

## 고온 PEMFC 응용을 위한 다공성 SiO<sub>2</sub> 기반 폴리벤즈이미다졸 복합막

한다운<sup>1</sup> · 유동진<sup>1,2,†</sup>

<sup>1</sup>전북대학교 대학원 공과대학교 에너지저장·변환공학과 및 수소·연료전지 연구센터, <sup>2</sup>전북대학교 자연과학대학 생명과학과

### Mesoporous SiO<sub>2</sub> Mediated Polybenzimidazole Composite Membranes for HT-PEMFC Application

DAEUN HAN<sup>1</sup>, DONG JIN YOO<sup>1,2,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Energy Storage/Conversion Engineering of Graduate School, Hydrogen and Fuel Cell Research Center, Chonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju 54896, Korea

<sup>2</sup>Department of Life Sciences, Chonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju 54896, Korea

†Corresponding author :  
djyoo@jbnu.ac.kr

Received 17 March, 2019

Revised 13 April, 2019

Accepted 30 April, 2019

**Abstract >>** In this study, the mesoporous SiO<sub>2</sub> (5, 10, or 15 wt%) was incorporated into the polybenzimidazole matrix in order to improve the proton conduction as well as physiochemical properties of composite membrane. The chemical structure of mesoporous SiO<sub>2</sub> and crystallinity of as-prepared membranes were analyzed by Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) analysis, respectively. The thermal stability of the pristine X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub> and composite membranes were evaluated by thermogravimetric analyzer (TGA). On other side, the physical and chemical properties of the pristine X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub> and composite membranes were also determined by acid uptake and oxidative stability tests, respectively. With the incorporation of 15 wt% SiO<sub>2</sub>, the composite membrane exhibits the higher proton conductivity that may be applicable for non-humidified high temperature fuel cell applications.

**Key words :** Mesoporous SiO<sub>2</sub>(다공성 실리카), Composite membrane(복합막), Oxidative stability(산화 안정성), Thermal stability(열적 안정성), Non-humidification(무가습)

## 1. 서론

세계 각국에서는 급증하는 에너지 소비와 환경문제를 해결하기 위한 유망한 방법으로 화석연료를 대체하는 신재생에너지 활용에 많은 투자를 하고 있다. 그중에서 연료전지 장치는 주로 전기와 물만을 배출

하여 환경 친화적이며, 전기에너지와 열에너지를 동시에 쓸 수 있기 때문에 에너지 효율이 높다는 장점이 있다. 현재, 저온 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)에 쓰이고 있는 상용 듀폰사의 납피온 막은 이산화탄소에 대한 내성 감소, 저가습에서의 낮은 양이온 전도도, 높은

생산 단가 등과 같은 개선해야할 사항이 여전히 남아있다. 이에 대한 해결 방안으로 100-200°C 사이의 고온에서 가동할 수 있는 PEMFC가 연구되고 있다<sup>1)</sup>. 고온 PEMFC는 일산화탄소와 이산화탄소의 피독에 대한 가능성이 낮으며, 간단한 물관리 및 장치로 인하여 시스템 비용이 낮다는 장점이 있다. 이러한 고온 PEMFC에서 사용될 수 있는 고분자 전해질 막으로는 대표적으로 meta-polybenzimidazole (m-PBI) 막이 있다. m-PBI는 200°C까지의 높은 온도에서 열적·화학적으로 안정하며 인산을 도핑하였을 때, 높은 양이온 전도도를 갖는다는 특징이 있다<sup>2)</sup>. 그러나 이러한 m-PBI는 사슬구조가 견고한 이미다졸과 벤젠 그룹으로 이루어져 있어 용해도가 좋지 않아 가공성이 낮고, 현재보다 양이온 전도도를 향상시켜야 한다는 문제점을 갖고 있다<sup>3)</sup>. 이를 개선하기 위하여 Han과 Yoo<sup>4)</sup>는 주사슬에 메틸렌기를 도입한 PBI 랜덤 공중합체를 합성하여 용해도를 개선시킨 바 있으며, 이를 바탕으로 현재보다 양이온 전도도와 내구성이 개선되어야 할 필요성을 확인한 바 있다.

다공성 SiO<sub>2</sub>는 넓은 표면적, 구조적·화학적 안정성, 큰 기공 부피를 가지며 기공 사이즈를 다양하게 조절함으로써 달라지는 특성 때문에 집중적으로 연구되어지고 있다<sup>5,6)</sup>. 다공성 SiO<sub>2</sub> 복합막은 순수한 PBI 막보다 높은 양이온 전도도를 보인다. 그 이유는 SiO<sub>2</sub>가 인산 도핑 후에도 높은 온도에서 기계적 물성을 유지시키면서, PBI 주사슬에서 SiO<sub>2</sub>가 장벽으로 작용하여 인산을 빠져나가지 못하게 방해하기 때문이다<sup>7-9)</sup>. Devrim 등<sup>10)</sup>은 PBI에 다공성 SiO<sub>2</sub>를 도입하여 복합막을 제조하여 165°C에서 0.6 V일 때 0.24 A/cm<sup>2</sup>의 높은 전류밀도를 보이는 것을 연구하였다.

본 연구는 위에서 적용한 방법을 적용하여, 우리가 제조한 PBI 랜덤 공중합체에<sup>4)</sup> 다공성 SiO<sub>2</sub>를 도입시켜 제조한 새로운 다공성 SiO<sub>2</sub>/PBI 복합막의 특성을 연구하고자 하였다. 즉, 제조한 PBI 랜덤 공중합체의 양이온 전도도를 높이기 위하여 PBI 공중합체에 다공성 SiO<sub>2</sub>를 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%씩을 각각 혼합하여 복합막들을 제조한 후, 다공성 SiO<sub>2</sub>의 도입으로 인해서 생기는 복합막의 물리·화학적 성질

및 전기화학적 특성을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

Methanesulfonic acid (70%), 5-aminoisophthalic acid (95%), 3,3'-diaminobenzidine (99%), iron(II) sulfate heptahydrate (99+% crystalline)은 Alfa Aesar, phosphoric acid (85%), hydrogen peroxide (35%)는 대정화금(주), buffer solution (pH 4.00)은 삼전화학(주), hydrochloric acid, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)는 대정화금(주), sodium hydroxide는 Junsei Chemical Co., Ltd, 그리고 tetraethyl orthosilicate (TEOS, reagent grade, 98%)는 Sigma-Aldrich 시약을, 그리고 3차 증류수를 사용하였다.

### 2.2 Mesoporous SiO<sub>2</sub>의 합성

CTAB (1.0 g, 2.74 mmol)를 240 mL의 3차 증류수에 녹여 용액으로 제조한다. 2 M의 수산화나트륨을 앞서 제조한 CTAB와 3차 증류수가 든 용액에 1.8 mL를 첨가하고 반응 온도를 80°C로 유지한다. 온도가 유지된 것을 확인한 후, TEOS (5.0 mL, 22.50 mmol)를 천천히 첨가한다. 그 후 2시간 동안 반응을 유지시켜 침전물을 얻는다. 2시간 후, 생성물을 거르고 3차 증류수와 에탄올로 세척한 후 오븐에서 건조시킨다. 이후, CTAB 템플레이트를 제거하기 위하여, 4 wt%의 염산/에탄올 용액에서 추가적으로 반응시킨다. 반응 용액을 걸러서 에탄올로 세척 후, 건조시켜 다공성 SiO<sub>2</sub>를 수득하였다<sup>11)</sup>. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3500-3050, 1640, 1100, 967, 798, 460.

### 2.3 복합막의 제조

우리 그룹에서 이미 합성 및 연구를 진행하여 문헌에 보고한<sup>4)</sup> 고분자(X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub>, X<sub>3</sub>Y<sub>7</sub>, X<sub>1</sub>Y<sub>1</sub>, X<sub>7</sub>Y<sub>3</sub>, X<sub>9</sub>Y<sub>1</sub>) 중에서, 가장 이온전도도가 높은 X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub> PBI 고분자

(Fig. 1)에 5, 10 및 15 wt% 각각의 다공성 SiO<sub>2</sub>를 가하여 솔루션캐스팅 방법으로 복합막을 제작하였다. 즉, 메테인술폰산 용매에 고분자와 무기물을 넣고 초음파 처리하여 잘 분산시킨 후 90°C에서 교반하여 용해시켰다. 그 후 유리판에 부어 110°C에서 12시간 동안 건조하여 제막하였다. 건조 후 막을 상온에서 식히고 3차 증류수를 부어 막을 얻었다. 이를 다시 3차 증류수에 넣어 50°C에서 3시간 동안 담가서 최종적으로 잔여 용매가 제거된 상태의 막을 수득하였다. 얻은 막의 평균 두께는 380 μm였다.

## 2.4 측정

Fourier transform infrared (FT-IR) 스펙트럼은 Perkin Elmer사의 Nicolet Impact 400 FT-IR spectrometer 기기를 사용하여 ATR법으로 측정하였다. 제조한 다공성 SiO<sub>2</sub>의 구조를 분석하기 위한 X선 회절 분석은 PAN analytical 회사의 X'pert Pro Powder 기기를 이용하여 파우더 형태로 측정하였다. 미국 TA instruments사의 thermal analysis system 장비를 사용하여 thermogravimetric analysis (TGA) 데이터를 얻었는데, 1분당 10°C 씩 온도를 올리면서 800°C까지 측정하였다.

양이온 전도도 시험<sup>12)</sup>은 4전극 EIS System인 미국 GAMRY instruments 회사의 reference 600 장비를 사용하여 주파수 10-1,000,000 Hz 범위에서 AC 전압 mode로 저항을 측정하였고, 한국 WonaTech 회사의 DH2 dual humidifier로 무가습, 고온(100-180°C), 질소 분위기 하에서 저항을 측정하여, 다음 식을 이용하여 양이온 전도도로 변환시켰다(A는 막의 단면적의 넓이이고, L은 두 전극 간의 길이이며, R은 막의 저항이다).

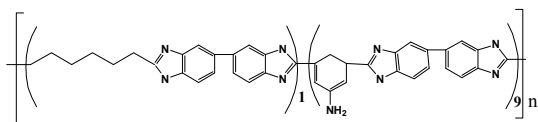


Fig. 1. The chemical structure of X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub>

$$\delta[mS/cm] = \frac{L}{A \times R}$$

본 연구에서는 SEM-EDAX, mapping 분석은 JEOL 사의 JSM-6400 기기를 이용하여 복합막의 표면 형태와 화학적 조성(C, N, O, Si)을 확인하였다.

화학적 안정성 분석은<sup>13,14)</sup> 3 wt%의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 4 ppm Fe<sup>2+</sup>의 Fenton(펜톤) 용액을 제조하여 70°C에서 14일 까지 복합막을 담가서, 24시간 간격으로 변화된 무게를 측정하였다.

산 흡수율 계산<sup>15,16)</sup>은 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 M 농도의 인산에 복합막을 담가서, 변화되는 무게를 측정하였다. 인산에 담근 복합막을 꺼내어 표면의 인산을 닦아내고, 100°C에서 건조시킨 후, 무게 변화를 측정하였다. 측정된 무게 값은 다음 식을 이용하여 산 흡수율을 계산하였다(W<sub>a</sub>는 인산을 흡수한 막의 무게 [g]이고, W<sub>d</sub>는 건조한 막의 무게[g]이다).

$$\text{산 흡수율(\%)} = \frac{W_a - W_d}{W_d} \times 100\%$$

팽창률 측정<sup>17,18)</sup>은 인산을 도핑하기 전에, 먼저 건조된 고분자 막의 가로, 세로 길이와 막의 두께를 측정하였다. 40°C에서 14 M 농도의 인산에 막을 일정한 시간 동안 담갔다 꺼내어서 막의 가로와 세로 길이, 그리고 막의 두께를 측정하여 다음 식으로 계산하였다(V<sub>wet</sub>는 인산으로 도핑된 막의 부피이고, V<sub>dry</sub>는 건조된 막의 부피이다).

$$\text{팽창률(\%)} = \frac{(V_{wet} - V_{dry})}{V_{dry}} \times 100\%$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 FT-IR 스펙트럼 분석

Fig. 2는 다공성 SiO<sub>2</sub> 입자의 적외선 분광 스펙트럼인데, 460 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-Si의 대칭적인 굽힘진동을 보여준다. 798 cm<sup>-1</sup>에서는 Si-O-Si의 대칭적인 신축진동, 967 cm<sup>-1</sup>에서는 Si-OH의 신축진동, 그리고 1,100 cm<sup>-1</sup>에서는 Si-O-Si의 비대칭 신축진동을 나타

냄으로써 다공성 SiO<sub>2</sub>가 합성되었음을 확인하였다<sup>19)</sup>.

### 3.2 XRD 양상

Fig 3의 XRD 패턴을 보면, 합성한 원래 X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub> 고분자는 25°에서 넓은 단일선 피크를 보이며 반 결정체 구조의 특징을 보여준다. 25°에 나타난 피크는 두 평행한 benzimidazole의 결사슬 사이의 공간에 의해서 나타난다<sup>20)</sup>. 다공성 SiO<sub>2</sub>는 왼쪽인 20-25°에서 무정형의 모습을 나타내는 넓은 피크션을 보여준다. XRD 양상을 보면, 합성한 PBI 고분자 복합막의 피크의 위치는 거의 변하지 않았으며, 다공성 SiO<sub>2</sub>를 혼합한 비율을 높일수록 피크의 세기가 감소하며 넓어지는 것으로 보아 무정형의 특성이 높아지는 것을

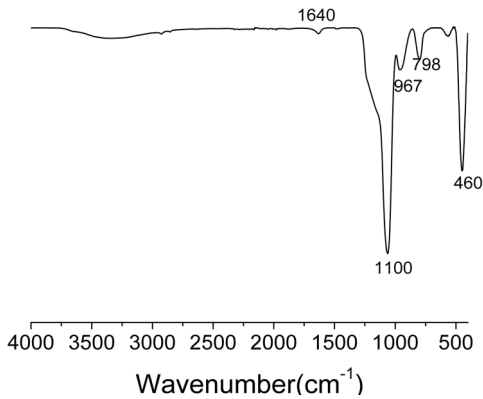


Fig. 2. FT-IR spectroscopy of mesoporous SiO<sub>2</sub>

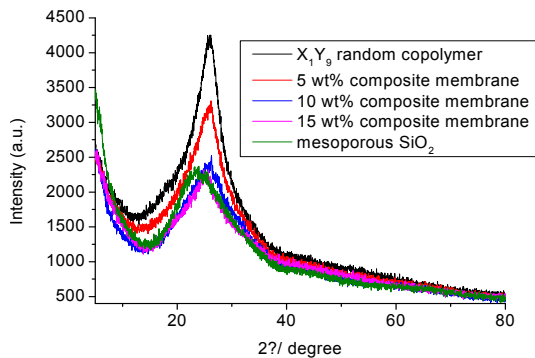


Fig. 3. XRD patterns of the X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub> and composite membranes and mesoporous SiO<sub>2</sub>

확인시켜 준다<sup>21)</sup>.

### 3.3 열적 안정성 분석

Fig. 4의 그래프는 X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub> 고분자에 다공성 SiO<sub>2</sub>를 각각 5, 10, 15 wt%씩 혼합하여 제작한 막에 대한 분해온도를 TGA 기기로 측정된 결과이다. 약 5%의 무게감소를 300°C부터 꾸준하게 무게가 감소하다가 600°C에서 무게감소가 크게 일어나는 것으로 나타났다. 400°C 이후 큰 무게감소를 나타내는 원래 X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub> 고분자의 열적 특성과 비교해 볼 때, SiO<sub>2</sub>를 사용한 복합막이 다공성 SiO<sub>2</sub>와 PBI 사슬과의 상호작용 때문에 더 열적으로 안정한 것으로 판단된다<sup>22,23)</sup>.

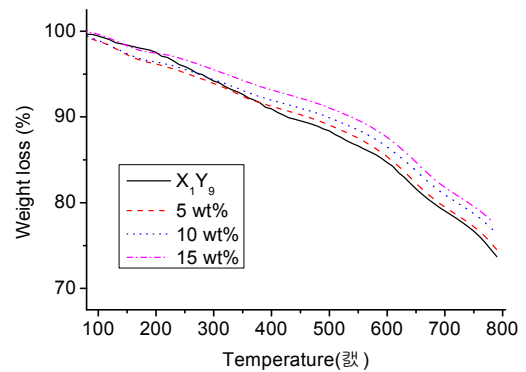


Fig. 4. TGA curves of the X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub> and composite membranes

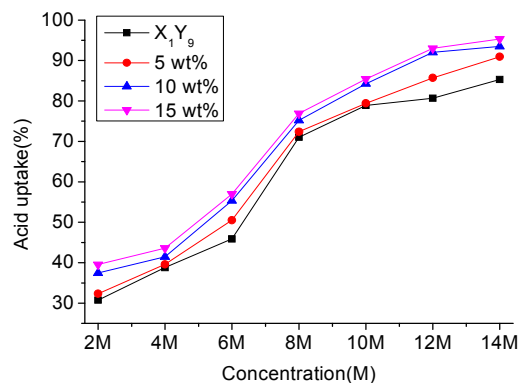


Fig. 5. Acid uptake of the X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub> and composite membranes

### 3.4 산 흡수율과 팽창률 분석

Fig. 5 그래프는 X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub> 고분자에 다공성 SiO<sub>2</sub> 입자를 5, 10, 15 wt% 비율로 혼합하여 제작한 복합막의 인산 농도별 산 흡수율을 나타낸다. 그래프를 비교하여 보면, 다공성 SiO<sub>2</sub> 입자의 비율을 높일수록 인산 흡수율도 높아지는 것을 관찰할 수 있다.

또한 비교를 용이하게 하기 위하여, X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub> 고분자에 다공성 SiO<sub>2</sub> 입자를 5, 10, 15 wt% 비율로 섞어 제작한 복합막의 팽창률을 계산하여 Table 1에 요약하였다. 14 M 인산 농도 조건에서 테스트하였는데, SiO<sub>2</sub>를 더 함유한 복합막이 인산을 더 흡수하는 것을 보여준다. 결과적으로 첨가한 SiO<sub>2</sub>가 5, 10, 15 wt% 비율로 섞은 복합막의 순서로 팽창률이 높았다.

### 3.5 화학적 안정성 분석

Fig. 6는 X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub> 고분자에 5, 10, 15 wt%의 다공성 SiO<sub>2</sub>를 첨가하여 제작한 복합막들을 펜톤 용액 속에서 화학적 안정성을 측정한 결과이다. 안정한 순서는 15 wt%, 10 wt%, 5 wt%, X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub>이며, 다공성 SiO<sub>2</sub>가 첨가된 비율이 증가함에 따라 화학적으로 안정함을

Table 1. Swelling ratio of the X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub> and composite membranes.

Conditions	X <sub>1</sub> Y <sub>9</sub>	5 wt%	10 wt%	15 wt%
14.0 M	163%	169%	174%	181%

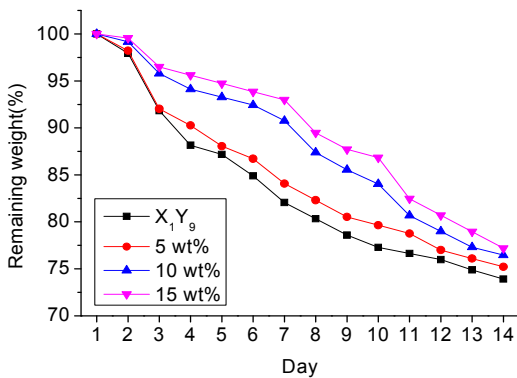


Fig. 6. Oxidative stability of the X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub> and composite membranes

나타낸다. 이것은 고분자와 SiO<sub>2</sub> 입자가 수소결합을 형성하며, 이 수소결합은 라디칼 분자가 고분자 사슬을 공격하는 것을 막게 된다. 따라서 다공성 SiO<sub>2</sub> 입자의 양이 많을수록 더 많은 수소결합이 형성되고, 이에 따라 라디칼 분자가 고분자를 공격하는 것이 더욱 제한하기 때문이라고 판단된다<sup>24)</sup>.

### 3.6 형태학적 분석

다음 Fig. 7는 SEM 분석을 통한 X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub> PBI 랜덤

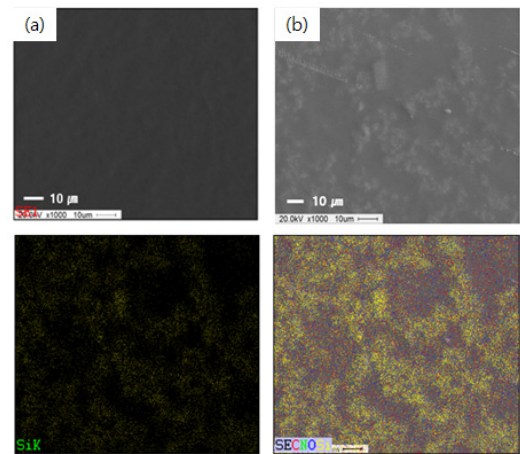


Fig. 7. SEM and mapping images of (a) X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub>, (b) 10 wt% composite membrane

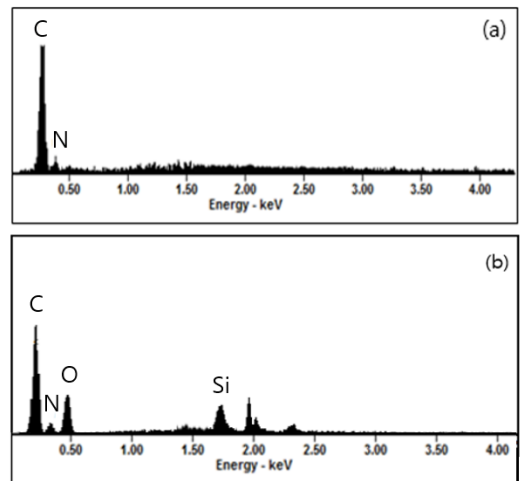


Fig. 8. EDAX images of (a) X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub>, (b) 10 wt% composite membrane

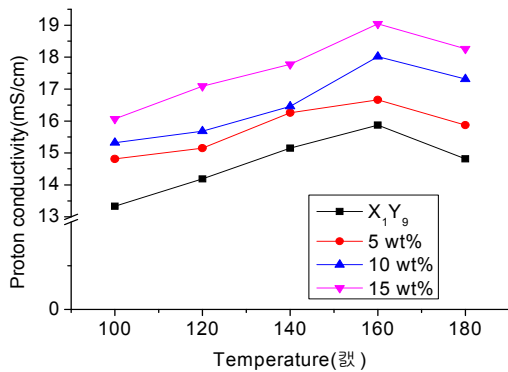


Fig. 9. Proton conductivity of several membranes

공중합체와 10 wt% PBI/다공성 SiO<sub>2</sub> 복합막의 표면 형태이다. SEM의 표면 분석을 통하여, PBI의 표면인 Fig. 7(a) 이미지는 깨끗하고 평평한 표면형상을 나타내었으나, 이와 달리 SiO<sub>2</sub>/PBI 복합막의 Fig. 7(b) 이미지에서는 무기물 도입으로 인하여 거친 표면 모습을 보임으로써 준비된 막들의 차이점을 나타내고 있다.

EDAX 분석 데이터는 각 막에 함유되어 있는 원소를 파악하여 복합막과 순수한 PBI 고분자 막의 차이를 보여준다. C와 N 원소만 있는 Fig. 8(a) 이미지와 달리 복합막인 Fig. 8(b) 이미지에는 C와 N뿐만 아니라 O, Si 원소를 추가적으로 더 포함하고 있음을 보여 준다.<sup>25)</sup>

### 3.7 양이온 전도도 평가

Fig. 9는 고분자 X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub>에 다공성 SiO<sub>2</sub>를 첨가하여 복합막으로 제작하여 동일한 조건에서 측정한 양이온 전도도의 양상이다. 첨가한 다공성 SiO<sub>2</sub>의 양이 증가할수록 양이온 전도도가 증가하는 것으로 관찰된다. 무가습 160°C에서 최대 성능은 19 mS/cm로, 원래 PBI 고분자 막에 비하여 이온 전도도가 다소 상승하였다. 이는 PBI 사슬, 다공성 SiO<sub>2</sub> 입자 그리고 인산이 수소결합으로 상호작용함으로써 산 흡수율을 증가시킴으로부터 기인한다.<sup>26-28)</sup>

## 4. 결론

본 연구는 고온 PEMFC에 사용되어질 수 있는 X<sub>1</sub>Y<sub>9</sub> PBI 고분자가 가진 한계점을 극복하기 위하여 다공성 SiO<sub>2</sub> 입자를 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%로 도입한 복합막을 제조하여 그 성능을 평가하였다. 알칼리 조건에서 다공성 SiO<sub>2</sub> 무기물을 합성하였고, FT-IR로 그 구조를 확인하였다. 또한 복합막의 구조는 XRD 양상으로 분석하였다. 도입한 다공성 SiO<sub>2</sub>의 비율이 증가할수록 분해 온도(T<sub>d</sub>)가 높아짐으로 열적으로 안정함을 확인하였다. 또한, 화학적 안정성, 산 흡수율 및 팽창률도 다공성 SiO<sub>2</sub> 입자의 비율이 높을수록 높은 결과를 갖는 것으로 나타났다. 무가습 상태에서 양이온 전도도는 15 wt%로 도입한 복합막의 양이온 전도도가 순수한 PBI막(15 mS/cm)보다 160°C에서 19 mS/cm로 비교적 높았다. 이로써 본 연구에서 제안한 다공성 SiO<sub>2</sub> 복합막은 고온에서 원래 PBI 고분자 막보다 전도도가 향상된다는 점을 확인하였으며, 이에 관한 많은 응용 연구를 진행하여 SiO<sub>2</sub> 복합막이 무가습 고온 PEMFC에 활용될 수 있기를 기대한다.

## 후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)이 지원을 받아 수행한 연구 과제이다(No.20184030202210).

## References

1. A. Chandan, M. Hattenberger, A. E. Kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B. G. Pollet, A. Ingram, W. Bujalski, "High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC)-A review", *J. Power Sources*, Vol. 231, 2013, pp 264-278, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.126>.
2. M. Moradi, A. Moheb, M. Javanbakht, and K. Hooshiyari, "Experimental study and modeling of proton conductivity of phosphoric acid doped PBI-Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> nanocomposite membranes for using in high temperature proton exchange

- membrane fuel cell (HT-PEMFC)", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 41, No. 4, 2016, pp. 2896-2910, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.100>.
3. P. Muthuraja, S. Prakash, V. M. Shanmugam, S. Radhakrishnan, P. Manisankar, "Novel perovskite structured calcium titanate-PBI composite membranes for high-temperature PEM fuel cells: synthesis and characterizations", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 43, No. 9, 2018, pp. 4763-4772, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.010>.
  4. D. E. Han and D. J. Yoo, "Synthesis and characterization of polybenzimidazole random copolymers containing methylene chain for high temperature PEMFC", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 29, No. 6, 2018, pp. 578-586, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2018.29.6.578>.
  5. H. Wanyika, E. Gatebe, P. Kioni, Z. Tang, and Y. Gao, "Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica nanoparticles with tunable physical properties by varying molar composition of reagents", *J. Pharm. Pharmacol.*, Vol. 5, No. 21, 2011, pp. 2402-2410. Retrieved from <https://academicjournals.org/journal/AJPP/article-full-text-pdf/BE7360436041>.
  6. A. R. Kim, M. Vinothkannan, and D. J. Yoo, "Artificially designed, low humidifying organic-inorganic (SFBC-50/FSiO<sub>2</sub>) composite membrane for electrolyte applications of fuel cells", *Compos. Part B Eng.*, Vol. 130, 2017, pp. 103-118, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.07.042>.
  7. F. Chu, B. Lin, B. Qiu, Z. Si, L. Qiu, Z. Gu, J. Ding, F. Yan, and J. Lu, "Polybenzimidazole/zwitterion-coated silica nanoparticle hybrid proton conducting membranes for anhydrous proton exchange membrane application", *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, No. 35, 2012, pp. 18411-18417, doi: <https://doi.org/10.1039/C2JM32787B>.
  8. A. R. Kim, J. C. Gabunada, and D. J. Yoo, "Sulfonated fluorinated block copolymer containing naphthalene unit/sulfonated polyvinylidene-co-hexafluoropropylene/functionalized silicon dioxide ternary composite membrane for low-humidity fuel cell applications", *Colloid. Polym. Sci.*, Vol. 296, No. 11, 2018, pp. 1891-1903, doi: <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4403-y>.
  9. A. R. Kim, C. J. Park, M. Vinothkannan, and D. J. Yoo, "Sulfonated poly ether sulfone/heteropoly acid composite membranes as electrolytes for the improved power generation of proton exchange membrane fuel cells", *Compos. Part B: Eng.*, Vol. 155, 2018, pp. 272-281, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.016>.
  10. Y. Devrim, H. Devrim, and I. Eroglu, "Polybenzimidazole/SiO<sub>2</sub> hybrid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 41, No. 23, 2016, pp. 10044-10052, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.043>.
  11. F. Muhammad, M. Guo, W. Qi, F. Sun, A. Wang, Y. Guo, and G. Zhu, "pH-triggered controlled drug release from mesoporous silica nanoparticles via intracellular dissolution of ZnO nanolids", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 133, No. 23, 2011, pp. 8778-8781, doi: <https://doi.org/10.1021/ja200328s>.
  12. J. A. Mader and B. C. Benicewicz, "Synthesis and properties of random copolymers of functionalised polybenzimidazoles for high temperature fuel cells", *Fuel Cells*, Vol. 11, No. 2, 2011, pp. 212-221, doi: <https://doi.org/10.1002/fuce.201000080>.
  13. X. Tian, S. Wang, J. Li, F. Liu, X. Wang, H. Chen, H. Ni, and Z. Wang, "Composite membranes based on polybenzimidazole and ionic liquid functional Si-O-Si network for HT-PEMFC applications", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 42, No. 34, 2017, pp. 21913-21921, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.071>.
  14. J. Y. Chu, A. R. Kim, K. S. Nahm, H. K. Lee, D. J. Yoo, "Synthesis and characterization of partially fluorinated sulfonated poly(arylene biphenylsulfone ketone) block copolymers containing 6F-BPA and perfluorobiphenylene units", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 38, No. 14, 2013, pp. 21913-21921, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.144>.
  15. G. Sun, K. Han, J. Yu, H. Zhu, and Z. Wang, "Non-planar backbone structure polybenzimidazole membranes with excellent solubility, high proton conductivity, and better anti-oxidative for HTPEMFCs", *RCS Adv.*, Vol. 6, No. 93, 2016, pp. 91068-91076, doi: <https://doi.org/10.1039/C6RA18197J>.
  16. A. Eguizabal, M. Sgroi, D. Pullini, E. Ferain, and M. P. Pina, "Nanoporous PBI membranes by track etching for high temperature PEMs", *J. Membr. Sci.*, Vol. 454, 2014, pp. 243-252, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.006>.
  17. F. Mack, K. Aniol, C. Ellwein, J. Kerres, and R. Zeis, "Novel phosphoric acid-doped PBI-blends as membranes for high-temperature PEM fuel cells", *J. Mater. Chem. A.*, Vol. 3, 2015, pp. 10864-10874, doi: <https://doi.org/10.1039/C5TA01337B>.
  18. A. Ouadah, H. Xu, T. Luo, S. Gao, Z. Zhang, Z. Lia, and C. Zhu, "Synthesis of novel copolymers based on p-methylstyrene, N,N-butylvinylimidazolium and polybenzimidazole as highly conductive anion exchange membranes for fuel cell application", *RCS Adv.*, Vol. 7, No. 75, 2017, pp. 47806-47817, doi: <https://doi.org/10.1039/C7RA06394F>.
  19. A. Sivasankaran and D. Sangeetha, "Influence of sulfonated SiO<sub>2</sub> in sulfonated polyether ether ketone nanocomposite membrane in microbial fuel cell", *Fuel*, Vol. 159, 2015, pp. 689-696, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.002>.
  20. D. Ergun, Y. Devrim, N. Bac, and I. Eroglu, "Phosphoric acid doped polybenzimidazole membrane for high temperature PEM fuel cell", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 124, No. S1, 2012, pp. E267-E277, doi: <https://doi.org/10.1002/app.36507>.
  21. C. C. Ke, X. J. Li, Q. Shen, S. G. Qu, Z. G. Shao, and B. L. Yi, "Investigation on sulfuric acid sulfonation of in-situ sol-gel

- derived Nafion/SiO<sub>2</sub> composite membrane”, *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 36, No. 5, 2011, pp. 3606-3613, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.030>.
22. Y. J. Kuo and H. L. Lin, “Effects of mesoporous fillers on properties of polybenzimidazole composite membranes for high-temperature polymer fuel cells”, *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 43, No. 9, 2018, pp. 4448-4457, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.128>.
23. M. Dinari, A. Nabiyan, A. A. Ensafi, M. J. Asl, “Polybenzimidazole and polybenzimidazole/MoS<sub>2</sub> hybrids as an active nitrogen sites: hydrogen generation application”, *RCS Adv.*, Vol. 5, No. 122, 2015, pp. 100996-101005, doi: <https://doi.org/10.1039/C5RA20447J>.
24. H. Pu, L. Liu, Z. Chang, and J. Yuan, “Organic/inorganic composite membranes based on polybenzimidazole and nano-SiO<sub>2</sub>”, *Electrochim. Acta*, Vol. 54, No. 28, 2009, pp. 7536-7541, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.08.011>.
25. K. H. Lee, J. Y. Chu, A. R. Kim, K. S. Nahm, C. -J. Kim, D. J. Yoo, “Densely sulfonated block copolymer composite membranes containing phosphotungstic acid for fuel cell membranes”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 434, 2013, pp. 35-43, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.037>.
26. D. Aili, J. Zhang, M. T. D. Jakobsen, H. Zhu, T. Yang, J. Liu, M. Forsyth, C. Pan, J. O. Jensen, L. N. Cleemann, S. P. Jiang, Q. Li, “Exceptional durability enhancement of PA/PBI based polymer electrolyte membrane fuel cells for high temperature operation at 200 °C”, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 4, No. 11, 2016, pp. 4020-4029, doi: <https://doi.org/10.1039/C6TA01562J>.
27. H. Sun, C. Xie, H. Chen, S. Almheiri, “A numerical study on the effects of temperature and mass transfer in high temperature PEM fuel cells with ab-PBI membrane”, *Appl. Energy*, Vol. 160, 2015, pp. 937-944, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.02.053>.
28. P. Muthuraja, S. Prakash, V. M. Shanmugam, S. Radhakrishnan, P. Manisankar, “Novel perovskite structured calcium titanate-PBI composite membranes for high-temperature PEM fuel cells: synthesis and characterizations”, *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 43, No. 9, 2018, pp. 4763-4772, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.010>.