

고효율 소형 연료전지의 개발 : I. 유기-무기 나노복합 전해질막의 합성

박용일[†] · 문주호* · 김혜경** · 김석환

금오공과대학교 신소재시스템공학부

*연세대학교 신소재공학부

**삼성종합기술원

(2004년 11월 17일 접수; 2005년 1월 3일 승인)

Development of High-Efficient Small Fuel Cells : I. Synthesis of Organic-Inorganic Nanocomposite Electrolyte Membranes

Yong-Il Park,[†] JooHo Moon,* Hye Kyung Kim,** and Suk Hwan Kim

School of Materials and System Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Kyungbuk 730-701, Korea

*School of Advanced Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

**Samsung Advanced Institute of Technology, Gyeonggi-do 449-712, Korea

(Received November 17, 2004; Accepted January 3, 2005)

초 록

(3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane(MPTS)의 thiol기(-SH)의 적절한 산화 및 (3-glycidoxypropyl) trimethoxysilane(GPTS)와의 수화/중축합 반응을 통하여 얻어진 고분자 기질을 사용하여 새로운 고 프로톤 전도성 유기-무기 나노복합막을 성공적으로 합성하였다. 합성된 나노복합막으로부터 얻어진 프로톤 전도도는 25°C에서 10^{-2} S/cm 이상의 높은 값을 나타내었으며, 온도와 상대습도를 70°C와 100 RH%로 증가시키기에 따라 전도도는 3.6×10^{-1} S/cm 까지 증가하였다. 복합체의 높은 프로톤 전도도는 MPTS 말단의 thiol기의 산화에 의해 얻어지는 아황산기(-SO₃)가 프로톤 doner로서 작용하고, GPTS로부터 유도된 'pseudo polyethylene oxide' 네트워크가 프로톤의 전도 path로 작용하고 있음을 나타낸다.

ABSTRACT

New fast proton-conducting organic-inorganic nanocomposite membranes were successfully fabricated using polymer matrix obtained through proper oxidation of thiol ligands in (3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTS) and hydrolysis/condensation reaction of (3-glycidoxypropyl) trimethoxysilane (GPTS). The obtained nanocomposite membranes showed relatively high proton-conductivity over 10^{-2} S/cm at 25°C. The proton conductivities of the fabricated composite membranes increased up to 3.6×10^{-1} S/cm by increasing temperature and relative humidity to 70°C and 100 RH%. The high proton conductivity of the composites is due to the proton conducting path through the GPTS-derived 'pseudo-polyethylene oxide' network in which sulfonic acid ligands work as a proton doner.

Key words : Nanocomposite, Electrolyte, Fuel cell, Proton conductivity

1. 서 론

프로톤 교환막형 연료전지(PEMFC)와 직접 메탄올형 연료전지(DMFC)는 낮은 작동 온도, CO₂ 배출이 없다는 점과 차세대 자동차에 대한 적합성 등의 장점으로 인해 가장 현실적인 연료전지로 거론되고 있다. 일반적으로, 프로톤 교환 막(PEM)에는 다음의 특성¹⁻⁴⁾들이 요구된다. i) 저비용의 원료 및 간단한 합성법, ii) 화학적 안정성과 제막성, iii) 높은 프로톤 전도성(>0.01 S/cm), iv) 반응성 기

체(H₂/O₂)에 대한 낮은 투과도, v) 고온(> 120°C)에서의 열적 안정성, vi) 5000시간(차량 적용시) 이상의 지속성. 현재 대부분의 연료전지에서 널리 사용되고 있는 상용 PEM은 Dupont사에서 개발된 Nafion[®] 시리즈이다. 이 멤브레인은 아황산 작용기를 가지는 측쇄가 PTFE계 폴리머에 결합된 구조를 가지며 높은 프로톤 전도성과 고도의 화학적 안정성을 나타낸다. 그러나, 높은 비용, 복잡한 합성 과정, 120°C 이상에서의 열화와 메탄올 Crossover¹⁻⁶⁾ 등의 단점들 때문에 그 응용에 있어 한계를 가지고 있다.

새로운 PEM의 후보물질로서 Polyethylene Oxide (PEO)와 Polypropylene Oxide (PPO)를 사용한 polyether계의 전도막들이 보고되고 있다.⁷⁻⁹⁾ 만일 이와 같은 비교적 낮은 가격의 재료들이 저온 PEMFC의 전해질로 이용될 수

[†]Corresponding author : Yong-Il Park

E-mail : yipark@kumoh.ac.kr

Tel : +82-54-478-7743 Fax : +82-54-478-7730

있다면, 불소수지계 막을 사용하는 현재의 PEMFC와 비교하여 큰 가격 저감효과를 가져올 수 있다. 그러나, PEO 또는 PPO의 낮은 열적, 화학적 안정성은 연료전지에 적용하기 위해 해결되어야 할 어려운 문제이다.

고 프로톤 전도성을 가지며 동시에 저가이며, 화학적/열적으로 안정한 PEM 재료로서, 무기재료의 안정성과 유기재료의 기능성을 함께 갖춘 유기-무기 나노복합체가 새로운 대안이 될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 (3-glycidoxypropyl) trimethoxysilane (GPTS, $C_9H_{20}O_8Si$)과, (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTS, $C_6H_{16}O_3SSi$)를 사용하여 새로운 프로톤 전도성 유기-무기 복합막의 전해질의 합성을 시도하며 전해질로서의 제반 특성을 조사, 보고한다. 지금까지 많은 GPTS-SiO₂ 나노복합체가 연구되어 왔으나, 주로 금속 표면의 기체의 특성¹⁰⁻¹³⁾을 향상시키기 위한 코팅층에 관한 것이 대부분으로, 전해질 재료로서 연구된 바는 없었다.

이전에 수행된 연구^{14,15)}에서 GPTS의 수화 및 축합반응에 의해 얻게 되는 'pseudo-polyethylene oxide chain(pseudo-PEO)'은 대표적 프로톤전도성 고분자인 PEO와 같은 높은 이온 전도특성을 나타내는 것을 보고한 바 있다. 그러나 이들 연구에서는 프로톤 doner로서 첨가한 고체산(silicotungstic acid)이 pseudo-PEO와 silica chain으로 이루어진 복합체의 골격구조(backbone structure)에 결합되어 있지 않았기 때문에 화학적 안정성에 문제가 발생하였으며 이들 복합체를 기반으로 만들어진 전해질은 장시간 운용시 내부의 고체산이 용출하여 전도도가 강하하는 심각한 결함을 나타내었다.

따라서 본 연구에서는, GPTS로부터 유도된 복합체의 골격구조에 높은 농도의 아황산 작용기를 결합시킴으로써 화학적으로 안정한 복합막을 제조하는 방법에 대해 보고한다. 이들 복합 재료의 matrix former로서는 3개의 methoxy 그룹, epoxide ring과 silane를 포함하고 있는 GPTS를 사용하였다.

GPTS로부터 유도된 pseudo-PEO chain에 crosslinking을 통해 안정한 프로톤 doner를 결합시키는 방법으로서 MPTS를 선택하였다. MPTS 분자는 thiol (-SH)그룹, propyl spacer와 수화/중합반응이 가능한 Si(OCH₃)₃ 그룹으로 구성되어 있다. 이 중 thiol 그룹은 과산화수소(H₂O₂)에 의한 산화에 의해 쉽게 아황산 그룹으로 전환된다. 지금까지 MPTS와 silicon계 alkoxides¹⁶⁻¹⁹⁾의 sol-gel 반응을 통하여 몇가지 프로톤 전도체들의 합성례가 보고되어 있으나, 이들 산화된 MPTS-silicon alkoxide계의 경우 취성이 높은 겔 또는 분말의 형태로 제조되므로 결합이 없는 독립 전해질 막의 제조는 불가능하였다. 그러므로, MPTS의 methoxy 그룹과 GPTS의 methoxy그룹을 반응시켜 안정된 Si-O-Si 무기결합을 생성시킴과 또한 GPTS의 유연한 유기 고분자 구조인 pseudo-PEO chain을 proton의 전도 path로 사용함

으로써 유연성과 높은 프로톤 전도도, 화학적안정성을 지닌 나노복합전해질막을 제조할 수 있었다.

2. 실험 방법

GPTS-MPTS 전구체 용액을 제조하기 위한 출발 용액으로서 에탄올 10 ml와 MPTS(0.002~0.01 mol, GPTS 1 mol당 10~50 mol%, Aldrich)를 사용하였다. 30분간 혼합한 후, 적정량의 과산화수소수 (35 wt% H₂O₂, junsei)를 출발 용액에 혼합, 1시간동안 반응시켜 산화 과정을 완료한 후, GPTS (0.02 mol, Aldrich)를 첨가하였다. GPTS와 MPTS의 가수분해 반응에 필요한 물은 따로 첨가하지 않고 과산화수소수에 포함된 과량의 물을 수화반응에 사용하였다. GPTS의 가수분해와 응축 반응을 Fig. 1(a)에, 산화과정을 포함한 제조과정상 주요반응을 Fig. 1(b)에 나타내었다.

전해질막은 진공 중에서 약 20 μm의 두께를 가지고 있

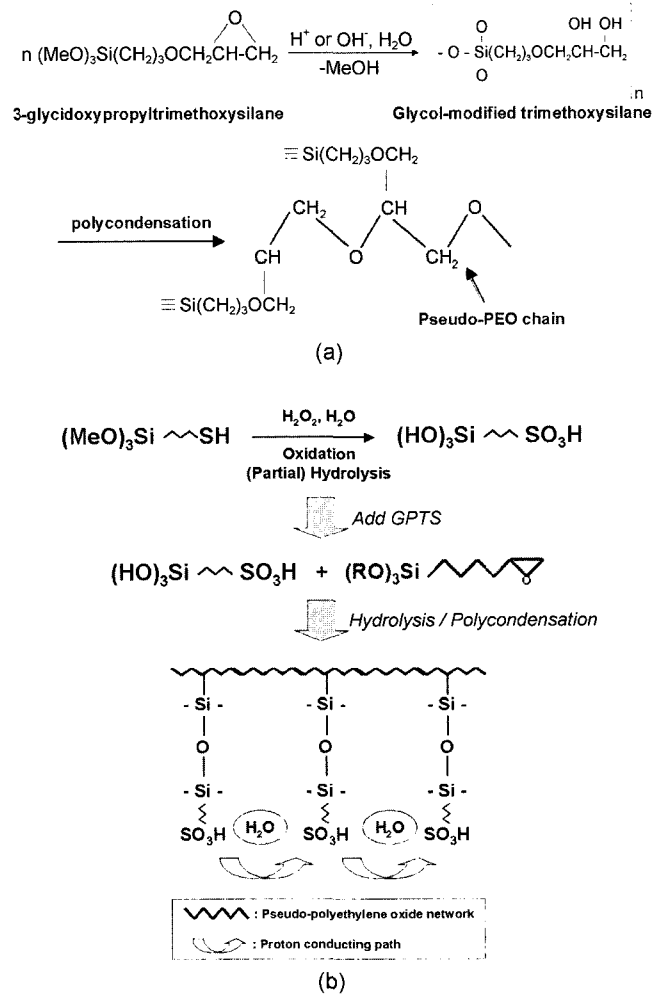


Fig. 1. Schematic diagrams for (a) hydrolysis-polycondensation reaction of GPTS and (b) major reactions during synthesis procedure of GPTS-MPTS composites.

는 친수성 PTFE 필터(H020A090C, Advantec)에 전구체용액을 함침하여 제조하였다. 함침막의 건조는 60°C로 3시간 수행하였으며, 기포의 발생이 사라질 때까지 함침-건조공정을 되풀이하였다. 얻어진 전해질막은 1시간 동안 0.2 M의 H₂SO₄ 용액에서 산성화처리 후 증류수로 세정, 다시 증류수 중에서 10분 동안 초음파 세척을 행하였다. 건조된 전해질막의 총 두께는 약 40 μm이었다.

GPTS-50 mol% MPTS 전구체용액을 사용하여 25°C에서의 thiol 기의 산화 반응에 대한 in-situ pH 분석은 실행하였다.

전구체용액의 각 제작 단계에서의 FT-Raman 스펙트럼(즉 MPTS, GPTS H₂O₂ 첨가 MPTS, 그리고 제조된 전구체용액(MPTS 50 mol))을 실온에서 FT-Raman spectrometer(LabRam HR, Jobin-Yvon)를 사용하여 분석하였다.

미세 구조를 관찰하기 위해 주사전자현미경(FE-SEM S4100, Hitachi)을 사용하였으며 조성 분석을 위해 EDX를 사용하였다. 제조된 전해질막의 전도도는 임피던스 분석기(1260 Impedance Analyzer, Solartron)를 사용하여 5 Hz에서 10 MHz의 주파수 범위와 10 mV의 peak-to-peak 전압조건에서 백금 판을 전극으로 사용하여 얻어진 Nyquist plot으로부터 계산하였다. 전도도 측정을 실행하기 전에 각 온도와 습도조건에서 시료를 2시간 동안 유지하였으며 습도조절을 위해 test chamber(Shinsang Co.)를 사용하였다.

제조된 전해질 막을 사용하여, 상온/가습하에서 SUS316제의 소형 인터커넥터(전극면적 1 cm², Fig. 2)를 사용하여 연료전지를 작동시켜 I-V 특성을 평가하였다. 연료가스는 H₂/O₂를 500 ml/min의 유속으로 공급하였으며 anode 측만을 가습하였다. 사용 촉매는 0.5 mg/cm²의 Pt/C-Nafion 계 paste를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

전구체 용액(MPTS 50 mol%)을 제조하는 과정에서의 pH 변화를 관찰하였다. 과산화수소수를 첨가하기 전의 MPTS-에탄올 혼합용액의 pH는 6.43이었다. 과산화수소

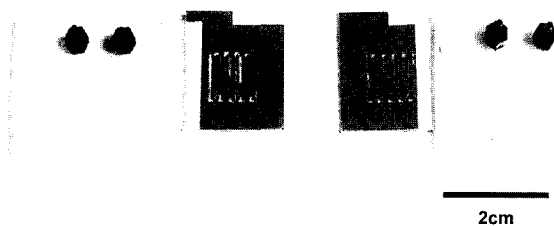


Fig. 2. The small fuel cell components used for the fuel cell driving test.

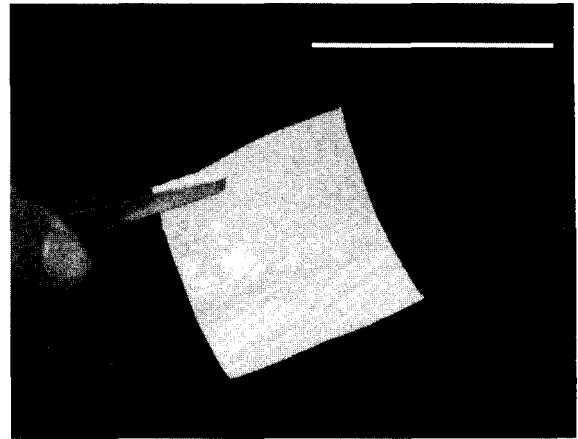


Fig. 3. The fabricated GPTS-MPTS nanocomposite membrane.

수의 과량 첨가에 의해 MPTS의 thiol기가 빠르게 반응하여 1분 이내에 용액의 pH는 1.0 이하로 감소하였다. 잔류 미반응 thiol 그룹의 산화 반응이 진행됨에 따라 80~500초 구간에서 pH는 완만히 감소하였다. 약 500초 후 pH는 다시 약간 증가하는데, 이는 산화반응의 결과로 발생한 H₂O에 의한 것으로 생각된다. 2400초 후 pH는 0.63 부근에서 안정하였다. GPTS를 첨가함에 따라 pH는 다시 감소하였으며, 이는 GPTS의 에폭시 그룹의 ring-opening 반응 및 alkoxy 그룹들의 가수 분해가 진행됨에 따른 물의 소비에 의한 것으로 생각된다. 얻어진 전구체 용액은 투명하며 침전은 관찰되지 않았다.

PTFE 필터에 대한 전구체 용액의 함침에 의해 얻어진 GPTS-MPTS 복합 전해질막은 반 투명하며 높은 기계적 강도를 가지며 동시에 유연성을 나타내었다(Fig. 3). 10~50 mol%범위의 MPTS가 첨가된 전해질막은 끓는 물과 초음파 세척을 통한 안정성 시험결과 크랙이나 상분리를 나타내지 않았다. 화학적 안정성을 확인하기 위해, 전해질막(MPTS 40 mol%)을 증류수에 담가 초음파 세척을 행하면서 전도도를 확인한 결과, 220분 이후까지 전도도의 변화가 나타나지 않았다. 이는 모든 아황산기가 제조된 복합체의 pseudo-PEO 골격구조에 결합하고 있음을 나타내고 있다.

Fig. 4는 만들어진 전해질막의 단면에 대한 FE-SEM 사진 및 EDX 분석 결과이다. 다공질 PTFE matrix의 상하 표면은 각각 약 10 μm 두께의 GPTS-MPTS 복합겔로 덮여 있으며 PTFE matrix의 기공은 복합체의 겔로 채워져 있음을 알 수 있다. 표면 겔 층 및 내부 함침층에 대한 EDX 분석 결과 막 내부의 함침부분에서 황의 농도가 표면 겔층에 비해 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 GPTS와 MPTS의 축합반응의 속도 차이로 인해 함침분 자량이 작은 MPTS가 우선적으로 PTFE 필터 내부로 침입, 내부의 MPTS 함량이 증가한 때문일 것으로 생각된다.

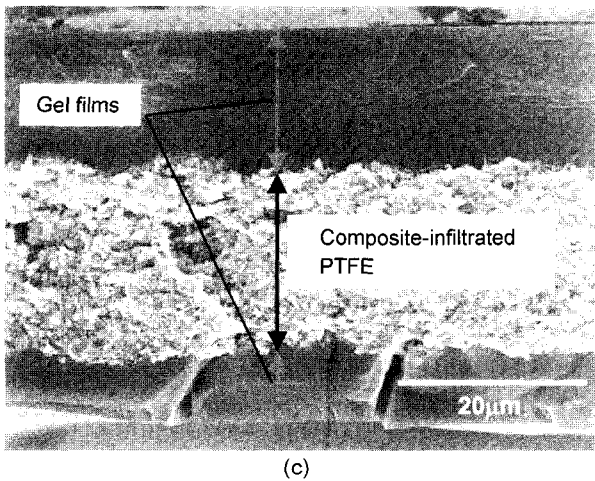
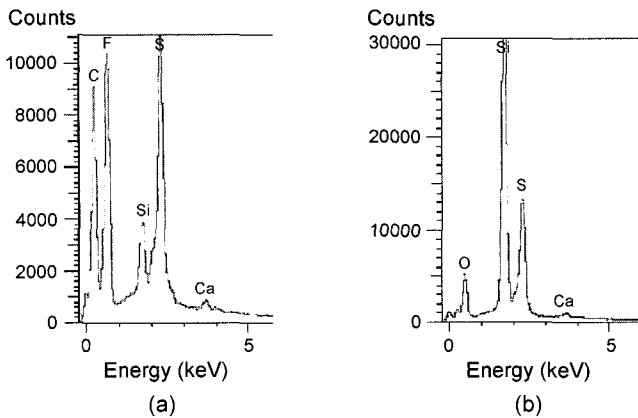


Fig. 4. EDX analysis results for (a) surface gel layer and (b) infiltrated inner layer of the composite membrane, (c) SEM image of a fractured section of the fabricated composite membrane.

다. 이러한 막 조성의 불균일화는 전체 전도도를 저하시키는 원인이 될 수 있으므로 차후 제조공정의 최적화를 통해 해결해야 할 과제라 생각된다.

Fig. 5는 GPTS, MPTS, MPTS-H₂O₂와 제조된 전구체용액(MPTS 50 mol%)의 FT-Raman 스펙트럼을 나타낸다. GPTS의 643 cm⁻¹와 613 cm⁻¹의 두 밴드는 미반응 methoxy 그룹에 의한 n(SiO₃)의 신축진동을 나타낸다. 또 1256 cm⁻¹에서의 Raman 밴드는 미반응 에폭시 그룹^{10,15}의 대칭 고리(ring)에 의한 신축진동을 반영한 것이다. 가수분해와 응축 반응이 진행됨에 따라, GPTS의 미반응 SiO₃에 해당하는 643 cm⁻¹와 613 cm⁻¹ 밴드는 Si-O-Si 무기 네트워크의 형성과 함께 소멸한다. 그리고 1256 cm⁻¹에서의 에폭시 그룹의 밴드 역시 pseudo-PEO chain 형성에 따른 ring-opening 반응에 의해 사라지게 된다. MPTS-H₂O₂와 전구체 용액의 스펙트럼에서 발견되는 1040 cm⁻¹와 1100 cm⁻¹의 2개의 밴드들은 thiol 그룹의 산화에 의한 아황산기(SO₃⁻)의 성장에 의한 것으로 판단된다.¹⁸⁾ 그리고 500 cm⁻¹와 550 cm⁻¹

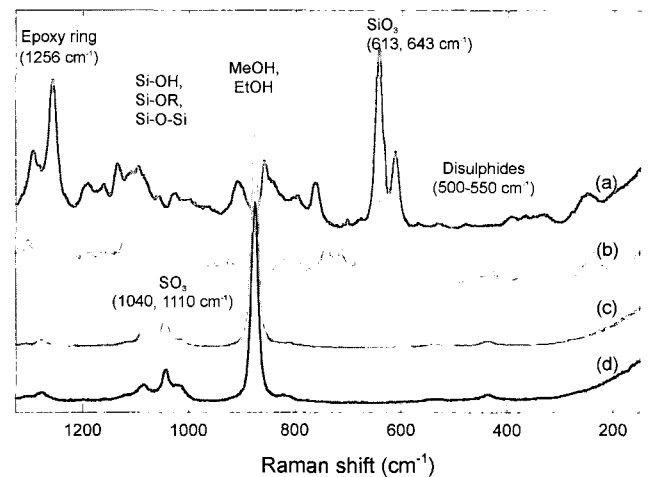


Fig. 5. FT-Raman spectra of (a) GPTS, (b) MPTS, (c) MPTS with H₂O₂ solution, and (d) precursor solution (MPTS 50 mol%).

Table 1. The Measured Conductivity of the GPTS-MPTS Composite Membranes

Variables	Measured conductivity (S/cm)	
Composition (mol% of MPTS) (at 25°C, wet condition)	10	2.1 × 10 ⁻³
	20	9.6 × 10 ⁻³
	40	4.0 × 10 ⁻²
	50	7.6 × 10 ⁻²
Relative humidity (RH%) (MPTS 50 mol%, at 30°C)	50	6.3 × 10 ⁻²
	70	7.0 × 10 ⁻²
	100	9.2 × 10 ⁻²
Temperature (°C) (MPTS 50 mol%, at 100 RH%)	30	9.3 × 10 ⁻²
	70	2.3 × 10 ⁻¹
	100	3.6 × 10 ⁻¹

사이의 진동모드의 기여는 제조된 전구체 용액에 전도도에 기여하지 않는 disulphide의 생성이 억제되었음을 나타내고 있다. Fig. 5(b)~(c)에서의 850~900 cm⁻¹ 사이의 큰 피크들은 축합반응에 따른 메탄올의 부가생성과 용매로서 첨가된 에탄올에 의한 것이다.

여러가지 조건에서 측정된 전해질막의 전도도를 Table 1에 나타내었다. MPTS 첨가량에 따른 복합전해질막의 전도도를 25°C에서 측정하였으며 시료는 측정 전에 증류수에 담가 수화시킨 후 표면의 증류수를 제거하였다. 10에서 50 mol%로 MPTS 양이 증가함에 따라 전도도는 MPTS의 mol%의 로그 값에 비례하여 2.1 × 10⁻³ S/cm에서 7.6 × 10⁻² S/cm까지 선형으로 증가하였다. MPTS 50 mol%에서의 전도도는 같은 조건에서 측정된 Nafion[®] 112(5.5 × 10⁻² S/cm) 보다 높았다. 얻어진 높은 전도도는 생성된 고농도의 아황산 그룹이 전해질 막 내에서 프로톤 doner로

서 작용하여 프로톤 전도성에 직접적으로 기여하고 있음을 나타낸다.

30°C의 온도조건에서 여러가지 상대 습도에서의 GPTS-MPTS 전해질 막(MPTS 50 mol%)의 전도도를 측정한 결과, 50 RH%로부터 100 RH%로 상대습도를 증가시키기에 따라 전해질 막의 전도도는 6.3×10^{-2} S/cm에서 9.2×10^{-2} S/cm까지 증가했다. 이로부터, GPTS-MPTS의 복합체에 의해 흡수되는 물은 프로톤 전도도의 증가에 크게 기여함을 알 수 있으며, 복합체의 높은 흡수능은 SO_3^- 말단기 주변의 비교적 큰 자유 공간과 물에 대해 높은 친화력을 가지고 있는 silanol 그룹에 의한 것으로 보여진다.

100 RH%에서 측정한 GPTS-MPTS 전해질 막(MPTS 50 mol%)의 온도에 따른 전도도 변화를 관찰한 결과, 30°C에서 약 9.3×10^{-2} S/cm이던 전도도는 70°C로 온도가 증가함에 따라 3.6×10^{-1} S/cm 로 높은 전도도를 나타내었다.

관찰된 GPTS-MPTS 합성막의 높은 전도성은 고농도의 고정된 아황산그룹의 형성과 이들이 결합된 pseudo-PEO 네트워크를 통하여 프로톤이 효율적으로 전도하고 있음을 나타낸다. 복합체에 흡수된 물분자 또한 프로톤 이동도의 증가에 기여하고 있는 것으로 나타난다.²⁰⁾ 즉, 물분자를 통하여 hopping하기 위한 활성화 에너지가 non-bridging 산소를 통하여 hopping하기 위한 활성화 에너지보다 적으므로 물분자에 의해 증진되는 프로톤 이동성은 안정된 흡수성을 가지는 Si-O-Si 무기 네트워크 구조를 가지고 있는 프로톤 전도체의 또 다른 하나의 이점일 수 있다.

Fig. 6에 제조된 전해질 막을 사용하여 상온/가습하에서 작동시킨 PEMFC의 I-V plot을 나타내었다. Open Circuit Voltage(OCV)가 약 0.72 V로 상당히 낮으며 이는 제조된

막의 가스 투과를 효율적으로 저지하지 못한 결과로 보이며 함침공정이 불완전하여 열린 기공이 존재함을 의미한다. 얻어진 최대 출력은 약 0.03 W/cm^2 로서 상용 연료 전지에 비하여 낮은 값을 나타내었다. 원인으로서는 낮은 OCV와 전극으로 사용한 Pt/C-Nafion paste와 합성 전해질 막간의 낮은 접촉성에 기인한 접촉저항의 발생에 따른 ohmic loss를 들 수 있다.

4. 결 론

새로운 고 프로톤 전도성 GPTS-MPTS계 전해질막을 MPTS의 thiol 그룹의 산화와 GPTS의 수화/축합반응을 통하여 성공적으로 합성하였다. MPTS의 산화 반응에서 아황산 그룹의 신속한 생성이 관찰되었으며, 얻어진 GPTS-MPTS 전해질 막은 GPTS의 pseudo-PEO network가 프로톤 전도 path로서 작용하고 MPTS의 아황산그룹이 프로톤 doner로 작용함으로써 높은 프로톤 전도성을 나타내었다. 측정된 복합전해질막의 프로톤 전도도는 상대 습도를 100 RH%, 온도를 70°C로 증가시키기에 따라 최고 3.6×10^{-1} S/cm까지 증가하였다. 제조된 전해질막에 흡수되는 물분자는 프로톤 이동도를 크게 증가시키며 결과적으로 프로톤 전도성 증가에 기여하였다. 합성된 전해질막을 사용하여 상온/가습조건에서 작동시킨 PEMFC의 최대 출력은 약 0.03 W/cm^2 였으며 낮은 출력의 원인으로서는 막을 통한 연료가스의 누출에 의한 낮은 OCV와, 전극과 합성전해질막간의 접촉저항에 의한 ohmic loss를 들 수 있다. 이들 문제점 역시 공정의 최적화와 촉매재료의 개발에 의해 해결되어야 할 것이다.

감사의 글

이 연구는 금오공과대학교 연구비 지원(2004-104-089)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. G. Nagy, G. A. Gerhardt, A. F. Oke, R. N. Adams, R. B. Moore, M. N. Szentirmay, and C. R. Martin, "Ion Exchange and Transport of Neurotransmitters in Nafion Films on Conventional and Microelectrode Surfaces," *J. Electroanal. Chem.*, **189** 85-94 (1985).
2. E. W. Kristensen, W. G. Khur, and R. M. Wightman, "Temporal Characterization of Perfluorinated Ion-Exchange Coated Microvoltammetric Electrodes for In Vivo Use," *Anal. Chem.*, **59** 1752-57 (1987).
3. J. Baur, E. W. Kristensen, L. J. May, D. J. Wiedemann, and R. M. Wightman, "Fast-Scan Voltammetry of Biogenic Amines," *Anal. Chem.*, **60** 1268-72 (1988).
4. H. Gunasingham and C. Tan, "Platinum-Dispersed Nafion

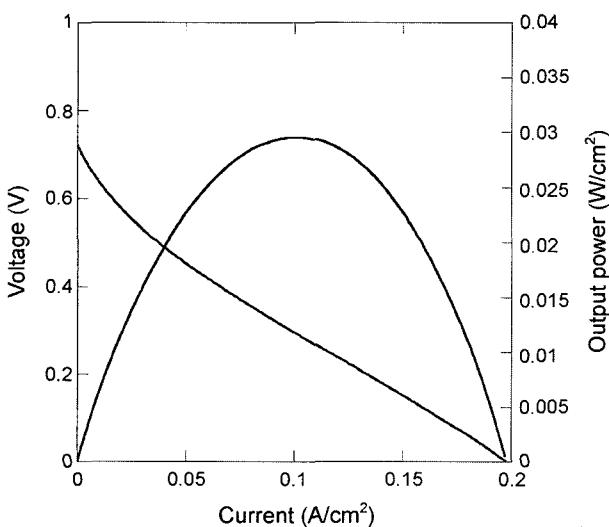


Fig. 6. I-V plot of the PEMFC in which the fabricated GPTS-MPTS nanocomposite electrolyte membrane (MPTS 50 mol%) is used.

- Film Modified Glassy Carbon as an Electrocatalytic Surface for an Amperometric Glucose Enzyme Electrode," *Analyst*, **114** 695-98 (1989).
5. B. Hoyer, T. M. Florence, and G. E. Batley, "Application of Polymer-Coated Glassy Carbon Electrodes in Anodic Stripping Voltammetry," *Anal. Chem.*, **59** 1608-14 (1987).
 6. D. J. Harrison, R. F. B. Turner, and H. P. Bates, "Characterization of Perfluorosulfonic Acid Polymer Coated Enzyme Electrodes and a Miniaturized Integrated Potentiostat for Glucose Analysis in Whole Blood," *Anal. Chem.*, **60** 2002-07 (1988).
 7. J. Herranen, J. Kinnunen, B. Mattsson, H. Rinne, F. Sundholm, and L. M. Torell, "Characterisation of Poly(Ethylene Oxide) Sulfonic Acids," *Solid State Ionics*, **80** 201-12 (1995).
 8. A. Brodin, B. Mattsson, K. Nilsson, L. M. Torell, and J. Hamara, "Ionic Configurations in PEO Based Electrolytes Endcapped by CH₃-, OH-, and SO₃-Groups," *Solid State Ionics*, **85** 111-20 (1996).
 9. B. Mattsson, A. Brodin, L. M. Torell, H. Rinne, J. Hamara, F. Sundholm, and P. Jacobsson, "Raman Scattering Investigations of PEO and PPO Sulphonic Acids," *Solid State Ionics*, **97** 309-14 (1997).
 10. B. Riegel, S. Blittersdorf, W. Kiefer, S. Hofacker, M. Müller, and G. Schottner, "Kinetic Investigations of Hydrolysis and Condensation of the Glycidoxypolytrimethoxysilane/Aminopropyltriethoxy-Silane System by Means of FT-Raman Spectroscopy I," *J. Non-Cryst. Solids*, **226** 76-84 (1998).
 11. Y. G. Hsu and J. H. Huang, "Model Reaction of Epoxy-Containing Siloxane," *J. Non-Cryst. Solids*, **208** 259-66 (1996).
 12. G. Philipp and H. Schmidt, "The Reactivity of TiO₂ and ZrO₂ in Organically Modified Silicates," *J. Non-Cryst. Solids*, **82** 31-6 (1986).
 13. G. Philipp and H. Schmidt, "New Materials for Contact Lenses Prepared from Si- and Ti-Alkoxides by the Sol-Gel Process," *J. Non-Cryst. Solids*, **63** 283-92 (1984).
 14. Y.-I. Park and M. Nagai, "Proton-Conducting Properties of Inorganic-Organic Nanocomposites : Proton Exchange Nanocomposite Membranes Based on 3-Glycidoxypolytrimethoxysilane and Tetraethylorthosilicate," *J. Electrochem. Soc.*, **148** [6] A616-23 (2001).
 15. Y.-I. Park and M. Nagai, "Proton Exchange Nanocomposite Membranes Based on 3-Glycidoxypolytrimethoxysilane, Silicotungstic Acid and α -Zirconium Phosphate Hydrate," *Solid State Ionics*, **145** 149-60 (2001).
 16. R. C. T. Slade and J. R. Varcoe, "Proton Conductivity in Siloxane and Ormosil Ionomers Prepared Using Mild Sulfonation Methodologies," *Solid State Ionics*, **145** 127-33 (2001).
 17. P. J. Evans, R. C. T. Slade, J. R. Varcoe, and K. E. Young, "Realisation of Siloxane Ionomers by Mild Oxidation of Alkylmercaptosiloxanes," *J. Mater. Chem.*, **9** 3015-21 (1999).
 18. K. W. Wilson, A. F. Lee, D. J. Macquarrie, and J. H. Clark, "Structure and Reactivity of Sol-Gel Sulphonic Acid Silicas," *Appl. Catal. A-Gen.*, **228** 127-33 (2002).
 19. W. M. Van Rhijin, D. E. De Vos, B. F. Sels, W. D. Bossaert, and P. A. Jacobs, "Sulfonic Acid Functionalised Ordered Mesoporous Materials as Catalysts for Condensation and Esterification Reactions," *Chem. Commun.*, 317-18 (1998).
 20. Y. Abe, "Fast Proton Conductions in Glasses," *Proceedings of XVII International Congress on Glasses*, **1** 105 (1995).