

	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://www.saujs.sakarya.edu.tr		
	<u>Gelis/Received</u> 12.10.2017 <u>Kabul/Accepted</u> 01.04.2018	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.343027	

Sol-jel yöntemi ile zirkonyum fosfat ve poli (etilen oksit) temelli polimer kompozit malzeme (ZRP/PEO) sentezi ve karakterizasyonu

Asuman Celik Küçük^{*1}, Emrah Demirkal¹

ÖZ

Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile tetraetil ortosilikat (TEOS) ön başlatıcısı varlığında zirkonyum fosfat (ZrP) ve Poli (etilen oksit) temelli ZrP/ PEO kompozit malzemesi üretilmiştir. Hazırlanan malzemenin yapısı X-ışını difraksiyonu (XRD) ve Fourier transform IR spektroskopisi (FTIR) yöntemleri ile incelenmiştir. Isısal özellikleri ise termal gravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. TGA analizinde, sentezlenen malzemenin 300 °C'e kadar kararlı olduğu bulunmuştur. Üretilen bu malzemenin maliyeti düşüktür, ayrıca ısıtıldığında 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda 300 °C ye kadar bozulmaya uğramamaktadır. 300 °C'ye kadar olan ısısal kararlılığı ve su tutma kabiliyeti sayesinde ZrP/PEO kompozit malzemesi, ara sıcaklık yakıt pillerinde kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Zirkonyum ve Poli (etilen oksit) temelli kompozit malzeme, sol-jel, karakterizasyon

Synthesis and characterization of zirconium phosphate and poly(ethylene oxide) based polymer composite

ABSTRACT

In this study, by using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as precursor, a composite material based on the zirconium phosphate and poly (ethylene oksit) (PEO) polymer (ZrP / PEO) has been prepared through the sol-gel method. The characterisation of the obtained material has been carried out by using flourer transform–infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) methods. Thermal properties have been investigated with thermal gravimetric analyzing (TGA). It has been founded that ZrP/PEO polymer composite material is stable even up to 300 °C. Thanks to the thermal stability and water uptake ability, ZrP/PEO polymer composite is the promising candidate to be used as a medium temperature fuel-cell electrolyte material.

Keywords: Zirkonium and Poly(ethylene oxide) based polymer composite, sol-gel, characterization

* Asuman Celik Kucuk

¹ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Marmara Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, asuman.celik@marmara.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde Nafyon temelli proton değişim membranları (PEM), yakıt pillerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilinen en başlıca kısıtlamaları; suyun kaynama sıcaklığının üzerinde bozulmalara uğramaları ve florlu malzemeler oldukları için yüksek maliyetli olmalarıdır. Bu kısıtlamaların önüne geçebilmek için alternatif malzemeler üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır [1,2]. Bu malzemeler arasında Poli-Eter-Eter-Keton (PEEK), Polibenzimidazol (PBI) gibi organik bileşikler ve bunların inorganik malzemeler ile kompozitleri gelmektedir [3]. Ayrıca bu malzemelerin, yüksek sıcaklıklarda proton iletkenliklerinin iyi olmasından dolayı Nafyon'un yetersiz kaldığı 100 °C - 200 °C ara sıcaklıklarında kullanılma potansiyelleri vardır.

Bjerrum ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, PBI'e fosforik asit (H₃PO₄) katkılanmış ve proton iletkenlik değişimi incelenmiştir. 200 °C'de, 1 mol PBI'e 5,6 mol fosforik asit ilave edilip %5 oranında nemlendirilmiştir. Elde edilen malzemenin proton iletkenliği $6.8 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Zirkonyum fosfat (ZrP), iki katmanlı ve bu katmanlar arasında suyu tutabilecek bir yapıya sahip bir katı asittir. Aynı koşullar altında kütlece %15 ZrP ilave edilerek oluşturulan kompozit malzemenin proton iletkenlik değeri $9.6 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ olarak bildirilmiştir [4]. Bir başka çalışmada, farklı oranlarda zirkonyum fosfat içeren Poli-Eter-Eter-Keton-Sülfon/Zirkonyum Fosfat (PEEK-S/ZrP) membranları oluşturulmuş ve 100 °C'de ve 100% nemli ortamda proton iletkenlikleri incelenmiştir. Polimerlere eklenen inorganik madde miktarı arttıkça, kompozit membranların proton iletkenliklerinin 0.08 Scm^{-1} 'e kadar arttığı gözlemlenmiştir [5].

Yakıt pillerinde, yapının difüzyonunu kolaylaştırmak ve yüksek iletkenliğe ulaştırabilmek için genellikle hidrofilik poli (etilen oksit) (PEO) polimerin ana zincir olarak seçilmesi tercih edilir. Örneğin, PEO ile sonlandırılmış imidazol temelli proton iletken malzeme, proton iletkenliğinin hidrojen bağının yapısal bozulmalarına bağlı olduğunu göstermiştir [6-8]. Aynı zamanda Armand ve arkadaşları fosforik asit doplu PEO filminin proton iletkenliğinin PEO zincirinin hareketliliği ile orantılı olarak arttığını rapor etmişlerdir [9]. PEO' in kullanılmasının nedeni, bu polimerin iyon transferi amorf yapıdaki

elektrolit malzemelerde, kristal yapıdaki elektrolitlere göre 2-3 kat daha hızlı olmasıdır. Bu yüzden mümkün oldukça camlaşma geçiş sıcaklığı (T_g) düşük ve amorf filmler kullanılır. Düşük T_g sıcaklığına sahip bu polimerler esnek olduklarından yüksek proton iletkenliğine sahiptirler. Stevens ve Mellander ve çalışma arkadaşları ilk PEO temelli organik-inorganik kompozit membran hazırlamışlar ve malzemenin oda sıcaklığında proton iletkenliğinin $2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ seviyesinde olduğunu bildirmişlerdir [10]. Daha sonrasında, Honma ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, sol-jel yöntemi ile SiO₂/PEO polimer kompozit membran üretilmiştir. Bu membran'ın 160 °C ve 100% nem altında herhangi bir bozulmaya uğramadan kararlı bir şekilde kaldığı ve proton iletkenliğinin $1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ olduğu bildirilmiştir [11]. Başka bir çalışmada Jingyu Xi ve arkadaşları tarafından PEO temelli süper asit SO₄²⁻ ve ZrO₂ dolgu maddesi içeren yeni bir nano kopolimer hazırlanmış ve bunun Li iyon iletkenliğini incelenmiştir. Bu kompozite ait iyonik iletkenlik, $2.1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ olarak bulunmuştur [12].

Bu çalışmada ZrP ana başlatıcısı, ön başlatıcı olan TEOS ile beraber kullanılarak sol jel yöntemi ile PEO ile etkileştirilmiştir ve ZrP temelli ZeP/PEO polimer kompozit hazırlanmıştır. Elde edilen polimer kompozit malzemenin karakterizasyonu FTIR ve XRD ile, ısısız kararlılığı ise TGA ile yapılmış ve ayrıca su tutma kapasitesi incelenmiştir. Hazırlanan kompozit malzeme, yüksek sıcaklıklarda dahi suyu hapsedme kapasitesine sahip ZrP partikülleri içermektedir. Bundan dolayı, 100 °C üzerindeki sıcaklıklarda yetersiz kalan Nafyon ve benzeri polimerlere alternatif olmaya aday olabileceği düşünülmektedir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Malzemeler (Materials)

Sigma-Aldrich' ten temin edilen Poli(etilenoksit) (Sıvı, Aldrich) ve Zirkonyumklorid Oktahidrat (Toz, 98%), sol-jel yönteminde ön başlatıcı olarak kullanılmıştır. Deney kısmında çözücü olarak Propanol ($\geq 99.5\%$, Sigma) ve Poli(etilenoksit)'in hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarını kontrol altında tutmak için yüzey aktifleştirici olarak Asetilaseton ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Zirkonyum fosfat partiküllerinin

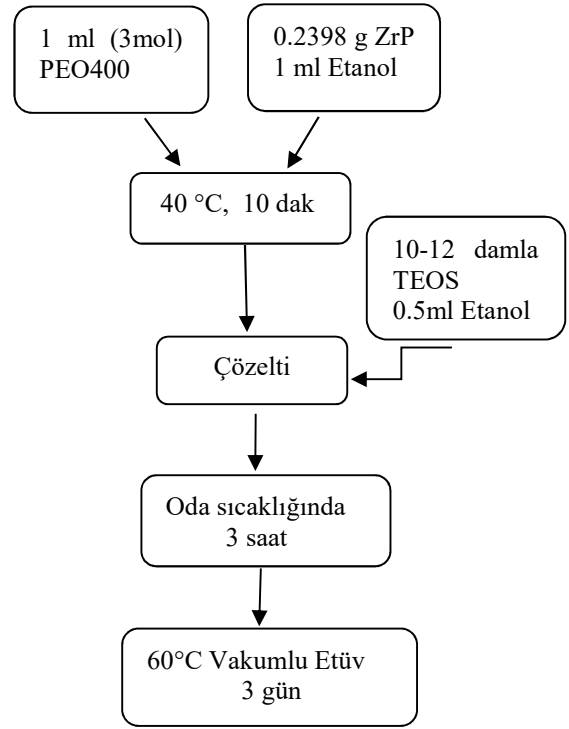
sentezlenmesi için Fosforik Asit (99.999% Aldrich) kullanılmıştır. Deneyde son olarak bağlayıcı olarak Tetraetil ortosilikat (TEOS) kullanılmıştır.

2.2. Zirkonyum fosfat (ZrP) sentezi (Synthesis of zirconium phosphate)

Hazır olarak alınan zirkonyum klorit oktahidrat ve o-fosforik asit (%85) kullanılarak zirkonyum fosfat (ZrP) bileşiği elde edilmiştir. Belirli konsantrasyonlarda hazırlanan 0.078 M $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ve 0.078 M H_3PO_4 çözeltiler birleştirilerek, oda sıcaklığında ZrP partikülleri tamamen çökene kadar karıştırılmıştır. Elde edilen partikülleri çözeltiden ayırmak için 400 rpm de 5 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Bu işlem birkaç defa daha saf su ile tekrar edilmiş ve ZrP partikülleri filtre edilerek çözeltiden alınmıştır. Filtrasyon işlemi için pore boyutu 0.45 μm filtre kağıdı kullanılmıştır. Filtrasyon işleminden sonra elde edilen partiküller vakumlu etüvde kurutulup sonrasında desikatörde muhafaza edilmiştir. ZrP partiküllerinin karakterizasyonu XRD ve FTIR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

2.3. Sol-Jel Yöntemi ile kompozit Malzeme (ZrP/PEO) hazırlanması (Synthesis of polymer composite by sol-gel method)

Şema 1 de görüldüğü gibi, PEO400 (1 ml, 3mol), ZrP (0,2398 g, PEO'nun % 12,5 w/w) ve 1 ml etanol içerisinde 40 °C'de 10 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan bu çözeltiliye 0,5 ml etanol içerisinde, 10-12 damla TEOS ön başlatıcısı ilave edilmiştir. Çözelti oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırma işlemine tabii tutulmuştur. Jelleşmesi için 60 °C'de vakumlu bir etüvde 3 gün kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra elde edilen numunenin FT-IR, XRD ve TGA ile karakterizasyonu tamamlanmıştır.



Şema 1. Sol jel yöntemi ile ZrP/PEO polimer kompozit malzemesinin hazırlanma süreci

2.4. Malzemelerin Karakterizasyonu (Characterization of materials)

2.4.1. FT-IR Analizi (FTIR Analysis)

ZrP/PEO polimer kompozitin karakterizasyonu için FTIR analizleri Brumer marka LUMOS model FTIR cihazı ile 4000 - 650 cm^{-1} arasında yapıldı.

2.4.2. XRD Analizi (XRD Analysis)

Numunelerin kompozisyon incelemesi Rigaku marka D-Max 2200(Cu $K\alpha$ ışınım) model XRD cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analizler 10-90° θ arasında yapılmıştır.

2.4.3. TGA Analizi (TGA Analysis)

Numunelerin ısısal özellikleri için Perkin Elmer marka, TGA 4000 model TGA cihazı kullanılmıştır. Analizler dakikada 10 °C artırılarak 30 °C - 790 °C sıcaklıkları arasında azot atmosferi altında yapılmıştır.

2.4.4. Su Tutma Kapasitesi (Water Uptake)

Kompozit malzemelerin su tutma kapasiteleri, su içinde bekletilip nemlendirildikten sonraki ağırlık farkları hesaplanıp belirlenir. Hazırlanan ZrP/PEO polimer kompozit, 4 saat deiyonize suda bekletildi. Yüzeyinde absorbe ettiği su peçete ile silip hızlıca tartıldı ve sonrasında 12 saat 40 °C etüvde bekletilip kuru numune tartıldı. Aşağıdaki eşitlikte (Eş.1), iki ölçümün farkı kullanılarak ZrP/PEO polimer kompozitin % su tutma kapasitesi bulunmuştur.

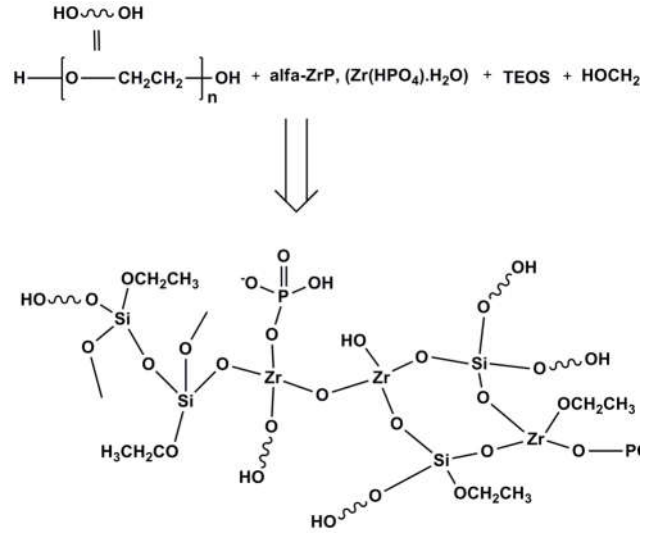
$$Su - Tutma(\%) = \frac{W_{ıstak} - W_{kuru}}{W_{kuru}} \times 100 \quad (1)$$

3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Fosforik asit, su gibi yüksek dielektrik özelliklerine sahiptir ve bronsted bazdır. Bu özelliklerinin yanında, düşük uçuculuk özelliğinden dolayı, suya alternatif olarak yüksek sıcaklıkta PEMFC'lerde yaygın kullanıma sahiptir.

Tasarlanan ZrP/PEO polimer kompozit, yüksek sıcaklıklarda suyu hapsetme kapasitesine sahip zirkonyum fosfat (ZrP) partikülleri barındırmaktadır. ZrP bu çalışmada $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ molekülünden elde edilmiştir. Fosforik asit grubu asit kaynağı olarak kullanılmıştır. Fosforik asit Zr ile yapıya kovalent olarak bağlanacağından sistemde herhangi bir sızıntıya sebebiyet vermeyecektir.

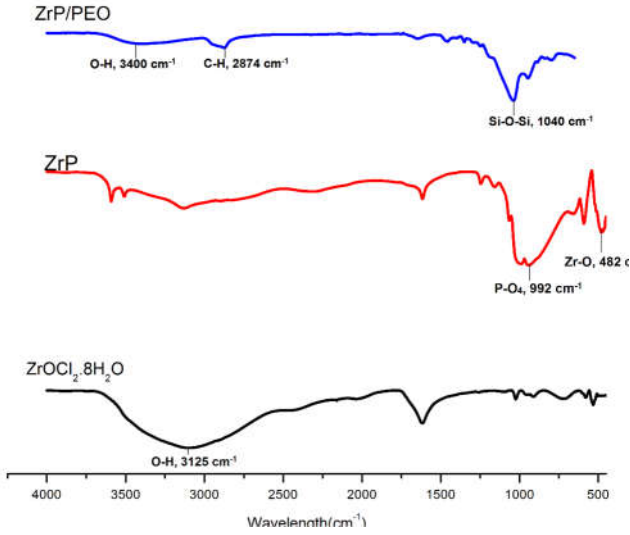
Bu çalışmada, PEO ana zincirinin kullanılması ile yapının difüzyonunun kolaylaştıracağından dolayı sol jel yöntemi ile ZrP ve PEO polimeri etkileştirilmiş. İlk kez bu çalışma kapsamında ZrP/PEO polimer kompozit tasarlanmış ve üretilmiştir. Şema 2'de öngörülen kimyasal yapısı verilmiştir. Elde edilen ZrP/PEO polimer kompozit malzemenin ilk olarak karakterizasyonu FTIR ve XRD ile ısısız kararlılığı termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile incelenmiştir.



Şema 2. ZrP-PEO polimer kompozit malzemesinin öngörülen ağ yapısı

3.1. FTIR Analizi (FTIR analysis)

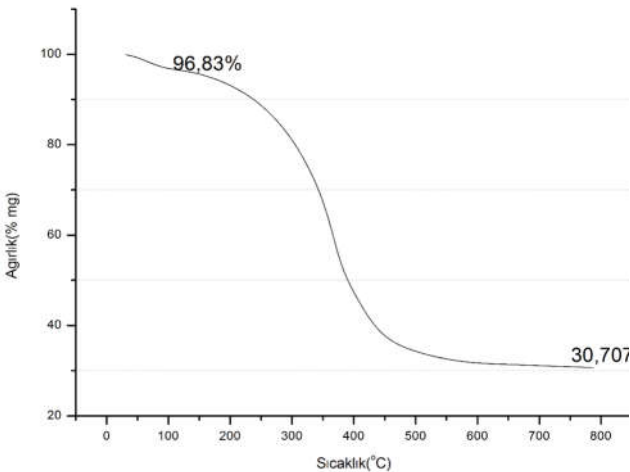
Şekil 1'de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, ZrP ve ZrP-PEO kompozit malzemelerin FTIR spektrumları verilmiştir. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ya ait spektrumda, 3125 cm^{-1} suya ait O-H gerilmesi gözlenmektedir. ZrP'ye ait FTIR spektrumunda, 992 cm^{-1} P-O₄ gerilmesi ve 482 cm^{-1} de Zr-O gerilmesi gözlenmektedir. ZrP/PEO polimer kompozit malzemesine ait FTIR spektroskopisinde, ZrP'a ait spesifik P-O₄ gerilmesi 992 cm^{-1} de ve Zr-O gerilmesi ise 482 cm^{-1} de gözlenmektedir. Polimer kompozit içerisindeki PEO yapısına ait O-H gerilmesi 3400 cm^{-1} de, 2874 cm^{-1} de ise TEOS, etanol ve PEO ya ait C-H gerilmesine görülmektedir. Ayrıca 1040 cm^{-1} de TEOS'a ait Si-O-Si gerilmesi açıkça görülmektedir. 992 cm^{-1} de ki P-O₄ piki ise 1040 cm^{-1} deki Si-O-Si gerilmesi ile çakıştığı düşünülmektedir. Kompozit malzemede $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 'nun FTIR spektrumunda açıkça gözükken serbest H₂O gerilmesi ZrP'nin FT-IR spektrumunda oldukça azalmış ve ZrP/PEO polimer kompozitin FTIR spektrumunda ise neredeyse hiç kalmamıştır. Buda ortamda kalan nemin büyük kısmının birincil veya ikincil etkileşimler (Hidrojen bağı) ile yapıya katıldığını göstermektedir.



Şekil 1. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, ZrP partikülleri ve ZrP/PEO polimer kompozitin FTIR analizleri

3.2. TGA Analizi (TGA Analysis)

Hazırlanan numunenin ısıl dayanımı azot ortamında 1 dakikada 10 °C ısıtılarak incelenmiştir (Şekil 2). 100 °C de % 4.17 lik bir kayıp gözlenmiştir. Bu kaybın kompozit malzemenin yüksek su tutma kabiliyetinden dolayı fiziksel olarak etkileşip yapısına hapsettiği su olduğu düşünülmektedir. Eğriden görüldüğü üzere, ZrP/PEO polimer kompozit malzemenin 300 °C seviyelerinde organik kısım bozulmaya başlamıştır. 480 °C de, % 65'ini oluşturan organik kısım tamamen bozulmuştur. Geriye kalan % 30.7 luk kısmın Zr_2O_3 ve SiO_2 olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, hazırlanan kompozit'in 200 °C ye kadar yakıt pillerinde kullanılma potansiyeline sahip olduğu açıkça görülmektedir.

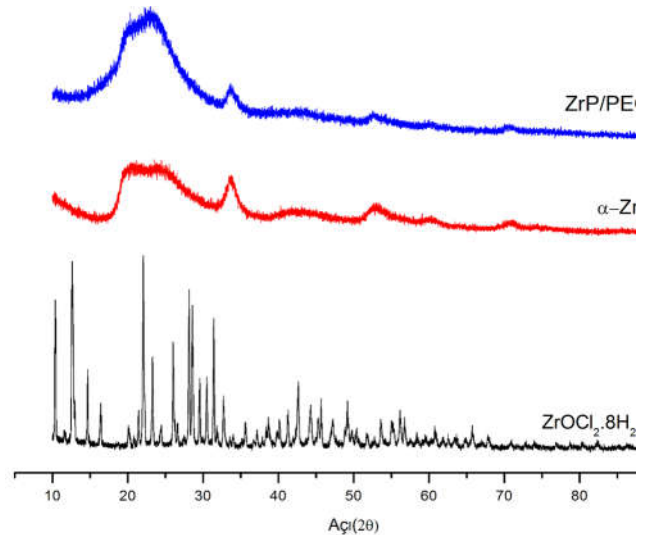


Şekil 2. ZrP/PEO polimer kompozit malzemesinin TGA analizi

3.3. XRD Analizi (XRD Analysis)

XRD ölçümü, kompozit malzemenin tek faz da oluşup oluşmadığı belirlemek için kullanılmıştır. XRD de görüldüğü üzere ticari olarak satın alınan zirkonil klorit oktahidrat ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) kristal bir yapıdadır (Şekil 3). Bu çalışmada, fosforik asit ve zirkonil klorit oktahidrat kullanılarak elde edilen zirkonyum fosfat (ZrP) partiküllerinin amorf bir yapıda olduğu görülmektedir. Zirkonyum fosfat (ZrP), iki katmanlı ve bu katmanlar arasında suyu tutabilecek bir yapıya sahip bir katı asittir. ZrP yapısında içerdiği su molekül sayısına göre iki yolla tanımlanır [α , γ - $ZrP = Zr(HPO_4) \cdot nH_2O$ [α : ($n=1$); γ : ($n=2$)] 13].

ZrP ve PEO'nun TEOS varlığında sol jel yöntemi ile hazırlanan ZrP/PEO polimer kompozit malzemesinin XRD analizinde, PEO'nun amorf yapıdaki α -ZrP partikülleri ile yeni bir amorf faz oluşturduğu görülmektedir. Kompozit yapıya PEO'nun katılmasından sonra, 15-25° arasındaki kristalin saf PEO yapısına ait piklerin kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca 15-30° aralığındaki amorf piklerin PEO yapısının yapıya dahil olmasından sonra arttığı ve 30-35° aralığındaki piklerin bu oranda azaldığı açıkça görülmektedir. Buda PEO'nun ZrP ile etkileştiğini ve yapıya kimyasal olarak bağlandığını açıkça göstermektedir (Şekil 3).



Şekil 3. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, ZrP partikülleri ve ZrP/PEO polimer kompozit malzemelerinin XRD analizleri

3.4. Su Tutma Kapasitesi (Water Uptake)

Zirkonyum fosfat temelli kompozit malzemelerin proton iletkenliği, Nafyon gibi Vehicle mekanizması üzerinden gerçekleşmektedir. Bu mekanizmaya göre, polimer omurgasına bağlı asit grupları (SO_3^{2-}) arasında protonun iletileceği bir yol oluşur ve taşıyıcı olarak proton çözücüsü ($\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{O}^+$) kullanılır. Bu mekanizmada; su fosfonik gruplar arasında protonların taşınması için bir köprü görevi görmektedir [14]. Yapıda ne kadar çok suyun olması o kadar iyonik iletkenliğin fazla olması anlamına gelmektedir. Bundan dolayı, suyu tutabilen grupların yapıda bulunması tercih edilir. Bu çalışmada hazırlanmış olan ZrP/PEO polimer kompozit, 4 saat deiyonize suda bekletildi ve Eş. 1'e göre yapılan ağırlık farkı hesaplamasında, %85 oranında su tutabildiği tespit edilmiştir. Bu oran, ZrP/PEO polimer kompozitin yüksek proton iletkenlik sağlama potansiyeline sahip olması adına oldukça ümit vericidir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

İlk kez bu çalışmada TEOS ön başlatıcı varlığında ZrP ana başlatıcısı olarak kullanılmış ve PEO temelli ZrP/PEO polimer kompozit hazırlanmıştır. Elde edilen kompozit malzemenin karakterizasyonu, FTIR ve XRD ile, ısısız kararlılığı ise TGA yöntemi ile incelenmiştir.

Sol-jel işleminden sonra PEO'nun yapıya katılması XRD de; i) PEO polimerine ait kristalin piklerin kaybolması, ii) 15 - 30° aralığındaki amorf piklerin oranının artması ve iii) 30 - 35° aralığındaki piklerin bu oranda azalması ile ilişkilendirilmiştir.

FTIR analizlerinde ise $\text{ZrOC12.8H}_2\text{O}$ yapısında bulunan serbest suya ait gerilmenin ($\approx 3100 \text{ cm}^{-1}$), ZrP'nin FTIR spektrumunda oldukça azalması ve ZrP/PEO polimer kompozitin FTIR spektrumunda ise neredeyse hiç kalmaması ve 3400 cm^{-1} civarında hidrojen bağı yapmış -OH gerilmesinin varlığı, yapıda sadece birincil veya ikincil etkileşimlerin (Hidrojen bağı) olduğunu ve ZrP/PEO polimer kompozitin başarı ile sol-jel yöntemi ile hazırlandığını göstermiştir

Hazırlanan ZrP/PEO polimer kompozit, 300 °C'ye kadar kararlı olması ve su tutma kapasitesinin % 85 seviyesinde olmasından dolayı yakıt pillerinde alternatif bir elektrolit malzeme olma potansiyeline sahiptir. Bundan dolayı sonraki

çalışmalarda, farklı oranlarda ZrP barındıracak ZrP/PEO polimer kompozitlerin hazırlanması ve proton iletkenlik testlerini yapılması planlanmaktadır.

TEŞEKKÜRLER (ACKNOWLEDGMENTS)

Çalışmada kullanılan kimyasallar ve cihazlar (hassas tartı, manyeti karıştırıcı, Etüv) Marmara Üniversitesi Babko projeleri (FEN-A-090517-0280 ve FEN-A-150513-0173) bütcesinden temin edilmiştir. Katkılarından dolayı Marmara Üniversitesi Babko birimine teşekkür ederiz. Ayrıca bu çalışma, 1919B011601917 başvuru numaralı Tübitak projesi tarafından kısmen desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] M. Rikukawa, K. Sanui, Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, Prog. Polym. Sci. vol.25 pp.1463-502, 2000.
- [2] JD. Lichtenhan, Y.A. Otonari, MJ. Gan, Linear hybrid polymer building blocks: methacrylate-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane monomers and polymers, Macromolecules, vol.28 pp.8435-8437, 1995
- [3] E. S. Cozza, Q. Ma, O. Monticelli and P. Cebe, 'Nanostructured nanofibers based on PBT and POSS: Effect of POSS on the alignment and macromolecular orientation of the nanofibers', European Polymer Journal, vol. no. 49, pp. 33-40, 2013.
- [4] R. He, Q. Li, G. Xiao and N.J. Bjerrum, 'Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors'. Journal of Membrane Science, vol. 226 pp.169-184, 2003.
- [5] B. Bonnet, D.J. Jones, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, A. Peraio and E. Ramunni, 'Hybrid organic-inorganic membranes for a medium temperature fuel cell'. Journal of New materials for Electrochemical Systems, vol.3, pp.87-92, 2000.

- [6] Q. Li, R. He, J.Q. Jensen and N.J. Bjerrum, 'Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C'. Chem Mater, vol.15 no.26, pp.4896–4915, 2003.
- [7] M. Linlin, 'Poly(2,5-benzimidazole)-silica nanocomposite membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell', Journal of Membrane Science, vol.411-412, pp.91-98, 2012.
- [8] W. Shuang, Z. Chengji, M. Wenjia, Z. Gang, L. Zhongguo, N. Jing, L. Mingyu, 'Preparation and properties of epoxy-cross-linked porous polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane fuel cells', Journal of Membrane Science 411-412, 54-63, 2012
- [9] X. Meng and Z. Xian, 'Structure and thermal behavior of EPDM/POSS Composite Fiber Prepared by Electrospinning', Journal of applied polymer science, DOI; 10.1002/app.38349.
- [10] J. R. Stevens and B.E. Mellander, 'Poly(ethylene oxide)-alkali metal-silver halide salt systems with high ionic conductivity at room temperature' Solid State Ionics, vol.21, pp.203-206, 1986.
- [11] I. Honma, Y. Takeda, J.M. Bae, 'Protonic conducting properties of sol-gel derived organic/inorganic nanocomposite membranes doped with acidic functional molecules', Solid State Ionics, vol.120, pp.255–264, 1999.
- [12] J. Xi and X. Tang, Nanocomposite polymer electrolyte based on Poly(ethylene oxide) and solid super acid for lithium polymer battery, Chemical Physics Letters, vol. 393, pp.271–276, 2004.
- [13] A. Clearfield, 'Inorganic ion exchangers with layered structures', Annual Reviews Material Science, vol.14, pp.205, 1984
- [14] S.J. Peighamardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, 'Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications', International Journal of Hydrogen Energy, vol.35, pp.9349-9384, 2010.