

THE EFFECT OF TITANIUM DIOXIDE FILLER IN POLYBENZIMIDAZOLE-SULFONATED GRAPHENE OXIDE COMPOSITE MEMBRANE FOR HIGH-TEMPERATURE PEMFC APPLICATIONS

KESAN PENGISI TITANIUM DIOKSIDA DALAM MEMBRAN KOMPOSIT POLIBENZIMIDAZOL-GRAFIN OKSIDA BERSULFONAT BAGI APLIKASI PEMFC BERSUHU TINGGI

Article history

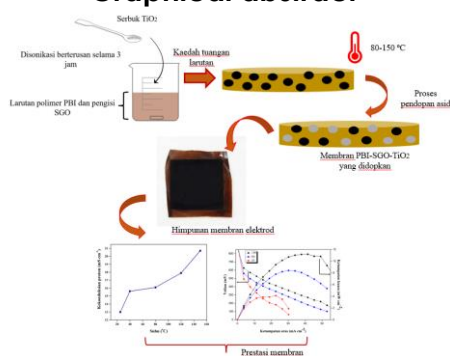
Received
22 March 2023
Received in revised form
17 August 2023
Accepted
6 September 2023
Published Online
20 December 2023

*Corresponding author
ksloh@ukm.edu.my

Yusra Nadzirah Yusoff, Kee Shyuan Loh*, Wai Yin Wong

Fuel Cell Institute, Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM), 43600 Bangi, Selangor, Malaysia

Graphical abstract



Abstract

The polybenzimidazole (PBI) membrane shows significant potential as an alternative membrane for high-temperature PEMFC. However, PBI membranes exhibit low proton conductivities under low humidity conditions and have drawbacks related to acid leaking and phosphoric acid degradation over 160°C. Notably, metal oxide particles exhibit a strong affinity for phosphoric acid. Therefore, titanium dioxide (TiO₂) was introduced to investigate its impact on self-humidified PBI-SGO membrane at different mass ratios, utilizing a sonication technique. The hygroscopic properties of TiO₂ on PBI-SGO composite membranes are tested for proton conductivity at varied temperatures (25-150 °C), acid doping levels, as well as ion exchange capacity to evaluate their potential as an electrolyte for high-temperature PEMFC application. The PBI-SGO-TiO₂ with the mass ratio of 2:1.5 exhibited the highest proton conductivity (0.0128 S cm⁻¹ at 25 °C and 0.0207 S cm⁻¹ at 150 °C) and achieves a higher level of acid doping level and ion exchange capacity with a value of 10.23 ADL and 1.72 mmol g⁻¹, respectively. The composite membranes are also physically characterized by using FTIR, XRD, and FESEM. The PBI-SGO-TiO₂ (2:1.5) displayed a good distribution of TiO₂ powder, thus contributing to the maximum proton conductivity value. The results of the study prove that the PBI-SGO-TiO₂ composite membrane is a potential membrane for applications in HT-PEMFC.

Keywords: Polybenzimidazole, sulfonated graphene oxide, titanium dioxide, HT-PEMFC

Abstrak

Membran polibenzimidazole (PBI) mempunyai potensi tinggi untuk digunakan sebagai membran alternatif dalam PEMFC bersuhu tinggi. Walau bagaimanapun, membran PBI mempamerkan kekonduksian proton yang rendah di bawah keadaan kelembapan yang rendah dan mempunyai kelemahan yang berkaitan dengan kebocoran asid dan degradasi asid fosforik melebihi 160°C. Zarah oksida logam mempamerkan afiniti yang kuat untuk asid fosforik. Oleh itu, titanium dioksida (TiO₂) telah diperkenalkan untuk mengkaji kesan swa-pelemparan terhadap prestasi membran PBI-SGO yang pada nisbah jisim yang berbeza, menggunakan teknik sonikasi. Sifat higroskopik TiO₂ pada membran komposit PBI-

SGO diuji untuk kekonduksian proton pada suhu yang berbeza-beza (25-150 °C), tahap pendopan asid, serta kapasiti pertukaran ion untuk menilai potensinya sebagai elektrolit bagi aplikasi PEMFC bersuhu tinggi. PBI-SGO-TiO₂ dengan nisbah jisim 2:1.5 mempamerkan kekonduksian proton tertinggi (0.0128 S cm⁻¹ pada 25 °C dan 0.0207 S cm⁻¹ pada 150 °C) dan mencapai tahap pendopan asid dan kapasiti pertukaran ion yang lebih tinggi dengan nilai 10.23 ADL dan 1.72 mmol g⁻¹ masing-masing. Membran komposit juga dicirikan secara fizikal dengan menggunakan FTIR, XRD dan FESEM. PBI-SGO-TiO₂ (2:1.5) menunjukkan penyerakan serbuk TiO₂ yang baik, sekali gus menyumbang kepada nilai maksimum kekonduksian proton. Hasil kajian membuktikan bahawa membran komposit PBI-SGO-TiO₂ adalah membran yang berpotensi untuk aplikasi PEMFC bersuhu tinggi.

Kata kunci: polibenzimidazol, grafina oksida bersulfonat, titanium dioksida, PEMFC bersuhu tinggi

© 2023 Penerbit UTM Press. All rights reserved

1.0 PENGENALAN

Permintaan dan keperluan terhadap tenaga elektrik yang semakin tinggi telah menggalakan pendekatan untuk memperoleh tenaga bersih sebagai pelengkap kepada sumber kuasa fosil konvensional. Sel fuel merupakan teknologi alternatif yang boleh menjana tenaga elektrik dengan menukarkan tenaga kimia kepada tenaga elektrik melalui tindak balas tanpa proses pembakaran. Kini, terdapat beberapa jenis sel fuel telah dibangunkan seperti sel fuel karbonat lebur (MCFC), sel fuel asid fosforik (PAFC), sel fuel membran elektrolit polimer (PEMFC) dan sel fuel metanol langsung (DMFC) [1]. Antara kesemua sel fuel tersebut, PEMFC telah menarik minat sebagai teknologi tenaga generasi akan datang disebabkan menunjukkan banyak kelebihan seperti kecekapan dan ketumpatan kuasa yang tinggi, serta dan kemudahan penskalaan dengan melibatkan pelepasan bahan pencemar yang minimum [2].

Membran perfluorosulfonat (Nafion) banyak digunakan sebagai membran pertukaran proton (PEM) dalam PEMFC kerana menunjukkan sifat kekonduksian proton yang tinggi, serta kestabilan mekanikal dan kimia yang baik. Namun, kekonduksian proton bagi membran Nafion menurun apabila suhu operasi meningkat melebihi 100 °C disebabkan oleh penyejatan lembapan dalam membran. Oleh itu, suhu operasi PEMFC dihadkan di bawah 100 °C. Terdapat beberapa kelemahan PEMFC beroperasi pada suhu rendah iaitu racunan mangkin CO dan pengurusan haba dan air yang rumit. Justeru ini, pengoperasian PEMFC pada suhu tinggi dicadangkan sebagai salah satu penyelesaian kepada isu teknikal di atas, dengan menggunakan PEM yang berfungsi ketahanan terma yang baik [3].

Pelbagai jenis PEM hidrokarbon yang dihasilkan untuk membatasi masalah membran Nafion dalam aplikasi PEMFC bersuhu tinggi. Sebagai contoh, membran berasaskan polimer aromatik bersulfonat seperti polimida bersulfonat (SPI), polietersulfon

bersulfonat (SPES), poli (eter eter keton) bersulfonat (SPEEK) telah dibangunkan dengan sifat-sifat keupayaan pengekalan air yang tinggi, kebolehtelapan rendah, kestabilan haba yang sangat baik dan kos pembuatan yang rendah [4]–[6]. Membran polibenzimidazol (PBI) dianggap calon membran yang lebih sesuai beroperasi pada suhu melebihi 100 °C kerana mempunyai sifat kimia dan kestabilan terma yang mengagumkan serta kestabilan hidrolitik dan oksidatif yang baik [7]. Tetapi kekonduksian proton membran PBI tulen adalah rendah (~10⁻⁹ mS/cm) [8] dan perlu diubah suai untuk meningkatkan kekonduksian proton. Pelbagai jenis asid telah dikaji sebagai pendopan kepada membran PBI untuk meningkatkan kekonduksian proton. Pelbagai jenis asid telah didop dalam membran PBI dan nilai konduktiviti ionik yang diukur adalah H₂SO₄ > H₃PO₄ > HClO₄ > HNO₃ > HCl. Walaupun nilai konduktiviti ionik H₂SO₄ adalah tertinggi, dopan H₃PO₄ telah dipilih kerana H₂SO₄ memerlukan kelembapan relatif lebih daripada 50% untuk memenuhi prestasi konduktiviti ini dan kestabilan yang lemah pada suhu tinggi. Tambahan pula, kekonduksian proton sangat bergantung pada tahap pendopan asid. Kejadian asid mudah larutlekap daripada membran akan menyebabkan penurunan kekonduksian proton dengan banyak pada urutan magnitud [9]. Sebaliknya, tahap pendopan asid yang terlampau tinggi akan membawa kepada kemerosotan sifat mekanikal. Bagi menyelesaikan masalah ini, membran PBI yang didopkan dengan asid dicadangkan pertambahan dengan zarah nano oksida higroskopik (SiO₂, TiO₂, ZrO₂ dan Al₂O₃), asid heteropoli (HPA), zirkonium fosfat (ZrP), barium titanat atau grafina oksida [10], [11], [12]. Pengisi bukan organik tersebut boleh meningkatkan sifat mekanikal dan tahap pendopan asid melalui interaksi ikatan hidrogen dengan air dan asid [13].

Bahan nano 2D telah menarik perhatian yang luar biasa kerana pengisi berbentuk planar ini mempunyai luas permukaan yang besar [14], [15]. Grafina oksida (GO) merupakan antara bahan 2D

yang berpotensi kerana kumpulan oksigen pada permukaan GO berupaya untuk menggalakkan loncatan proton. Selain itu, GO juga boleh meningkatkan sifat mekanikal dan kekonduksian proton membran komposit disebabkan oleh kehadiran lapisan tunggal atom dan kumpulan oksigen pada permukaan [16]. Devrim *et al.* [14] melaporkan bahawa kekonduksian proton pada suhu 165 °C telah dipertingkatkan sebanyak ~70% dengan penggabungan 2 bt.% GO ke dalam membran PBI, dan ketumpatan kuasa maksimum prestasi sel fuel meningkat sebanyak ~17%. Wang *et al.* [17] menyediakan membran komposit PBI/GO melalui kaedah tuangan larutan dan menunjukkan bahawa gelang imidazol dalam rantai polimer berinteraksi dengan kumpulan yang mengandungi oksigen seperti kumpulan karboksil dan kumpulan epoksi dalam GO. Berbanding dengan membran PBI tulen, penambahan sebanyak 0.3 bt.% GO dapat menghasilkan 17% peningkatan dalam modulus Young, 33% peningkatan dalam kekuatan tegangan dan 88% peningkatan ketahanan (kawasan di bawah lengkung tegangan-terikan) dalam membran [18].

Walaupun GO mempunyai kumpulan berfungsi oksigen, namun kekonduksian proton bagi pengisi GO masih lagi terhad disebabkan kekurangan kumpulan berfungsi yang bertindak sebagai pembawa proton. Oleh itu, GO perlu diubah suai dengan kehadiran kumpulan bersulfonat untuk meningkatkan kekonduksian proton dan keserasian yang tinggi antara kumpulan GO dan SO_3H . Devrim *et al.* [19] telah menyediakan membran komposit PBI dengan GO bersulfonat (SGO) sebagai membran alternatif dalam aplikasi HT-PEMFC. Devrim dan rakan-rakan [19] berhasrat untuk membangunkan membran komposit PBI/SGO dan menentusahkan jangka hayat membran dengan tempoh operasi yang lama untuk HT-PEMFC sehingga 200 jam.

Dalam kajian lepas, kami telah berjaya menghasilkan membran komposit PBI-SGO dan menunjukkan kehadiran sejumlah kecil pengisi SGO dapat meningkatkan prestasi membran serta ketumpatan kuasa maksimum bagi aplikasi HT-PEMFC [20]. Justeru itu, kajian ini diteruskan dengan penambahan pengisi titanium dioksida (TiO_2) ke dalam membran komposit PBI-SGO untuk mengkaji prestasi membran tersebut. Kehadiran pengisi bersifat higroskopik ke dalam membran komposit PBI-SGO bertujuan untuk meningkatkan sifat swa-pelembapan membran komposit dalam aplikasi HT-PEMFC. Namun, pencampuran dua jenis pengisi berkemungkinan mengganggu kekonduksian proton membran disebabkan oleh kecenderungan berlakunya aglomerasi dan penyerakan pengisi yang tidak sekata dalam matriks polimer. Oleh itu, kesan swa-pelembapan pengisi higroskopik di dalam membran komposit PBI-SGO telah dikaji dengan melalui penentuan nisbah pengisi TiO_2 yang berbeza untuk mengurangkan fenomena aglomerasi zarah.

2.0 METODOLOGI

2.1 Bahan Kimia

Serbuk PBI (berat molekul 308 g mol^{-1} dan kelikatan inheren 0.46 dL g^{-1}) telah dibekalkan dari Shengjun Polymer, China. Pelopor (3-merkaptopropil) trimetoksilan, (MPTMS), N,N-dimetilacetamida (DMAc), serbuk titanium dioksida (TiO_2), natrium klorida (NaCl) dan natrium hidroksida (NaOH) yang diperolehi digunakan seperti yang diterima tanpa penulenan selanjutnya.

2.2 Penyediaan Membran Komposit PBI-SGO- TiO_2

Pengisi SGO telah disediakan menggunakan pelopor MPTMS dan dikeringkan dalam ketuhar pada suhu 80 °C selama 24 jam. Kemudian, membran komposit PBI-SGO disediakan dengan menggunakan kaedah tuangan larutan dan diikuti dengan proses pengeringan [20]. Kandungan pengisi SGO sebanyak 2 bt.% ditambah ke dalam larutan polimer PBI untuk menghasilkan membran komposit yang berketebalan nipis (~55 μm). Serbuk PBI dilarutkan dalam larutan DMAc pada suhu 120 °C untuk menghasilkan 2 w/v % larutan polimer. Setelah itu, pengisi SGO diserakkan dalam larutan polimer PBI melalui proses ultra-sonikasi. Proses ini dijalankan menggunakan frekuensi 80 kHz dan berterusan selama tiga jam. Membran PBI-SGO- TiO_2 telah disediakan seperti penerangan di bawah. Serbuk TiO_2 diserakkan ke dalam larutan polimer PBI-SGO menggunakan teknik sonikasi dengan nilai nisbah peratus berat (bt.%) SGO: TiO_2 yang berbeza, iaitu 2.0:0.5, 2.0:1.0, 2.0:1.5 dan 2.0:2.0. Seterusnya, campuran larutan tersebut dikeringkan pada keadaan suhu 80 °C selama 12 jam, dan dinaikkan suhu kepada 150 °C selama 12 jam. Kemudian, filem membran komposit PBI-SGO yang terhasil direndam dalam air mendidih selama 6 jam untuk mengeluarkan pelarut residu dan dikeringkan dalam ketuhar vakum pada suhu 80 °C [14].

2.3 Pencirian Fizikal-Kimia

FTIR dijalankan untuk mengenal pasti kumpulan-kumpulan berfungsi yang hadir dalam membran komposit PBI-SGO- TiO_2 . Kesemua sampel diuji dalam bentuk pepejal tanpa melibatkan kaedah rawatan, dan spektrum direkodkan dalam julat $4000\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ dengan kadar resolusi imbasan 4 cm^{-1} pada keadaan suhu bilik [18]. Spektroskopi XRD dilakukan bagi menentukan tahap kehabluran sampel menggunakan model jenis Bruker/D8 Advanced dengan radiasi $\text{Cu-K}\alpha$ pada julat pembelauan 2θ adalah dari 5° hingga 80° . Struktur morfologi permukaan membran komposit PBI-SGO- TiO_2 dikaji dengan menggunakan FESEM model Zeiss SUPRA 55VP.

2.4 Tahap Pendopan Asid

Kesemua membran komposit PBI-SGO-TiO₂ direndam dalam larutan asid fosforik (PA) untuk menggantikan air sebagai penerima proton. Membran komposit PBI-SGO direndam dalam larutan PA 85% selama tiga hari untuk mencapai tahap keseimbangan berat membran. Tahap pendopan asid (TPA) diukur dengan mengira perbezaan berat membran dalam larutan PA. Membran tersebut dikeringkan pada suhu 80 °C dalam ketuhar vakum selama 24 jam untuk proses penyejatan air dan mengelakan daripada udara masuk. Tahap pendopan asid dihitung menggunakan Persamaan 1 di bawah [14]:

$$\text{TPA} = \frac{W}{W_{\text{membran kering}}} \times \frac{\text{Berat molekul polimer PBI (1)}}{\text{Berat molekul larutan PA}} \quad (1)$$

Di mana, W adalah perbezaan berat membran komposit sebelum dan selepas direndam larutan PA manakala $W_{\text{membran kering}}$ adalah berat awal membran.

2.5 Pengukuran Nisbah Pembengkakan

Selepas proses pengukuran tahap pendopan asid, nisbah pembengkakan membran komposit juga diukur melalui keluasan pembengkakan dan ketebalan pembengkakan. Keluasan dan ketebalan pembengkakan sebelum dan selepas membran didopkan asid diperoleh menggunakan Persamaan berikut [22]:

Keluasan pembengkakan =

$$\frac{A_{\text{asid}} - A_{\text{kering}}}{A_{\text{kering}}} \times 100\% \quad (2)$$

Ketebalan pembengkakan =

$$\frac{T_{\text{asid}} - T_{\text{kering}}}{T_{\text{kering}}} \times 100\% \quad (3)$$

Di mana, A_{asid} dan T_{asid} mewakili keluasan dan ketebalan membran komposit selepas direndam di dalam larutan PA manakala A_{kering} , dan T_{kering} mewakili keluasan dan ketebalan awal membran komposit.

2.6 Pengukuran Kekonduksian Proton

Kekonduksian proton bagi membran PBI-SGO-TiO₂ yang didopkan dengan larutan PA ditentukan dengan menggunakan spektroskopi impedans elektrokimia (EIS) pada julat frekuensi 100 kHz-0.01 Hz. Pengukuran nilai kekonduksian proton ditentukan pada membran bersaiz 2.0 cm² diletakkan di dalam sel Teflon yang mengandungi dua elektrod keluli tahan karat dalam ruang suhu terkawal [23]. Kekonduksian proton bagi semua sampel PBI-SGO-TiO₂ diukur pada suhu bilik. Kemudian membran PBI-SGO-TiO₂ yang mempunyai nilai tertinggi akan diuji sehingga suhu 150 °C di mana sampel tersebut dikekalkan dalam ketuhar yang disambung selama

15 minit untuk mencapai suhu yang stabil. Plot Nyquist dijana untuk setiap pengukuran dan dianalisis menggunakan perisian NOVA (NOVA 1.10). Nilai rintangan membran (R) ditentukan melalui pepadanan litar elektrokimia data impedans dalam plot Nyquist, yang digunakan untuk mengira kekonduksian proton menggunakan Persamaan (4) [14]:

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad (4)$$

Di mana, L adalah ketebalan sampel (cm), R ialah rintangan membran (ohm) dan A adalah kawasan keratan rentas membran (cm²). Eksperimen ini diulang sebanyak tiga kali untuk mengesahkan hasil keputusan. Ketebalan membran diukur dengan menggunakan tolak ketebalan Mitutoyo.

2.7 Pengukuran Kapasiti Pertukaran Ion (IEC)

Pengukuran IEC memberi gambaran tentang keupayaan sesuatu bahan melakukan proses pertukaran ion dengan ion lain di persekitaran. Pengukuran IEC ditentukan menggunakan kaedah pentitratan. Sebelum ujian, membran PBI-SGO-TiO₂ yang kering direndam di dalam 50 ml larutan NaCl (1 M) selama 24 jam untuk membebaskan keseluruhan ion H⁺ keluar daripada sampel. Selepas 24 jam, sampel tersebut menjalani proses pengeringan pada suhu 100 °C dalam ketuhar dan berat sampel kering dicatatkan. Pemanasan sample pada suhu 100 °C dilakukan untuk mengeringkan kelembapan pada permukaan membran sebelum berat membran kering dicatatkan. Kemudian, larutan NaCl menjalani proses pentitratan dengan larutan NaOH (0.1 M) yang dicampurkan dengan petunjuk fenolftalein. Nilai IEC diperoleh daripada Persamaan berikut [24]:

$$\text{IEC} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}}{W_{\text{kering}}} \quad (5)$$

Di mana, V_{NaOH} adalah jumlah isipadu NaOH (ml), C_{NaOH} adalah kepekatan NaOH (M) dan W_{kering} adalah berat membran PBI-SGO-TiO₂ yang dikeringkan (g).

2.8 Ujian Prestasi Sel Tunggal PEMFC

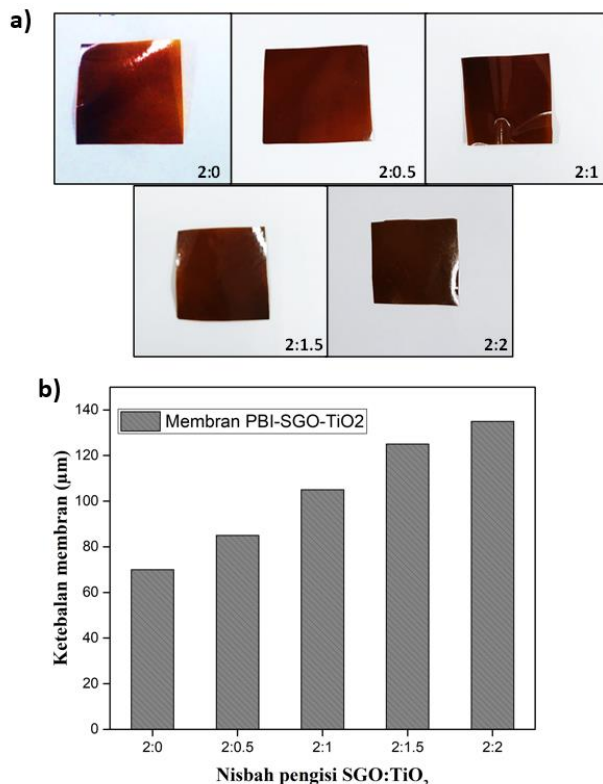
Penyediaan lapisan anod dan katod telah diterangkan mengikut prosedur kajian lepas [20]. Penyediaan himpunan membran elektrod (MEA) dilakukan dengan menghimpunkan lapisan anod dan lapisan katod dengan lapisan membran komposit PBI-SGO-TiO₂ yang terpilih menggunakan mesin penekan panas pada suhu 140 °C selama 10 minit dengan tekanan 30 bar [15], [20]. Suhu sistem sel tunggal PEMFC diselaraskan oleh pengawal suhu (Omron E5CN) yang disambungkan kepada termogandingan yang dimasukkan ke dalam blok grafit. Suhu operasi dikawal dari suhu bilik sehingga 150 °C untuk menilai prestasi MEA tersebut. Gas

hidrogen dan oksigen disalurkan ke dalam sel selepas sel dibersihkan dengan gas nitrogen pada kadar aliran tetap 0.2 L min⁻¹.

3.0 KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

3.1 Sifat fizikal PBI-SGO-TiO₂

Rajah 1a menunjukkan penampilan fizikal bagi membran komposit PBI-SGO-TiO₂ yang dihasilkan dengan nisbah SGO:TiO₂ yang berbeza. Kesemua membran PBI-SGO-TiO₂ menunjukkan permukaan yang rata dan licin. Manakala, pengisi SGO-TiO₂ yang ditambah telah diserakkan dengan seragam di dalam PBI melalui teknik sonikasi. Secara keseluruhannya, membran komposit PBI-SGO-TiO₂ kelihatan seperti filem nipis yang berwarna coklat. Menurut laporan oleh Yusoff et al. [20] intensiti warna coklat semakin bertambah dengan penambahan muatan berat peratus pengisi SGO. Namun, bagi membran PBI-SGO-TiO₂, intensiti warna coklat membran tidak berubah disebabkan kehadiran pengisi tambahan TiO₂ yang berwarna putih. Selain itu, kehadiran pengisi TiO₂ turut menyumbang kepada peningkatan dalam ketebalan membran komposit PBI-SGO-TiO₂. Ketebalan membran komposit PBI-SGO-TiO₂ telah diukur dan didapati bertambah dari 85 µm ke 135 µm selari dengan pertambahan nisbah jisim pengisi TiO₂ (seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1b).

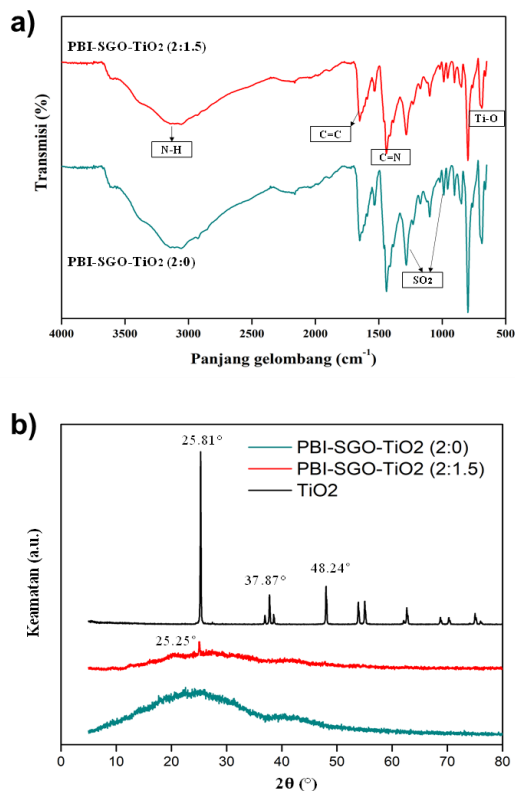


Rajah 1 a) Sampel filem bagi membran komposit PBI-SGO-TiO₂ dengan nisbah SGO: TiO₂ yang berbeza dan b) Ketebalan membran komposit PBI-SGO-TiO₂

3.2 Kumpulan berfungsi dan struktur kehabluran PBI-SGO-TiO₂

Analisis FTIR dilakukan untuk mengenal pasti tentang kumpulan berfungsi yang terdapat dalam membran dan interaksinya dengan komponen lain. Spektrum FTIR bagi membran komposit PBI-SGO-TiO₂ (Rajah 2a) menunjukkan kehadiran kumpulan berfungsi dan perubahan struktur apabila pengisi TiO₂ ditambah. Puncak yang lebar sekitar 3400-3000 cm⁻¹ pada membran PBI-SGO mengesahkan kehadiran getaran regangan ikatan N-H [20], manakala puncak yang tajam pada sekitar 1600 dan 1400 cm⁻¹ dikaitkan dengan regangan ikatan C=C dan C=N dalam rantai benzimidazol [25][26]. Kehadiran getaran regangan asimetri dan simetri kumpulan SO₃H telah ditentukan dengan kemunculan puncak pada panjang gelombang sekitar 1200 dan 1050 cm⁻¹. Penambahan pengisi TiO₂ dalam membran PBI-SGO boleh disahkan dengan kehadiran puncak sekitar 696 cm⁻¹, iaitu regangan bagi Ti-O [27]. Namun, kehadiran regangan Ti-O tidak mengubah bentuk spektrum bagi membran PBI-SGO 2 bt.% disebabkan oleh pengisi TiO₂ terbenam dalam polimer matriks dan berlakunya pertindihan dengan ciri jalur bagi polimer PBI. Interaksi regangan Ti-O dan matriks PBI-SGO dijangka mampu meningkatkan kekonduksian proton dan ketumpatan kuasa bagi PEMFC bersuhu tinggi.

Selain itu, analisis XRD turut dijalankan untuk menunjukkan struktur hablur bagi bahan TiO₂, membran PBI-SGO dan PBI-SGO-TiO₂, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2b. Corak XRD turut memberikan maklumat tentang orientasi komponen membran yang menjejaskan sifat mekanikal dan pengangkutan proton. Spektrum XRD bagi serbuk TiO₂ menunjukkan tiga ciri puncak kristal pada sudut 2θ = 25.81 (101), 37.87 (004) dan 48.24° (200) (No. Kad PDF: 03-005-5714) mengesahkan struktur TiO₂ yang berbentuk anatas dan juga selari dengan corak analisis XRD bagi serbuk TiO₂ daripada kajian lepas [27]. Corak analisis XRD bagi sampel membran PBI-SGO-TiO₂ (2:0) telah menunjukkan puncak pembelauan yang jelas pada sudut 2θ = 24° membuktikan bahawa bahan PBI dan SGO telah diserak dengan baik. Kemunculan puncak pembelauan yang jelas pada sudut 2θ = 25.25° bagi membran komposit PBI-SGO-TiO₂ (2:0:1.5) telah mengesahkan kehadiran pengisi TiO₂ dalam matriks polimer dan struktur zarah TiO₂ tidak berubah apabila dicampurkan ke dalam membran komposit. Kehadiran puncak pembelauan TiO₂ dalam membran PBI-SGO dijangka mampu menyumbang kepada peningkatan prestasi PEMFC bersuhu tinggi.

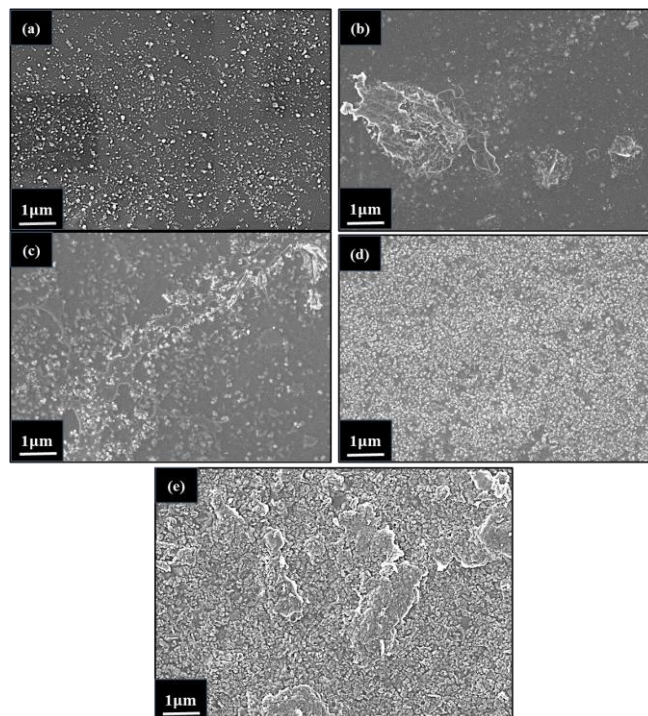


Rajah 2 a) Spektrum FTIR bagi membran komposit PBI-SGO dan PBI-SGO-TiO₂ (2.0:1.5) dan b) Spektrum XRD bagi zarah TiO₂, membran komposit PBI-SGO-TiO₂ (2:0) dan membran PBI-SGO-TiO₂ (2.0:1.5)

3.3 Morfologi Permukaan

Pengisi TiO₂ adalah bersifat higroskopik, dan keserasian pengisi ini dengan PBI dijangka akan memberi kesan yang ketara kepada sifat kekonduksian proton dan tahap pendopan asid. Analisis FESEM turut dijalankan untuk memerhati morfologi permukaan membran PBI-SGO-TiO₂. Morfologi permukaan membran mempunyai pengaruh penting terhadap prestasi membran. Kajian Yusoff *et al.* [20] telah melaporkan muatan pengisi SGO sebanyak 2 bt.% telah diserak dengan seragam tanpa sebarang aglomerasi dalam permukaan membran PBI. Penyerakan pengisi SGO yang seragam telah menyumbang kepada peningkatan dalam kekonduksian proton. Rajah 3(a) dan 3(b) masing-masing telah menunjukkan imej FESEM bagi membran PBI-SGO-TiO₂ (2:0) dan membran PBI-SGO-TiO₂ (2:0.5). Didapati bahawa zarah TiO₂ telah bertabur dengan sekata dalam matriks polimer PBI-SGO. Saiz zarah TiO₂ dalam membran PBI-SGO-TiO₂ adalah dalam julat antara 1.52 μm hingga 2.02 μm. Rajah 3(c) dan (d) menunjukkan morfologi bagi membran komposit PBI-SGO-TiO₂ dengan nisbah SGO:TiO₂ bersamaan 2:1 dan 2:1.5, memberikan taburan pengisi yang lebih tumpat. Morfologi ini juga menunjukkan bahawa membran komposit PBI-SGO-TiO₂ (2:1) dan PBI-SGO-

TiO₂ (2:1.5) mempunyai keupayaan untuk pendopan lebih banyak asid berbanding dengan membran PBI-SGO-TiO₂ (2:0.5). Morfologi membran yang lebih tumpat boleh menjejaskan tahap pendopan asid dalam membran elektrolit kerana ia boleh menghadkan resapan proton (H⁺) dan molekul air melalui membran. Imej FESEM Rajah 3(e) jelas kelihatan terjadi aglomerasi dan struktur tergumpal pada membran PBI-SGO-TiO₂ (2:2) berbanding dengan membran PBI-SGO-TiO₂ yang lain. Aglomerasi dan penggumpalan ini menjelaskan bahawa zarah TiO₂ telah dimasukkan secara berlebihan dalam matriks polimer PBI-SGO di mana morfologi ini akan mempengaruhi prestasi membran seperti kekonduksian proton dan keupayaan menyerap asid.



Rajah 3 Morfologi permukaan bagi membran komposit PBI-SGO-TiO₂ dengan nisbah SGO:TiO₂ yang berbeza (a) 2:0 bt.%, (b) 2:0.5 bt.%, (c) 2:1 bt.% (d) 2:1.5 bt.% dan (e) 2:2 bt.%

3.4 Tahap Pendopan Asid dan Nisbah Pembengkakan

Rantai polimer PBI mempunyai dua atom nitrogen bagi setiap unit berulang dan kapasiti maksimum untuk menerima dua molekul asid fosforik. Kehadiran asid fosforik membentuk rangkaian ikatan hidrogen dinamik; di mana proton boleh dipindahkan dengan mudah melalui pembentukan dan pembelahan ikatan kovalen. Polimer PBI mengandungi tapak asas -N, yang bertindak balas dengan asid kuat atau asid lemah. Tapak asas -N bagi polimer jenis PBI bertindak sebagai penerima proton seperti dalam tindak balas asid-bes piawai, dan dalam proses ini pasangan ion dicipta. Kekonduksian proton diakui disebabkan oleh

domain asid fosforik, di mana pemindahan proton mengikut mekanisma kenderaan.

Oleh itu, tahap pendopan asid memainkan peranan dalam menentukan kekonduksian proton kesemua membran komposit pada suhu tinggi tanpa kehadiran air. Selain itu, tahap pendopan asid juga boleh dipengaruhi oleh suhu rendaman dan tempoh masa. Kekonduksian proton dipengaruhi oleh pergerakan proton melalui bahan membran. Pergerakan ini bergantung kepada kehadiran ion terhidrat dan laluan yang tersedia untuk pengangkutan proton. Pendopan asid yang terlalu sedikit akan mengehadkan mobiliti proton manakala pendopan asid yang berlebihan akan membawa kepada masalah pembengkakan dan menyebabkan perubahan dalam sktruktur membran. Oleh itu, tahap pendopan asid yang optimum diperlukan bagi mencapai nilai kekonduksian proton yang lebih tinggi.

Jadual 1 menunjukkan tahap pendopan asid meningkat dengan pertambahan nisbah pengisi TiO₂. Hal ini kerana kehadiran pengisi TiO₂ yang bersifat higroskopik mampu untuk mengekalkan pendopan asid [28]. Tahap pendopan asid bagi membran PBI-SGO-TiO₂ pada julat 9.49-10.23 mol telah meningkatkan keluasan pembengkakan dari 52.64 ke 64.29 %, manakala ketebalan pembengkakan meningkat dari 57.87 ke 75.00 %. Tahap pendopan asid bagi membran PBI-SGO-TiO₂ (2:2) sedikit menurun disebabkan oleh berlakunya aglomerasi zarah, mengakibatkan struktur yang padat dan tumpat seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 3(e). Maka nisbah pembengkakan keluasan dan ketebalan juga berkurang. Kajian lepas mempamerkan membran PBI-SGO memperoleh tahap pendopan asid sebanyak 11.63 mol [20]. Kesemua membran komposit PBI-SGO-TiO₂ menunjukkan tahap pendopan asid lebih rendah berbanding membran PBI-SGO-TiO₂ (2:0). Ini adalah kerana struktur morfologi bagi membran PBI-SGO-TiO₂ yang lebih tumpat berbanding dengan membran PBI-SGO 2 bt.% dan mengurangkan keupayaan untuk menyerap larutan PA.

Jadual 1 Tahap pendopan asid dan nisbah pembengkakan bagi membran PBI-SGO-TiO₂ mengikut nisbah SGO:TiO₂ yang berbeza

Nisbah bahan SGO: TiO ₂ dalam membran komposit	Tahap pendopan asid (mol)	Perubahan Keluasan pembengkakan (%)	Perubahan Ketebalan pembengkakan (%)
2:0	11.63±0.32	54.17±3.61	88.87±9.62
2:0.5	9.49±1.60	52.64±9.21	57.87±11.82
2:1.0	9.75±1.48	59.39±13.38	62.97±6.06
2:1.5	10.23±1.50	64.29±10.10	75.00±11.78
2:2.0	10.01±1.18	59.39±13.38	71.43±13.13

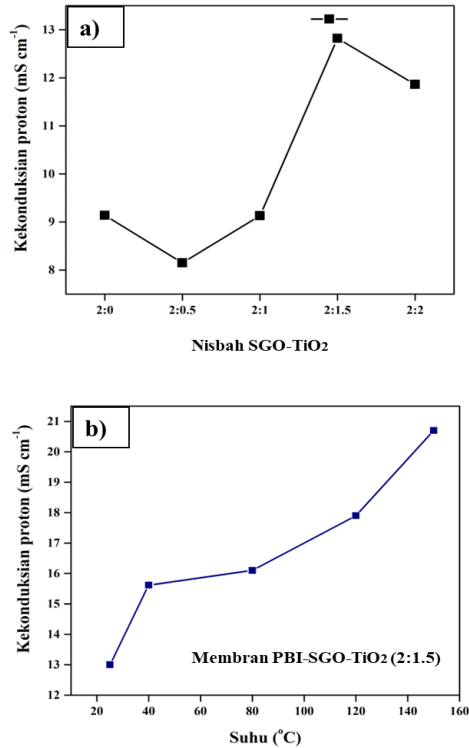
3.5 Kekonduksian Proton dan Kapasiti Pertukaran Ion

Spektroskopi impedans elektrokimia (EIS) dijalankan untuk menentukan nilai kekonduksian proton

membran yang dihasilkan. Kekonduksian proton merupakan satu parameter yang penting dan secara langsung boleh mempengaruhi kecekapan sistem PEMFC. Kekonduksian proton bagi membran PBI-SGO-TiO₂ telah diukur pada suhu bilik. Berdasarkan Rajah 4(a), membran komposit PBI-SGO mencapai nilai kekonduksian proton 9.14 mS cm⁻¹ pada suhu bilik. Nilai kekonduksian proton ini boleh dijelaskan dengan kehadiran ikatan hidrogen yang kuat antara kumpulan sulfonik (SO₃H) daripada pengisi SGO dengan kumpulan imida yang membentuk lebih banyak saluran pemindahan proton yang saling terkait dan memudahkan pengangkutan proton melalui membran [29].

Kemudian nilai kekonduksian proton sedikit menurun apabila ditambah dengan pengisi TiO₂ sebanyak 0.5 bt.%. Namun, nilai kekonduksian proton kembali meningkat kepada 12.82 mS cm⁻¹ dengan pertambahan nisbah pengisi TiO₂. Peningkatan dalam kekonduksian proton bagi membran PBI-SGO-TiO₂ juga berpunca daripada kehadiran kumpulan OH pada permukaan zarah TiO₂ yang membantu dalam pengangkutan proton [30]. Penambahan pengisi TiO₂ juga telah membentuk saluran proton baru dikalangan TiO₂, SGO dan PBI, dengan demikian telah menyebabkan peningkatan dalam kekonduksian proton. Walau bagaimanapun, penurunan nilai kekonduksian proton bagi membran PBI-SGO-TiO₂ (2:2) berpunca daripada aglomerasi dan ketumpatan struktur zarah TiO₂ yang merupakan penyebab utama penurunan tahap pendopan asid. Memandangkan membran PBI-SGO-TiO₂ (2:1.5) menunjukkan nilai kekonduksian tertinggi, maka membran tersebut dipilih untuk diuji kekonduksian proton sehingga ke suhu yang lebih tinggi, iaitu 150 °C. Percubaan perolehan data kekonduksian proton pada suhu 180 °C mendapati perubahan fizikal membran yang merekah, mengecut dan kering. Turut dilaporkan nilai kekonduksian proton tidak dapat diukur melebihi suhu 150 °C disebabkan oleh penyejatan larutan PA secara sendiri yang mengakibatkan penurunan kekonduksian proton [30].

Berdasarkan Rajah 4(b), kekonduksian proton membran PBI-SGO-TiO₂ (2:1.5) meningkat dengan peningkatan suhu. Peningkatan suhu secara langsung meningkatkan mobiliti ion dan membantu dalam pemindahan. Nilai kekonduktiviti proton yang tertinggi ditunjukkan oleh membran komposit PBI-SGO-TiO₂ (2:1.5), iaitu 12.82 mS cm⁻¹ pada suhu 25 °C. Nilai kekonduktiviti proton membran tersebut kemudian meningkatkan kepada 20.7 mS cm⁻¹ pada suhu 150 °C, lebih kurang 2 kali ganda tinggi berbanding dengan suhu bilik.



Rajah 4 a) Kekonduksian proton bagi membran PBI-SGO-TiO₂ pada suhu bilik dengan nisbah SGO:TiO₂ yang berbeza dan b) Kekonduksian proton bagi membran PBI-SGO-TiO₂ (2:1.5) pada suhu berbeza

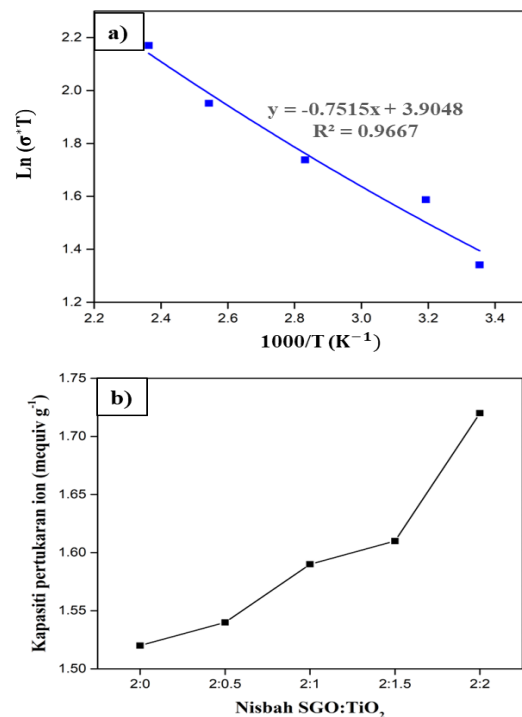
Seperti yang dilaporkan oleh Yusoff et al. [20], tenaga pengaktifan (E_a) juga merupakan salah satu parameter penting untuk pengaliran proton yang mendedahkan tenaga minimum diperlukan untuk pemindahan proton dari satu tapak ke tapak lain. Nilai E_a ditentukan daripada kecerunan plot Arrhenius yang diperoleh berdasarkan persamaan linear di bawah [20][29]:

$$\ln(\sigma T) = \ln \sigma_0 - \left(\frac{E_a}{R} \right) \left(\frac{1000}{T} \right) \quad (6)$$

Dalam persamaan ini, σ adalah nilai kekonduksian proton membran ($S \text{ cm}^{-1}$), σ_0 ialah faktor pra-eksponen ($S/K.cm$), E_a ialah tenaga pengaktifan (kJ mol^{-1}), R merujuk kepada pemalar gas ideal (J/mol.K) dan T ialah suhu dalam unit K. Nilai E_a bagi membran PBI-SGO-TiO₂ (2:1.5) juga dikira berdasarkan graf garis lurus (Rajah 5a) daripada plot Arrhenius dan mendapati nilai yang dicapai adalah 6.25 kJ mol^{-1} . Tenaga pengaktifan yang rendah kerap dikaitkan dengan mekanisme Grotthuss berbanding mekanisme kenderaan. Namun, ia adalah penting untuk ambil perhatian bahawa nilai tenaga pengaktifan bergantung pada bahan, kepekatan dan keadaan yang terlibat. Secara amnya, pengangkutan proton bagi membran PBI-PA berlaku mengikut mekanisme Grotthuss, di mana proton meloncat di antara tapak N-H, molekul PA

dan pasangan ion $\text{H}_2\text{PO}_4^+/\text{H}_2\text{PO}_4^-$. Nilai E_a yang kurang daripada 10 kJ/mol menunjukkan pemindahan proton berlaku dengan cepat disebabkan oleh wujudnya saluran pemindahan proton. Tambahan pula, mekanisme “vehicle” sekunder juga mungkin wujud bersamaan dengan mekanisme Grotthuss, di mana terdapat resapan proton yang berikatan dengan PA atau mana-mana molekul air yang ada dalam membran secara keseluruhan[30]. Saluran pemindahan proton baharu terbentuk antara Ti-O dan molekul NH, memudahkan pemindahan proton dalam PBI-SGO-TiO₂. Kehadiran Ti-O yang bersambung dengan molekul NH dan PA yang mengurangkan jarak untuk loncatan proton, membentuk saluran pemindahan yang sempit tetapi berterusan, justeru itu meminimumkan tenaga yang diperlukan untuk proton bertukar dari satu domain ionik ke domain yang lain [31].

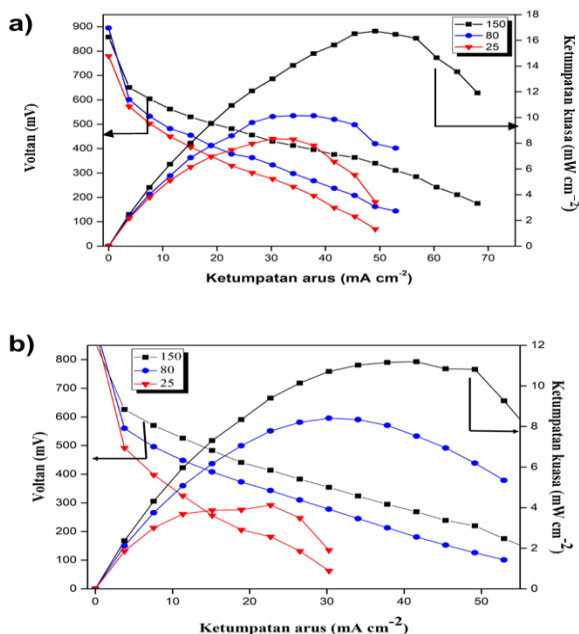
Ujian IEC bagi membran PBI-SGO-TiO₂ juga penting kerana menentukan tahap pendopan asid dan kekonduksian asid. Ujian IEC dilakukan untuk menentukan jumlah kumpulan pertukaran ion dalam membran tersebut. Daripada Rajah 5(b), dapat diperhatikan bahawa kesemua membran PBI-SGO-TiO₂ mempunyai nilai IEC yang lebih tinggi berbanding dengan membran PBI-SGO 2 bt.% disebabkan oleh pertambahan kumpulan pengangkutan proton. Nilai IEC juga merupakan faktor yang mempengaruhi nilai kekonduksian proton dan tahap pendopan asid. Namun hasil kekonduksian proton dan tahap pendopan asid lebih dipengaruhi oleh morfologi membran.



Rajah 5 a) Plot Arrhenius membran PBI-SGO-TiO₂ (2:1.5), dan b) Nilai IEC bagi membran PBI-SGO-TiO₂ dengan nisbah SGO:TiO₂ yang berbeza

3.6 Kesan Suhu Operasi Terhadap Sel Tunggal PEMFC

Berdasarkan hasil ujian kekonduksian proton dan tahap pendopan asid, membran komposit PBI-SGO-TiO₂ (2:1.5) menunjukkan prestasi yang tertinggi berbanding dengan membran PBI-SGO-TiO₂ yang lain. Membran itu digunakan untuk menghasilkan MEA dan diuji prestasi sel tunggal PEMFC pada suhu 25, 80, 150 °C. Ujian sel tunggal ini dijalankan dengan suapan gas hidrogen dan oksigen tanpa pemelembapan. Lengkung polarisasi I-V bagi membran komposit PBI-SGO dan PBI-SGO-TiO₂ telah ditunjukkan dalam Rajah 6. Seperti yang dilihat daripada Rajah 6(a) dan (b), nilai voltan litar terbuka (OCV) bagi membran PBI-SGO dan PBI-SGO-TiO₂ masing-masing adalah 900 mV dan 820 mV, menandakan kedua-dua membran tersebut mempunyai pindah silang fuel yang rendah. Dalam Rajah 6(b), membran komposit PBI-SGO-TiO₂ memaparkan prestasi ketumpatan kuasa 11.18 mW cm⁻² dengan ketumpatan arus 41.59 mA cm⁻² pada suhu 150 °C, lebih tinggi berbanding dengan nilai ketumpatan kuasa pada suhu bilik. Seperti yang dijangka, nilai ketumpatan kuasa bagi membran PBI-SGO-TiO₂ (2:1.5) adalah lebih rendah berbanding dengan membran PBI-SGO-TiO₂ (2:0). Hasil ini selari dengan nilai kekonduksian proton bagi membran tersebut di mana membran PBI-SGO-TiO₂ (2:1.5) lebih rendah berbanding dengan nilai kekonduksian proton membran PBI-SGO pada suhu 150 °C yang dilaporkan dalam kajian lepas [20]. Hal ini juga berpunca daripada morfologi membran PBI-SGO-TiO₂ yang lebih tumpat dan mengehendak tahap pendopan asid (seperti yang ditunjukkan dalam Jadual 1).



Rajah 6 Prestasi sel tunggal PEMFC bagi membran komposisi (a) PBI-SGO dan (b) PBI-SGO-TiO₂ pada suhu 25, 80 dan 150 °C

4.0 KESIMPULAN

Kesimpulannya, penambahan pengisi TiO₂ ke dalam membran komposit PBI-SGO telah menyebabkan mikrostruktur membran tersebut lebih tumpat dan padat. Keadaan ini telah mengurangkan tahap pendopan asid dan kekonduksian proton dimana pengaliran proton juga terhad. Membran PBI-SGO-TiO₂ (2:1.5) mempamerkan nilai kekonduksian proton 20.70 mS cm⁻¹ pada suhu 150 °C, lebih rendah berbanding dengan nilai kekonduksian proton membran PBI-SGO-TiO₂ (2:0) yang dilaporkan dalam kajian sebelum ini. Namun, kajian lanjutan mengenai ketahanan dan kestabilan membran PBI-SGO-TiO₂ dalam aplikasi PEMFC bersuhu tinggi boleh dilakukan.

Penghargaan

Kajian ini telah disokong oleh Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM) melalui Geran Universiti Penyelidikan (GUP-2018-136), dan Dana Kementerian Pendidikan Tinggi, Fundamental Research Grant Scheme (FRGS/1/2018/STG01/UKM/02/15).

Rujukan

- [1] Yusoff, Norazriena, Swadi Vijay Kumar, Perumal Rameshkumar, Alagarsamy Pandikumar, Muhammad Mehmood Shahid, Marinda Ab Rahman, and Nay Ming Huang. 2016. A Facile Preparation of Titanium Dioxide-iron oxide@ Silicon Dioxide Incorporated Reduced Graphene Oxide Nanohybrid for Electrooxidation of Methanol in Alkaline Medium. *Electrochimica Acta*. 192: 167-176. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.190>.
- [2] Deng, Yuming, Gang Wang, Ming Ming Fei, Xin Huang, Jigui Cheng, Xiaoteng Liu, Lei Xing, Keith Scott, and Chenxi Xu. 2016. A Polybenzimidazole/Graphite Oxide based Three Layer Membrane for Intermediate Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *RSC Advances*. 6(76): 72224-72229. Doi: <https://doi.org/10.1039/C6RA11307A>.
- [3] Holmberg, B. A., Wang, X., & Yan, Y. 2008. Nanocomposite Fuel Cell Membranes based on Nafion and Acid Functionalized Zeolite Beta Nanocrystals. *Journal of Membrane Science*. 320(1-2): 86-92. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.060>.
- [4] Di Vona, M. L., & Knauth, P. 2013. Sulfonated Aromatic Polymers as Proton-conducting Solid Electrolytes for Fuel Cells: A Short Review. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 227(5): 595-614. Doi: <https://doi.org/10.1524/zpch.2013.0337>.
- [5] Di Vona, M. L., Sgreccia, E., Narducci, R., Pasquini, L., Hou, H., & Knauth, P. 2014. Stabilized Sulfonated Aromatic Polymers by In Situ Solvothermal Cross-Linking. *Frontiers in Energy Research*. 2: 39. Doi: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00039>.
- [6] Imran, M. A., He, G., Wu, X., Yan, X., Li, T., & Khan, A. S. 2019. Fabrication and Characterization of Sulfonated Polybenzimidazole/sulfonated Imidized Graphene Oxide Hybrid Membranes for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Applied Polymer Science*. 136(34): 47892. Doi: <https://doi.org/10.1002/app.47892>.
- [7] Yue, Z., Cai, Y. B., & Xu, S. 2014. Facile Synthesis of a Symmetrical Diamine Containing Bis-benzimidazole Ring

- and its Thermally Stable Polyimides. *Journal of Polymer Research*. 21: 1-8.
Doi: <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0463-y>.
- [8] Scherer, G. G. (Ed.). 2008. *Fuel Cells I*. 215. Springer.
Doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-69765-7>.
- [9] Lysova, A. A., Ponomarev, I. I., & Yaroslavtsev, A. B. 2011. Composite Materials based on Polybenzimidazole and Inorganic Oxides. *Solid State Ionics*. 188(1): 132-134.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.010>.
- [10] Shabanikia, A., Javanbakht, M., Amoli, H. S., Hooshyari, K., & Enhessari, M. 2015. Polybenzimidazole/strontium Cerate Nanocomposites with Enhanced Proton Conductivity for Proton Exchange Membrane Fuel Cells Operating at High Temperature. *Electrochimica Acta*. 154: 370-378.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.025>.
- [11] Hooshyari, K., Javanbakht, M., Shabanikia, A., & Enhessari, M. 2015. Fabrication BaZrO₃/PBI-based Nanocomposite as a New Proton Conducting Membrane for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. 276: 62-72.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.083>.
- [12] Huang, L., Zhu, P., Li, G., Lu, D. D., Sun, R., & Wong, C. 2014. Core-shell SiO₂@ RGO Hybrids for Epoxy Composites with Low Percolation Threshold and Enhanced Thermo-mechanical Properties. *Journal of Materials Chemistry A*. 2(43): 18246-18255.
Doi: <https://doi.org/10.1039/C4TA03702B>.
- [13] Hooshyari, K., Javanbakht, M., Shabanikia, A., & Enhessari, M. 2015. Fabrication BaZrO₃/PBI-based Nanocomposite as a New Proton Conducting Membrane for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. 276: 62-72.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.083>.
- [14] Üregen, N., Pehlivanoğlu, K., Özdemir, Y., & Devrim, Y. 2017. Development of Polybenzimidazole/graphene Oxide Composite Membranes for High Temperature PEM Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42(4): 2636-2647.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.009>.
- [15] Xu, C., Liu, X., Cheng, J., & Scott, K. 2015. A Polybenzimidazole/ionic-liquid-graphite-oxide Composite Membrane for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. 274: 922-927.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.134>.
- [16] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. 2008. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*. 321(5887): 385-388.
Doi: <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.
- [17] Wang, Y., Shi, Z., Fang, J., Xu, H., & Yin, J. 2011. Graphene Oxide/polybenzimidazole Composites Fabricated by a Solvent-exchange method. *Carbon*. 49(4): 1199-1207.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.11.036>.
- [18] Cai, Y., Yue, Z., & Xu, S. 2017. A Novel Polybenzimidazole Composite Modified by Sulfonated Graphene Oxide for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells in Anhydrous Atmosphere. *Journal of Applied Polymer Science*. 134(25).
Doi: <https://doi.org/10.1002/app.44986>.
- [19] Devrim, Y., & Durmuş, G. N. B. 2022. Composite Membrane by Incorporating Sulfonated Graphene Oxide in Polybenzimidazole for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 47(14): 9004-9017.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.257>.
- [20] Yusoff, Y. N., Loh, K. S., Wong, W. Y., Daud, W. R. W., & Lee, T. K. 2020. Sulfonated Graphene Oxide as an Inorganic Filler in Promoting the Properties of a Polybenzimidazole Membrane as a High Temperature Proton Exchange Membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*. 45(51): 27510-27526.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.026>.
- [21] Tian, X., Wang, S., Li, J., Liu, F., Wang, X., Chen, H., ... & Wang, Z. 2017. Composite Membranes based on Polybenzimidazole and Ionic Liquid Functional Si-O-Si Network for HT-PEMFC Applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42(34): 21913-21921.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.071>.
- [22] Peng, S., Yan, X., Zhang, D., Wu, X., Luo, Y., & He, G. 2016. AH 3 PO 4 Preswelling Strategy to Enhance the Proton Conductivity of a H₂ SO₄-doped Polybenzimidazole Membrane for Vanadium Flow Batteries. *RSC Advances*. 6(28): 23479-23488.
Doi: <https://doi.org/10.1039/C6RA00831C>.
- [23] Staiti, P., Lufrano, F., Arico, A. S., Passalacqua, E., & Antonucci, V. 2001. Sulfonated Polybenzimidazole Membranes-preparation and Physico-chemical Characterization. *Journal of Membrane Science*. 188(1): 71-78.
Doi: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00359-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00359-3).
- [24] Gao, S., Chen, X., Xu, H., Luo, T., Ouadah, A., Fang, Z., ... & Zhu, C. 2018. Sulfonated Graphene Oxide-doped Proton Conductive Membranes based on Polymer Blends of Highly Sulfonated Poly (ether ether ketone) and Sulfonated Polybenzimidazole. *Journal of Applied Polymer Science*. 135(37): 46547.
Doi: <https://doi.org/10.1002/app.46547>.
- [25] Li, X., Chen, X., & Benicewicz, B. C. 2013. Synthesis and Properties of Phenylindane-containing Polybenzimidazole (PBI) for High-temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs). *Journal of Power Sources*. 243: 796-804.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.033>.
- [26] Chen, B., Luan, D., Jiao, G., Zhao, D., & Zhu, Y. 2009. Preparation of High Temperature Resistance Polybenzimidazole Resin. *Frontiers of Chemistry in China*. 4: 207-209.
Doi: <https://doi.org/10.1007/s11458-009-0011-1>.
- [27] Ba-Abbad, M. M., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Takriff, M. S., & Sopian, K. 2012. Synthesis and Catalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles for Photochemical Oxidation of Concentrated Chlorophenols under Direct Solar Radiation. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7(6): 4871-4888.
- [28] Özdemir, Y., Üregen, N., & Devrim, Y. 2017. Polybenzimidazole based Nanocomposite Membranes with Enhanced Proton Conductivity for High Temperature PEM Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42(4): 2648-2657.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.132>.
- [29] Mamlouk, M., Ocon, P., & Scott, K. 2014. Preparation and Characterization of Polybenzimidazole/diethylamine Hydrogen Sulphate for Medium Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. 245: 915-926.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.050>.
- [30] Üregen, N., Pehlivanoğlu, K., Özdemir, Y., & Devrim, Y. 2017. Development of Polybenzimidazole/graphene Oxide Composite Membranes for High Temperature PEM Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42(4): 2636-2647.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.009>.
- [31] Elakkiya, S., Arthanareeswaran, G., Venkatesh, K., & Kweon, J. 2018. Enhancement of Fuel Cell Properties in Polyethersulfone and Sulfonated Poly (ether ether ketone) Membranes using Metal Oxide Nanoparticles for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43(47): 21750-21759.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.094>.