRACT

ZrO₂-TiO₂ binary oxides with various Zr:Ti molar ratios were prepared by sol-gel method and Nafion[®]/ZrO₂-TiO₂ composite membranes were fabricated for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) at high temperature and low humidity. Water uptake, Ion exchange capacity (IEC), and proton conductivity of Nafion[®]/ZrO₂-TiO₂ composite membranes were characterized and these composite membranes were tested in a single cell at 120°C with various relative humidity (R.H.) conditions. The obtained results were compared with the unmodified membranes (Nafion[®] 112 and Recast Nafion[®]). A Nafion[®]/ZrO₂-TiO₂ composite membrane with 1:3 of Zr:Ti molar ratio showed the highest performance. The performance showed 500 mW/cm² (0.499V) at 120°C, 50% R. H., and 2 atm.

KEY WORDS : PEMFC(고분자 전해질 연료전지), ZrO₂-TiO₂ binary oxides(ZrO₂-TiO₂ 복합산화물), Sol-gel method(졸-겔법), Composite membrane(복합막), Water uptake(물함유율), IEC(이온교환능)

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 전력 생산 효율이 높고 소음이 적으며 환경오염 물질을 거의 발생시키지 않는 장점으로 인해 가까운 미래에 수송용 발

전장치에 적용이 가능할 것으로 예상되고 있다^{1,2)}.

고분자 전해질막은 PEMFC의 핵심 구성 요소로서 수소이온 전도체의 역할 뿐 아니라 음극과 양극을 분리하는 역할도 수행한다³⁾. 듀폰사에서 제조한 나피온(Nafion[®])은 플루오르로 치환한 술폰산(perfluorosulfonic acid, PFSA) 막으로써 기계적, 화학적 물성이 우수하여 현재 PEMFC용 전해질 막으로 가장 널리 사

[†]Corresponding author : kimsh@korea.ac.kr

[접수일 : 2010.11.4 수정일 : 2011.2.16 게재확정일 : 2011.2.18]

용되고 있다. PEMFC를 고온/저가습 조건에서 운전할 경우 양극의 반응성이 향상되고 수막현상 및 촉매의 오염을 저감할 수 있으며, 효율적인 열관리 등의 다양한 장점이 발생한다⁴⁵⁾. 현재 가장 많이 사용되는 Nafion®과 같은 PFSA 막의 경우, 80°C 이하의 온도에서는 우수한 성능을 나타낸다. 그러나 100°C 이상의 온도와 50% 이하의 낮은 가습 조건에서는 기계적, 열적 안정성과 수소이온 전도도 등의 물성이 감소하여 급격한 전지 성능저하를 보인다. 이에 따라 많은 연구들이 고온/저가습 조건에서 발생하는 전해질 막의 성능저하를 해결하기 위해 진행되어 왔다. 고온/저가습 조건에서 발생하는 전해질 막의 건조를 방지하기 위하여 수분을 잘 흡수할 수 있는 무기물을 첨가하는 연구를 예로 들 수 있다^{2,3,6-8)}. 이러한 연구를 통해 ZrO₂, SiO₂, TiO₂ 또는 ZrO₂/SO₄와 같은 무기입자들을 Nafion®에 첨가해 복합전해질 막을 제조함으로써 전해질 막의 수소이온 전도도 및 흡수율을 높일 수 있다는 사실을 알게 되었다.

이번 연구에서는 무기 충전제를 포함한 복합전해질막이 고온 저가습 조건에서 운전되는 PEMFC의 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Nafion® 막에 무기 충전제로서 2성분 계 무기입자인 ZrO₂-TiO₂ 입자를 합성하여 첨가하였고, Zr:Ti의 비율을 달리 하며 Nafion®/ZrO₂-TiO₂ 복합막을 제조하여 실험하였다. ZrO₂-TiO₂ 입자의 물리적, 화학적 물성을 XRD, TGA를 통해 측정하였고, Nafion®/ZrO₂-TiO₂ 복합막의 흡수율, 이온교환능(IEC), 수소이온 전도도를 측정하였다.

2. 실험

2.1 ZrO₂-TiO₂ 입자 합성

ZrO₂-TiO₂ 복합 무기입자는 H. Zou 등이 발표한 논문¹⁰⁾을 바탕으로 Fig. 1과 같이 합성하였다. 우선 TiCl₄ 또는 ZrClO₂를 증류수에 녹이고 이 용액에 NH₄OH를 첨가하여 Ti(OH)₄ 또는 Zr(OH)₄를 침전시킨다. 이렇게 만들어진 침전물을 필터링을 통해

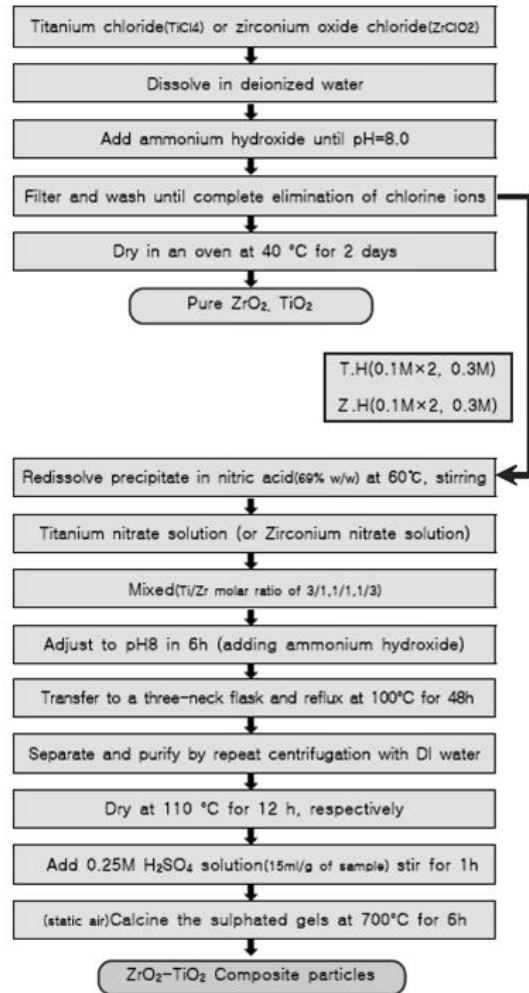


Fig. 1 Flow chart for the preparation of ZrO₂-TiO₂ binary oxide.

걸러낸 후 증류수를 이용해 수차례 세척해 줌으로써 염소이온을 완전히 제거해 준다. 염소를 완전히 제거한 침전물을 질산에 녹여 질산염 용액을 만든다. Ti이 녹아있는 질산염 용액과 Zr이 녹아있는 질산염 용액을 Zr:Ti의 비율이 1:3, 1:1, 3:1이 되도록 각각 혼합하여 주교 수산화암모늄을 이용하여 pH를 8로 조절해 준다. 혼합된 용액을 환류를 통해 다시 침전을 시켜 줌으로써 ZrO₂-TiO₂ 복합 무기입자를 얻게 되는데 Zr:Ti의 비율에 따라 ZT13, ZT11, ZT31로 명명하였다.

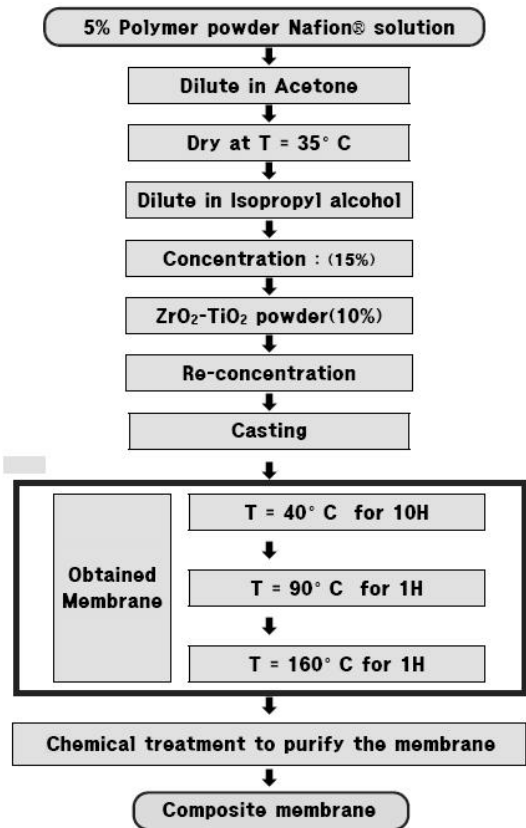


Fig. 2 Flow chart for the preparation of ZrO₂-TiO₂ composite membrane.

2.2 복합 전해질막 제조

10%(w/w) Nafion[®] 용액(DuPont)을 50°C에서 15%(w/w)로 농축시킨다. 농축된 Nafion[®] 용액과 IPA(isopropyl alcohol)에 분산되어 있는 ZrO₂-TiO₂ 입자를 혼합하여 현탁액을 제조한다. 이렇게 제조된 현탁액을 독터 블레이드 코팅방법을 이용하여 유리판 위에 도포한 후 열처리 과정을 거쳐 복합 전해질막을 얻는다. 제조된 복합전해질막은 증류수에 10분, 80°C의 5wt.%의 과산화수소용액에 1시간, 80°C의 1 M 황산용액에 1시간, 100°C의 증류수에 1시간 동안 담지하여 불순물을 제거한다. 복합전해질막을 제조하는 순서는 Fig. 2와 같다.

2.3 막전극접합체 (MEA) 제조

Pt/C(E-Tek Inc.), 10%(w/w) Nafion[®] 용액, IPA를 혼합한 후 10분간 초음파처리를 하여 촉매 잉크를 제조한다. 촉매잉크를 전해질막 양쪽면에 Pt 담지량이 0.4mg/cm²가 되도록 스프레이를 사용하여 코팅한 후 4시간 동안 50°C에서 건조하여 막전극접합체를 제조한다.

2.4 무기입자와 전해질막 물성측정

2.4.1 함수율과 이온교환능 (IEC) 측정

전해질 막의 함수율은(W_{up}%) 다음과 같은 과정을 거쳐 얻어진다. 전해질막 샘플을 상온에서 12시간동안 물에 담지한 후 젖은 상태의 질량(W_{wet})을 측정하고, 100°C 진공오븐에서 2시간동안 건조시킨 후 건조 상태의 질량(W_{dry})을 측정한다. 이렇게 얻어진 질량을 식 (1)에 대입하여 함수율을 구한다.

$$W_{up}\% = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

이온교환능은(IEC) 산-염기적정을 통해 측정하였다. 전해질막 샘플을 12시간동안 상온에서 1M의 염화나트륨 용액에 담지한 후 이 용액을 0.01M의 수산화나트륨 용액으로 적정한다. 이때 사용된 적정용액의 부피에 따른 pH를 그래프로 그려 식 (2)에 대입하여 이온교환능을 계산한다.

$$IEC = \frac{V \times M}{m} \quad (2)$$

여기서 IEC는 이온교환능(meq.g⁻¹)이고, V는 당량점에서의 적정용액의 부피(ml), M은 적정요액의 몰농도, m은 건조상태의 전해질막 샘플의 질량(g)이다.

2.4.2 수소이온 전도도 측정

전해질 막의 수소이온 전도도 측정은 전기화학 임피던스 측정장치(IM 6ex, Zahner)를 사용하여 4전극 실험을 통해 측정하였다. 실험을 통해 얻어진 값을 식 (3)에 대입하여 수소이온 전도도(σ)를 계

Table 1 Chemical and physical properties of the tested membranes

Membrane identification	Inorganic filler (molar ratio)	Content of inorganic filler (% , w/w)	Water uptake	Thickness (μm)	Proton conductivity (S cm ⁻¹)	IEC (meq g ⁻¹)
Nafion 112	-	-	24	50	0.2249	0.82
Recast Nafion	-	-	24	52	0.2297	0.835
N/Z	ZrO ₂	10	26	52	0.3066	0.861
N/10-ZT31	ZrO ₂ -TiO ₂ (Zr:Ti=3:1)	10	28	52	0.2946	0.858
N/10-ZT11	ZrO ₂ -TiO ₂ (Zr:Ti=1:1)	10	33	52	0.2711	0.825
N/10-ZT13	ZrO ₂ -TiO ₂ (Zr:Ti=1:3)	10	36	52	0.2501	0.813
N/20-ZT13	ZrO ₂ -TiO ₂ (Zr:Ti=1:3)	20	36	54	0.2415	0.811
N/30-ZT13	ZrO ₂ -TiO ₂ (Zr:Ti=1:3)	30	37	54	0.2398	0.815
N/T	TiO ₂	10	38	51	0.2392	0.796

산하였다.

$$\sigma = \frac{l}{R \times S} = \frac{l}{R \times (d \times w)} \quad (3)$$

σ는 수소이온 전도도(S·cm²), l은 백금 전극간의 간격(cm), R은 측정된 저항(Ω), S는 전해질막의 단면적(cm²)이다. d와 w는 전해질막의 두께와 폭(cm)을 의미한다.

2.4.3 물리화학적 성질

전해질막 내부구조는 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4300)을 사용하여 관찰하였다. 직접 합성한 무기입자의 X선 회절분석(XRD)은 Cu-Kα 선을 사용하는 Philips XPRET MPD 장치를 이용하여 2θ를 5°에서 85°까지 수행하였다. 복합 전해질막의 열적 안정성과 무기 복합산화물의 함량을 확인하기 위하여 열중량분석(TGA)을 실시하였다. 질소 분위기에서 25°C에서 700°C까지 10°C/min의 승온 속도로 실험을 진행하였다.

2.5 단위전지 성능측정

단위전지 성능측정은 활성면적이 9cm²인 단위전

지를 사용하였고, H₂/Air 조건에서 실험을 진행하였다. 전지 온도는 120°C로 고정하였고, 가습기의 온도를 조절하여 다양한 가습조건을 사용하였으며 2atm의 가압조건에서 전지성능 측정을 진행하였다. 도입되는 기체의 양론비는 수소 1.5, 공기 2.0으로 실험하였다. 전자부하기(electronic load, EP-1000, daegil electronic Co.)를 사용하여 정전류(constant current) 방식으로 성능측정을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 무기입자 및 전해질막 물성평가

이번 실험에서 사용된 전해질 막의 기본 물성 측정결과는 Table 1에 정리하여 나타내었다.

무기입자의 함량과 Zr/Ti 조성에 따른 영향을 알아보기 위하여 다양한 복합전해질 막을 제조하여 실험하였다 .

Fig. 3에 볼밀 작업 전 후의 무기입자의 입도 분포를 나타내었다. Fig. 3에 따르면 볼밀 작업을 통해 무기입자의 평균 입도를 138.9nm에서 28.8nm까지 줄일 수 있다. 볼밀 처리 전의 무기입자는 입자 크기가 크고 입도 분포가 넓어 Nafion[®] 고분자 매트릭

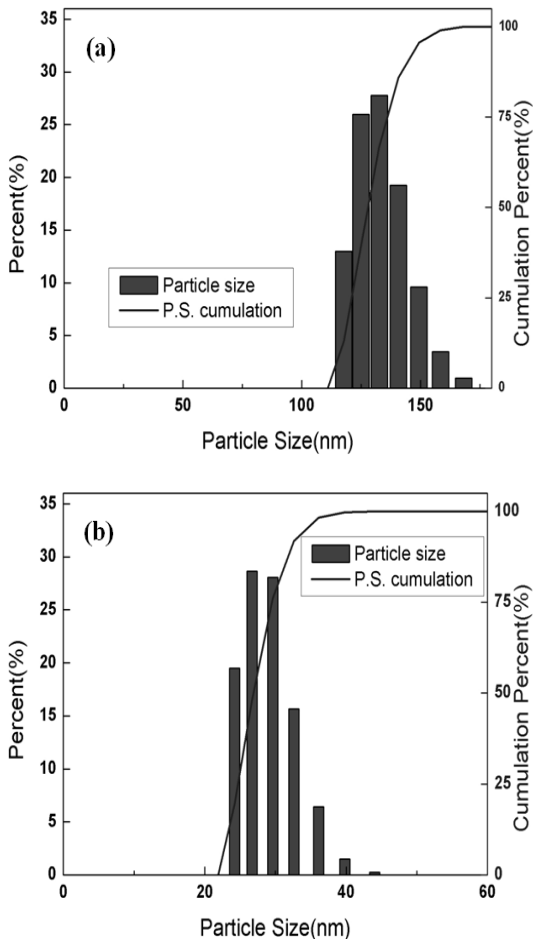


Fig. 3 The particle size distribution of ZrO_2-TiO_2 ; (a) before ball mill treatment (b) after ball mill treatment.

스 내에 고르게 분산시키기가 힘들다. 반면에 불밀 처리 후의 무기입자는 충분히 작은 크기를 나타내며 입도분포 또한 좁아 Nafion[®] 고분자 내에 고르게 분산시킬 수 있다.

Fig. 4에 ZrO_2 , TiO_2 , ZrO_2-TiO_2 복합 무기입자의 XRD 분석결과가 나타나있다. 3가지의 ZrO_2-TiO_2 복합입자의 XRD 패턴을 보면 30.7°에서 큰 피크를 보이는데 이러한 결과는 ZrO_2-TiO_2 복합입자가 성공적으로 합성되었다는 것을 의미한다¹⁰⁾.

전해질막의 단면은 FE-SEM을 사용하여 2,000 배의 배율로 촬영하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5

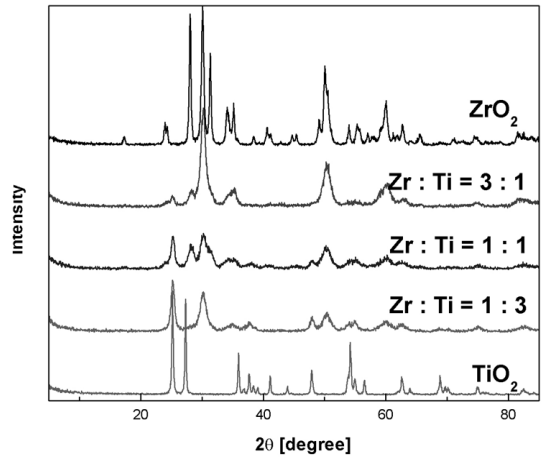


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of ZrO_2 , ZrO_2-TiO_2 and TiO_2 particles.

(a)는 Nafion[®] 전해질 막의 단면이고 Fig. 5 (b)는 복합전해질막 N/10-ZT13의 단면이다. 복합 전해질 막 N/10-ZT13의 단면을 보면 하얀색으로 보이는 복합 무기입자가 고분자막 매트릭스 사이에 고르게 분포되어 있는 것을 확인 할 수 있다.

이번 실험에 사용된 전해질 막의 함수율과 이온 교환능을 그래프로 정리하여 Fig. 6에 나타내었다. 함수율과 이온교환능 모두 전체적으로 무기입자를 포함하고 있는 복합전해질막이 기존의 Nafion[®] 전해질 막에 비해 우수한 것을 확인할 수 있다. 복합 전해질 막 내의 TiO_2 의 함량이 증가할수록 전해질 막의 함수율은 증가하는 경향을 보였지만 이온교환능은 감소하는 경향을 나타냈다. 현재까지 ZrO_2-TiO_2 와 ZrO_2-SiO_2 의 루이스 산점 (Lewis acid site)과 브뢴스테드 산점(Brönsted acid site)에 관하여 많은 연구가 이루어져 왔다⁹⁻¹¹⁾. Ti의 함량이 증가함에 따라 루이스 산점이 증가하고 Zr의 함량이 증가함에 따라 브뢴스테드 산점이 증가하는 것으로 알려져 있다. 브뢴스테드 산점은 여분의 양성자 교환점을 증가시키고, 루이스 산점은 물분자를 흡수하는 역할을 수행하므로 Ti의 함량이 증가하고 Zr의 함량이 감소함에 따라 함수율은 증가하고 이온교환능은 감소하게 된다. 따라서 적절한 혼합비율로 ZrO_2 와 TiO_2

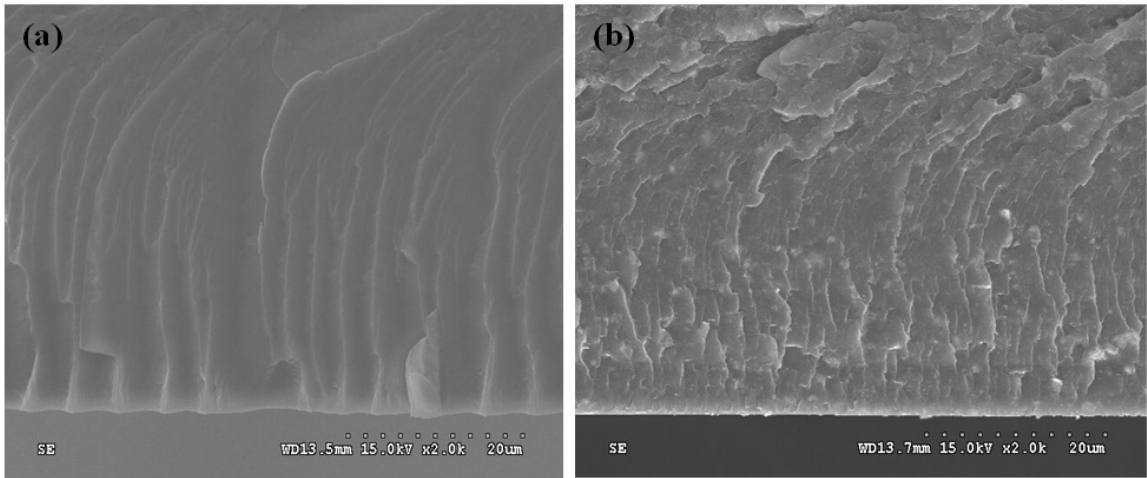


Fig. 5 Cross-sectional SEM images; (a) Nafion[®] 112 (b) composite membrane N/10-ZT13.

를 Nafion[®]에 첨가하면 이온교환능과 함수율이 우수한 복합 전해질 막을 제조할 수 있다.

이번 실험을 통해 제조한 복합 전해질 막의 열적 안정성과 무기입자의 함량을 확인하기 위해 진행한 열중량 분석(TGA) 결과가 Fig. 7에 나타나 있다. 100°C 부근에서의 질량 감소는 전해질막 내의 수분의 증발에 의한 것이고, 280°C에서의 2번째 질량 감소는 술폰기(sulfone group)의 분해에 의한 것이다. 마지막으로 480~490°C에서의 질량 감소는 고분자

사슬이 분해되면서 발생한다. Nafion[®] 112의 고분자 사슬이 분해되는 시점이 400°C인 것에 반해 복합 전해질 막의 경우 480~490°C 사이인 것으로 보아 무기입자 첨가에 의해 전해질 막의 열적안정성이 우수해지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 이러한 복합 전해질 막은 고온/저가습 운전 조건에 적합한 전해질 막으로 판단된다. 현재 발표된 논문에 따르면 Nafion[®] 112가 600°C에서 완전히 분해되는 것에 비해¹²⁾ 실험에 사용되는 복합 전해질 막의 경우 10%

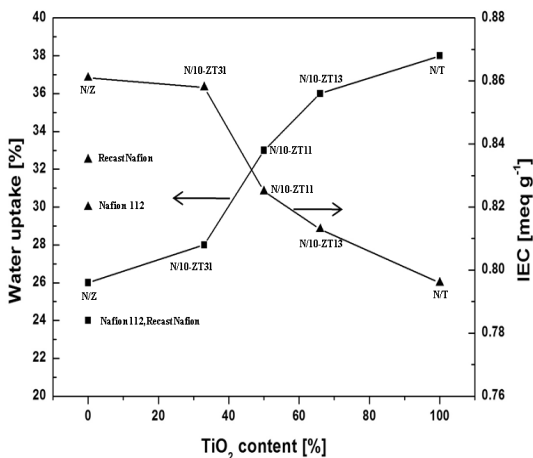


Fig. 6 Water uptake and ion exchange capacity of membranes.

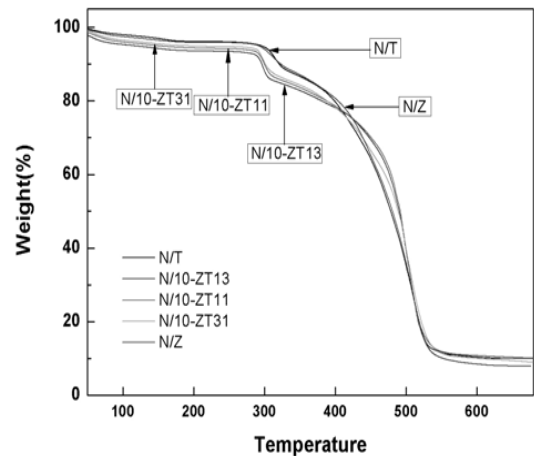


Fig. 7 TGA thermograms of the tested membranes.

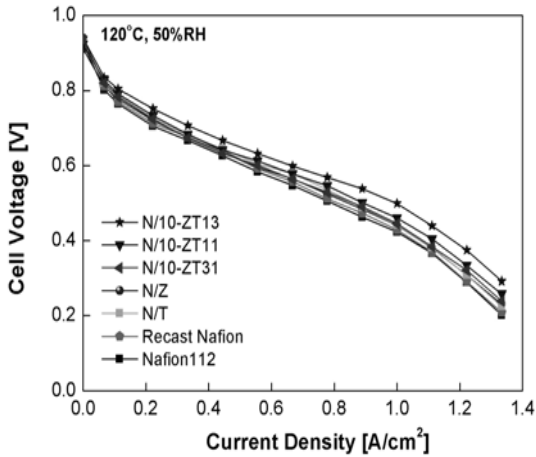


Fig. 8 Polarization curves for Nafion[®] and composite membranes at 120°C and 50% R.H. condition.

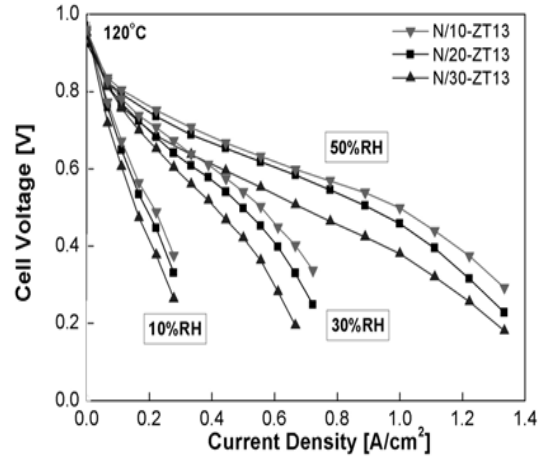


Fig. 9 Polarization curves for composite membranes with various amounts of ZrO₂-TiO₂ binary oxide.

(w/w)의 질량이 남는 것을 확인할 수 있다. 이는 곧 복합 전해질 막 내의 무기입자의 함량을 의미한다.

3.2 단위전지 성능 측정결과

3.2.1 무기 충전제의 영향

Nafion[®]/ZrO₂-TiO₂ 복합 전해질 막과 Nafion[®] 전해질 막을 사용하여 실시한 단위전지 실험 결과를 Fig. 8에 정리하였다.

실험 조건은 120°C, 상대습도 50%로 설정하였다. 실험 결과 전반적으로 복합 전해질 막의 성능이 Nafion[®] 전해질 막 보다 우수하게 나타났다. 가장 우수한 성능을 보인 복합 전해질 막은 N/10-ZT13으로 최대 전력밀도가 Nafion[®] 전해질 막과 70mW/cm² 이상 차이가 나는 것을 확인하였다. 복합 전해질 막의 성능이 우수하게 나타난 이유는 무기입자를 첨가해 줌으로써 전해질 막의 함수율 등의 물성이 크게 향상되고, 전해질 막 내의 구조변화에 의해 물질전달 통로의 굴곡도가 증가하여 원료기체의 크로스오버가 감소하기 때문이다⁶⁾. 특히 고온/저가습 운전의 경우 열적 안정성이 우수한 복합전해질막이 유리하며, 막이 쉽게 건조되기 운전조건 때문에 함수율이 큰 복합 전해질 막이 전지성능 향상에 큰 도움을 준다.

복합 전해질 막의 경우 ZrO₂와 TiO₂의 함량비에

따라 전지성능의 차이를 나타낸다. 가장 우수한 성능을 보인 N/10-ZT13은 Zr:Ti가 1:3 인 복합전해질 막이다. 이는 복합 전해질 막 내의 Ti의 함량이 높아 함수율이 우수하여 고온에서 막이 건조되는 현상을 최소화 해주며, 일정량의 Zr이 포함되어 있어 양성자 전도도와 이온교환능이 Ti만 포함된 복합 전해질 막보다 우수하기 때문으로 판단된다.

3.2.2 무기충전제 함량의 영향

복합 전해질 막 내의 무기충전제의 함량에 의한 영향을 확인하기 위하여 무기입자의 함량을 10, 20, 30% (w/w)로 변화를 주어 복합전해질막을 제조하였다.

전지성능 측정은 120°C, 상대습도 10, 30, 50% 조건에서 진행하였고 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 실험결과 모든 가습조건에서 무기입자의 함량이 10% (w/w) 일 때 가장 우수한 성능을 보였다. 복합 전해질 막 내의 무기입자의 함량이 증가할 경우 고분자 매트릭스 내의 무기입자의 고른 분산이 어렵고 무기입자끼리 뭉치기 쉬워 수소이온 전도의 저항으로 작용하여 전지성능의 저하를 가져온다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZrO₂-TiO₂ 복합산화물을 졸-겔 방

법으로 합성하고 Nafion[®]에 첨가하여 복합 전해질 막을 제조하였다. 이렇게 제조된 Nafion[®]/ZrO₂-TiO₂ 복합 전해질 막을 고온/저가습 PEMFC에 적용하여 실험을 진행한 후 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) Zr:Ti의 비율에 변화를 주어 ZrO₂-TiO₂ 복합 무기입자를 합성하여 Nafion[®]/ZrO₂-TiO₂ 복합 전해질 막을 제조한 결과 Ti의 함량이 커짐에 따라 전해질막의 함수율이 증가하고 Zr의 함량이 커짐에 따라 이온교환능과 수소이온 전도도가 증가하였다.
- 2) Nafion[®]/ZrO₂-TiO₂ 복합 전해질 막의 열중량 분석 결과 기존의 Nafion[®] 전해질막에 비해 열적 안정성이 우수한 것을 확인하였다.
- 3) 120°C, 상대습도 50% 운전조건에서 전지성능을 측정한 결과 Zr:Ti의 비율을 1:3으로 합성한 Nafion[®]/ZrO₂-TiO₂ 복합전해질막이 가장 우수한 전지성능을 보였다.
- 4) 무기충전제의 함량에 변화를 주어 복합 전해질 막을 제조하여 전지성능을 측정한 결과 무기충전제의 최적함량은 10%로 판단된다.
- 5) Nafion[®]/ZrO₂-TiO₂ 복합 전해질 막은 무기충전제의 첨가로 인해 열적안정성 및 함수율 등의 물성이 향상되어 기존의 Nafion[®] 전해질 막을 고온/저가습 조건의 PEMFC에 적용했을 때 발생하는 문제점을 보완하였다.

후 기

본 연구는 서울시 신재생 에너지 사업단 “고밀도 지역의 주거 및 상업용 신재생에너지 기술개발” 과제의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) 이무석, 김경주, 신용철, 김동현, 서상훈, 김현유, “수송용 연료전지 시스템 적용을 위한 기체-기체 막가습기 구조 최적화”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 21, No. 2, P. 111.

- 2) Y. M. Kim, S. H. Choi, H. C. Lee, M. Z. Hong, K. Kim and H. I. Lee, “Organic-inorganic composite membranes as addition of SiO₂ for high temperature operation in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs)”, *Electrochim. Acta*, Vol. 49, 2004, p. 4787.
- 3) N. H. Jalani, K. Dunn and R. Datta, “Synthesis and characterization of Nafion[®]-MO₂ (M = Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells”, *Electrochim. Acta*, Vol. 51, 2005, p. 553.
- 4) Da Hye Choi, Jongwon Lee, Ohdeok Kwon, Ji-Young Kim, and Keon Kim, “Sulfonated poly (fluorinated arylene ether)s/poly (N-vinylimidazole) blend polymer and PTFE layered membrane for operating PEMFC at high temperature”, *J. Power Sources*, Vol. 178, 2008, P. 677.
- 5) Y.-L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt and R. F. Savinell, “Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 151, 2004, p. A8.
- 6) A. Saccà, I. Gatto, A. Carbone, R. Pedicini and E. Passalacqua, “ZrO₂-Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) at intermediate temperature”, *J. Power Sources*, Vol. 163, 2006, p. 47.
- 7) A. Saccà, A. Carbone, E. Passalacqua, A. D’Epifanio, S. Licoccia, E. Traversa, E. Sala, F. Traini and R. Ornelas, “Nafion-TiO₂ hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs)”, *J. Power Sources*, Vol. 152, 2005, p. 16
- 8) Y. Zhai, H. Zhang, J. Hu and B. Yi, “Preparation and characterization of sulfated zirconia (SO₄²⁻/ZrO₂)/Nafion composite membranes for PEMFC operation at high temperature/low humidity”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 280, 2006, P. 148.

- 9) D. Das, H. K. Mishra, K. M. Parida and A. K. Dalai, "Preparation, physico-chemical characterization and catalytic activity of sulphated ZrO_2 - TiO_2 mixed oxides", *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 189, 2002, p. 271.
- 10) H. Zou and Y. S. Lin, "Structural and surface chemical properties of sol-gel derived TiO_2 - ZrO_2 oxides", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 265, 2004, p. 35.
- 11) A. Tarafdar, A.B. Panda and P. Pramanik, "Synthesis of ZrO_2 - SiO_2 mesocomposite with high ZrO_2 content via a novel sol-gel method", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 84, 2005, p. 223.
- 12) Z. Shao, H. Xu, M. Li and I. Hsing, "Hybrid Nafion-inorganic oxides membrane doped with heteropolyacids for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cell", *Solid State Ionics*, Vol. 177, 2006, p. 779.