UDK: 546.824-31, 546.831.4

POLIEFIR-EFIR-KETON SULFONAT/TiO_2 VA ZrO_2 NANOTRUBKALI NANOKOMPOZIT ION O‘TKAZGICHLAR SINTEZI

Anvar Xamidov
Toshkent shahridagi Turin politexnika universiteti dotsenti v.b.
Sh. Djumag‘ulov
O‘zbekiston Milliy universiteti Kimyo fakulteti doktoranti
E-mail: anvar.khamidov@polito.uz

Annotatsiya. Zr yoki Ti metalining elektrokimyoviy anodlanishi natijasida hosil bo‘lgan sirkoniy yoki titan nanotrubkalari proton o‘tkazuvchi sulfolangan poliefir-eter-keton (SPEEK) ionomeri bilan infiltratsiya qilish yo‘li bilan nanokompozitli qattiq ion o‘tkazgich tayyorlandi. Olingan material skanerlovchi elektron mikroskop (SEM), XRD va IQ- spektroskopiya usullari yordamida o‘rganilgan. Impedans spektroskopiyasi infiltratsiyadan so‘ng o‘tkazuvchanlikning bir necha darajaga ko‘payishini aniqladi; bundan tashqari, TiO_2nt-SPEEK nanokompozitining impedansi nisbiy namlikka juda sezgir. Ushbu ion o‘tkazuvchan nanokompozitlarning mumkin bo‘lgan qo‘llanilishi qattiq holatdagi namlik sensorlari yoki geterogen katalitik materiallarni o‘z ichiga oladi.

Kalit so‘zlar: Nanokompozit materiallar, polimer elektrolitlar, proton o‘tkazuvchanlik, namlikni aniqlash, nt-nanotrubkalar.

Аннотация. Нанокомпозитный твердоионный проводник был приготовлен путем пропитки циркониевых или титановых нанотрубок, образованных электрохимическим анодированием Zr или Ti, протонпроводящим сульфонированным полиэфир-эфир-кетоном (SPEEK) иономером. Полученный материал исследовали с помощью методов сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Импедансная спектроскопия выявила увеличение проводимости на несколько порядков после инфильтрации; более того, импеданс нанокомпозита TiO_2nt-SPEEK очень чувствителен к относительной влажности. Возможные применения этих ионопроводящих нанокомпозитов включают твердотельные датчики влажности или гетерогенные каталитические материалы.

Ключевые слова: Нанокомпозитные материалы, полимерные электролиты, протонная проводимость, влагодетектирование, нт-нанотрубки.

Abstract. A nanocomposite solid ion conductor was prepared by infiltrating zirconia or titania nanotube arrays, made by electrochemical anodization of Zr or Ti metal, with proton-conducting sulfonated poly(ether-ether-ketone) (SPEEK) ionomer. The resulting material was characterized using Scanning Electron Microscopy, X-ray diffraction and Infrared Spectroscopy showing the successful

filling of the nanotubular matrix with the ionomer. Impedance spectroscopy revealed a conductivity increase by several orders of magnitude after infiltration; furthermore, the impedance of the TiO_2nt-SPEEK nanocomposite is very sensitive to the relative humidity. Possible applications of these ionic conducting nanocomposites include solid-state humidity sensors or heterogeneous catalytic materials.

Keywords: Nanocomposite materials, polymer electrolytes, proton conductivity, humidity sensing.

Kirish

ZrO_2 va TiO_2 nanotrubkalari proton o‘tkazuvchi ionomer bilan infiltrlangan. Nanokompozit qattiq moddalarning fazaviy tarkibi va elektr xossalari tahlil qilingan. Ionomer infiltratsiyasidan keyin impedans nisbiy namlikka juda sezgir hisoblanadi [1]. Past o‘lchamli qattiq ion o‘tkazgichlarning ion o‘tkazuvchanligi mahsus strukturalarda, ayniqsa, bir o‘lchovli o‘tkazuvchanlik kanallarini yoki ikki o‘lchovli panjara tekisliklarini o‘z ichiga olgan holda, ko‘pincha yuqori anizotrop hisoblanadi va kompozit materiallar ham tayyorlanishi mumkin. Bunday holda, kompozit struktura anizotrop o‘tkazuvchanlik xususiyatlarini ko‘rsatish uchun ion o‘tkazuvchi fazaning yuqori tartibli tartibiga ega bo‘lishi talab qilinadi [2]. Yuqori yo‘naltirilgan o‘tkazuvchanlik yo‘llari bo‘lgan nanokompozit ion o‘tkazgichlar, asosan ion o‘tkazuvchanlik fazasi bilan to‘ldirilgan nanotrubkalar membranalardan foydalangan holda olinishi mumkin [3]. Yuqori anizotrop ion o‘tkazuvchanlik xususiyatlarini o‘rganishning asosiy jihatidan tashqari, past o‘lchamli qattiq ion o‘tkazgichlarning potensial qo‘llanilishi keng tarqalgan, jumladan qattiq faza sensorlari yoki geterogen kataliz kabilar muhim hisoblanadi [4].

Ushbu ishda biz o‘z-o‘zidan shakllangan ZrO_2 yoki TiO_2 nanotrubkalaridan proton o‘tkazuvchi sulfolangan aromatik polimerni kiritish uchun membrana sifatida foydalanilgan. ZrO_2 yoki TiO_2 nanotrubkalari sirkoniy yoki titan metall plyonkalarni elektrolit o‘z ichiga olgan ftorid-ionda elektrokimyoviy anodlash yo‘li bilan tayyorlanishi mumkin. Cheklovchi kuchlanish ftorid ionlarini o‘z ichiga olgan organik va suvli elektrolitlar tizimlarida o‘z-o‘zidan shakllangan sirkoniy nanotrubkalarining elektrokimyoviy hosil bo‘lishi o‘rganilgan. Guo va boshq. elektrolitlar o‘z ichiga olgan xloridda Zr ni anodlash yo‘li bilan o‘z-o‘zidan shakllangan sirkoniy G‘ovakli qatlamning shakllanishi va o‘sishini o‘rgandilar [5]. G‘ovakli qatlamlarning morfologiyasiga elektrokimyoviy jarayonlar, jumladan Cl^- konsentratsiyasi ta'sir ko‘rsatadi. Tegishli sharoitlarda anodlash yo‘li bilan tekis va to‘G‘ri devorlarga ega, diametri 250 dan 300 nm gacha va uzunligi 33 μm bo‘lgan sirkoniy nanotrubkalarini olish mumkin.

Sakai va boshqalar [6] sulfat kislota ishtirokida o‘zgartirilgan nano-titanning proton o‘tkazuvchanlik xususiyatlari o‘rganishgan. Proton o‘tkazuvchanligi,

ISSN 3030-3907

adsorbsiyalangan sulfat guruhlari miqdori deyarli bir xil bo‘lganda, suvli sulfatlangan nano-titan bilan deyarli bir xil bo‘ladi. Yuqori tartibli va o‘ta nozik TiO_2 nanotrubkalari ham o‘zgartirilgan anodlash usuli orqali sintez qilingan. Polipirrol-titan nanotrubka gibridlari polipirrolni yaxshi tekislangan titan nanotrubkalariga kiritish, shuningdek kuchlanishni pasaytirish va cho‘ktirish usuli orqali amalga oshirilgan.

ZrO_2 nanotrubkalari xona haroratida yuqori qarshilikka ega bo‘lsa, TiO_2 nanotrubkalari esa *n* tipidagi yarim o‘tkazuvchanlik xususiyatiga ega. Sirkoniy nanotrubkalarining elektrokimyoviy qaytarilishi TiO_2 nanotrubkalariga qaraganda ancha qiyin amalga oshadi, chunki Zr^{4+} ionlari Ti^{4+} ionlariga qaraganda oson qaytariladi [7]. Shuning uchun, sirkoniy nanotrubkalari izolyatsiyalovchi membrananing modelini va titan nanotrubkalari xona haroratidagi ion o‘tkazgich bilan infiltratsiya qilish uchun yarim o‘tkazgich membrana vazifasini bajaradi.

Infiltratsiya uchun qattiq ion o‘tkazgich namunasi ishlatilgan: sulfolangan poliefir-eter-keton xona haroratida proton o‘tkazuvchi ionomer hisoblanadi va ko‘pgina xossalari, shu jumladan proton o‘tkazuvchanligi juda yaxshi o‘rganilgan [8]. Nanofaza bilan ajratilgan polimer strukturasining kanallarida suv molekulalarining mavjudligi ionlarni tashish uchun suv tashish vazifasini bajaradi. Bunday yuqori anizotrop nanokompozitlarni amalga oshirish uchun birinchi hal qiluvchi qadam nanotrubkali membranalarni to‘liq to‘ldirish imkonini beruvchi yuqori namlanadigan ionomer eritmasini tayyorlash. Muhim jihati shundaki ZrO_2 yoki TiO_2 sirt yuzalarni mukammal namlash qobiliyatiga ega ionomer uchun mos erituvchini topish hisoblanadi [9].

Olingan nanokompozit struktura ion o‘tkazgichning yuqori nisbati va yuqori yo‘naltirilgan o‘tkazuvchanlik yo‘llarini taqdim etadi. Biz namlikka sezgir detektorlarni amalga oshirish uchun yarim o‘tkazgich titan membranasi bilan ushbu nanokompozitlarning ion o‘tkazuvchanligiga suv buG‘i bosimiga boG‘liqligini o‘rganamiz. Proton harakatchanligi, shuningdek, proton-katalizlangan reaksiyalar uchun geterogen katalizatorlar modelini amalga oshirish imkoniyatini beradi.

Tadqiqot usuli va obyekti

Tahminan 2 μm qalinlikdagi Zr-Ti metall plastinkalari ilgari xabar qilinganidek, Si membranalarida katodli purkash usuli orqali kiritilgan. Zr plyonkalari ikki elektrodli anodlash yacheykasida 10 daqiqa davomida 40 V kuchlanishda 5 % glitserindagi 0.35 M NH_4F eritmasida xona haroratida amalga oshirildi. Ti plastinkalari 1.3 % NH_4F va 2 % glitserin eritmasida uch soat davomida 60 V da anodlangan. Elektrodlar yuzasidan kislorod pufakchalarining ajralishini tezlashtirish uchun glitserin eritmasi biroz aralashtirildi (100 rpm), natijada nanotrubkalarning morfologiyasi va umumiy sifati yaxshilandi. Qarshi elektrod sifatida platina panjarasi ishlatilgan. ZrO_2 yoki TiO_2 nanotrubkalari

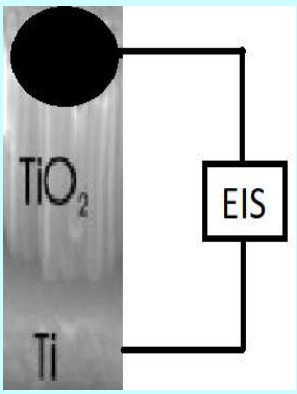
ISSN 3030-3907

asosidagi anodlashdan keyin qolgan sirkoniy yoki titan plastinkasi impedans o‘lchovlari uchun elektrod sifatida ishlatiladi. Anodlashdan so‘ng, nanotrubkalar ionsizlantirilgan suv bilan yuvildi va ikki soat davomida vakuum ostida 80 °C da quritildi.

Sulfonlangan poliefir-eter-keton (SPEEK) 0.9 sulfonlanish darajasiga ega (ion almashish qobiliyati IEC = 2.5 meq/g ga to‘G‘ri keladi) avval xabar qilinganidek, PEEKning konsentrlangan sulfat kislota bilan 50 °C da reaksiyasi natijasida tayyorlangan [10]. Infiltratsiya 7.1 mg SPEEKni 10 ml dimetilformamidga (DMF) eritish orqali amalga oshirildi. Ushbu eritmaning bir tomchisi ~0.5 sm^2 sirkoniy yoki titan nanotrubkalarining namunasiga kiritilgan. 1 tomchi (~0.1 ml) eritmaga kiritilgan SPEEK miqdori nanotrubkalarni to‘liq to‘ldirish uchun yetarli bo‘lishi uchun hisoblab chiqilgan. Namunalar Siemens D5000 difraktometri yordamida CuKα nurlanishi bilan rentgen nurlari diffraksiyasi (XRD) orqali tahlil qilindi. Nanokompozitning sirt morfologiyasi va tarkibi skanerlovchi elektron mikroskop (SEM, Hitachi, S-570) yordamida o‘rganildi. Fourier-Transform Infra-Red (FTIR) spektrlari Bruker 55 spektrofotometri yordamida 4000 dan 400 sm^{-1} to‘lqin soniga qadar uzatish rejimida tahlil qilindi.

Impedans diagrammalari 2273 yoki 4000 impedans analizatorlari yordamida 100 kHz dan 1 Gts gacha chastota diapazonida 20 mV signal amplitudasi bilan qayd etilgan. Ti metall plyonkasida olingan; oldingi kontakt 6 mm diametrli zanglamaydigan po‘latdan yasalgan disk hisoblanadi (1-rasm). Ma'lumotlarning takrorlanishi va to‘G‘riligini tekshirish, kontaktning maydoni va holatini o‘zgartirish uchun bir nechta tajribalar o‘tkazildi.

TiO_2nt-SPEEK nanokompozitlari bilan impedans o‘lchovlari turli nisbiy namlik ostida ham amalga oshirildi. Namunalar 24 soat davomida pechda 100 °C da quritilgan va Swagelokda maxsus idishlarga yiG‘ilgan. To‘yingan suv buG‘ini simulyatsiya qilish uchun Swagelok idishlarini yopishdan oldin bir tomchi suv qo‘shilgan. Atmosfera namligi sharoitlari uchun namuna atrof-muhit havosida yiG‘ilgan; pH namlik sensori yordamida o‘lchangan.



1-rasm. Kontaktni joylashtirish sxemasi

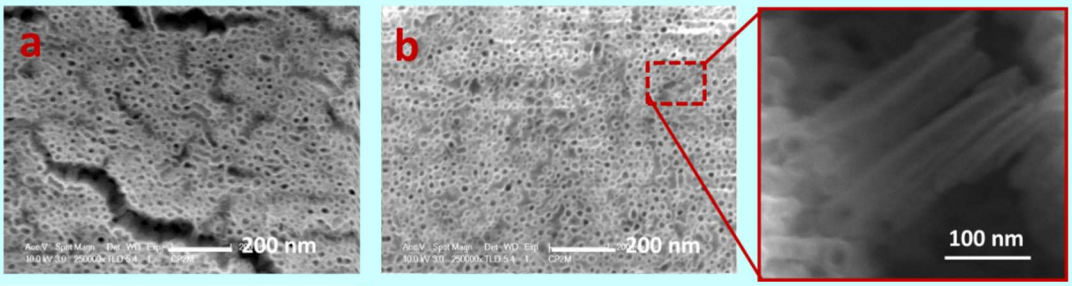
Tadqiqot natijalari va muhokamalar

ISSN 3030-3907

Nanokompozitlarni tayyorlashning birinchi muhim bosqichi nanotrubkalar matritsasi uchun mukammal namlash xususiyatiga ega bo‘lgan erituvchini tanlash hisoblanadi. Dimetilformamid (DMFA) turli xil keramika-uglerodli nanotrubka kompozitlarni, shu jumladan ZrO_2 ni namlashi va u 90% sulfonlanish darajasi bilan yetarli miqdorda SPEEKni eritishi mumkinligi haqida xabar berilgan. Ma'lumki, sulfonlanish polimerning gidrofilligini oshiradi va kationlarni tashishga yordam beradi [11]. Polimerning gidrofilligi va eruvchanligi sulfonlanish darajasi bilan ortadi. 60% dan past sulfonlanish darajasida SPEEK faqat sulfat kislota kabi kuchli kislotalarda eriydi. Sulfolanish darajasi 80% dan yuqori bo‘lsa, SPEEK polimeri metanol DMFA va issiq suvda eriydi. 20% dan 40% gacha bo‘lgan suvni iste'mol qilish mexanik jihatdan barqaror polimerni ushlab turganda yuqori darajadagi ion o‘tkazuvchanligi uchun mos keladi. Impedans spektroskopiyasi bilan o‘lchangan gidratlangan SPEEK membranalari proton o‘tkazuvchanligi IEC 1.0 dan 2.7 meq/g gacha oshganiligi sababli 10^{-3} dan 10^{-1} S/sm gacha o‘zgaradi. Shuning uchun, bu ishda 90% sulfonlanish darajasiga ega bo‘lgan SPEEK tanlangan.

Eritma kontsentratsiyasi eritmaning bir tomchisida nanotrubkalarni to‘liq to‘ldirish uchun SPEEK miqdorini yuqorida ionomer qatlami hosil qilmasdan to‘ldirish uchun moslashtirildi. SPEEK bilan to‘ldirilishi kerak bo‘lgan nanotrubkalar hajmi ushbu ishda tasdiqlangan ZrO_2 va TiO_2 nanotrubkalarining ilgari xabar qilingan o‘lchamlari bo‘yicha hisoblanishi mumkin (2a-rasmga qarang). O‘rtacha ZrO_2 nanotrubka uzunligi taxminan 1 μm; rasmda ko‘rinadigan nanotrubkaning diametri 40 nm atrofida. Taxminan 5 nm devor qalinligi haqida avval xabar berilgan edi. TiO_2 uchun o‘rtacha uzunligi va diametri mos ravishda 1.5 μm va 100 nm, devor qalinligi esa taxminan 10 nm.

Ionomer bilan to‘ldirilgan ZrO_2 nanotrubkalar qatorini 2b-rasmda ko‘rish mumkin. Oksid nanotrubkalarining muntazam mikro tuzilishini ajratib ko‘rsatish mumkin. Haqiqatan ham sirt yuzada ionomer qatlami hosil bo‘lmaydi va ko‘pchilik nanotrubkalar to‘lgan ko‘rinadi, buni sirt yuzadagi o‘zgarishlardan xulosa qilish mumkin.



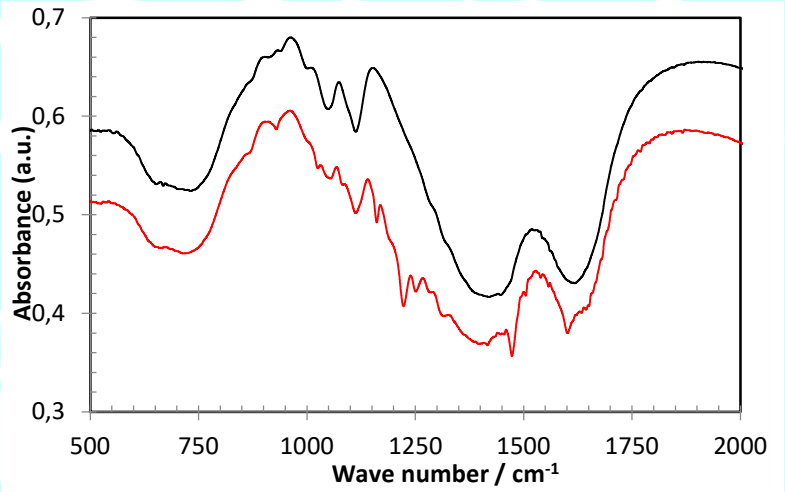
2-rasm. To‘ldirilmagan (a) va SPEEK bilan to‘ldirilgan(b) ZrO_2 nanotrubkalarining SEM natijalari

Ionomer bilan to‘ldirilgan nanotrubkalarning XRD namunasi, avval xabar qilinganidek, monoklinik va tetragonal fazalarni o‘z ichiga olgan ZrO_2

ISSN 3030-3907

nanotrubkalarining qisman kristalli tuzilishini tasdiqlaydi; polimer bilan to‘ldirilgan nanotrubkalarda Bragg burchagi 2θ = 20° atrofida kuzatilgan keng aks ettirish, avvalroq muhokama qilinganidek, to‘liq amorf SPEEK tufayli amalga oshadi.

3-rasmda toza va ionomer bilan to‘ldirilgan ZrO_2 nanotrubkalarining FTIR spektrlari ko‘rsatilgan. Asosiy guruhlar 1-jadvalda keltirilgan. 550 va 800 sm^{-1} oraliG‘idagi keng assimilyatsiya zonasi sirkoniyadagi Zr-O aloqalarining tebranishiga to‘G‘ri keladi. 900 sm^{-1} va 1500 sm^{-1} gacha bo‘lgan piklar gidroksil sirt guruhlariga tegishli. 1630 sm^{-1} dagi pik avvalroq NH^{4+} ionlariga tayinlangan edi, chunki zirkoniya nanotube massivlari NH_4F ni o‘z ichiga olgan elektrolitda tayyorlangan. Ionomer bilan boG‘liq cho‘qqilar (1-jadval) oldingi hisobotlarga mos keladi.



3-rasm. Toza (qora) va ionomer bilan to‘ldirilgan (qizil) ZrO_2 nanotrubkalarining FTIR spektrlari. SPEEK ning takroriy birligining kimyoviy formulasi chizilgan.

1-jadval. SPEEK bilan to‘ldirilgan ZrO_2 nanotrubkalarining FTIR diapazoni tayinlanishi (ν_{as}: Asimmetrik cho‘zish, ν_s: Simmetrik cho‘zish, ds: boG‘lanish, φ: Halqa deformatsiyasi, OP: tekislikdan tashqarida, IP: tekislikda).

1-Jadval

Guruhlarni belgilash

To‘lqin uzunligi / cm^{-1}	SPEEK [12]	ZrO_2 nanotrubkalari
870	ν_{as} COC, φa OP, φb IP	
1000		Zr-OH sirt yuzasi
1023	φa IP, ν_s SO_3	
1054		Zr-OH sirt yuzasi
1080	φa IP, ν_{as} CHa, ν_s SO_3	
1130		Zr-OH sirt yuzasi
1205		Zr-OH sirt yuzasi

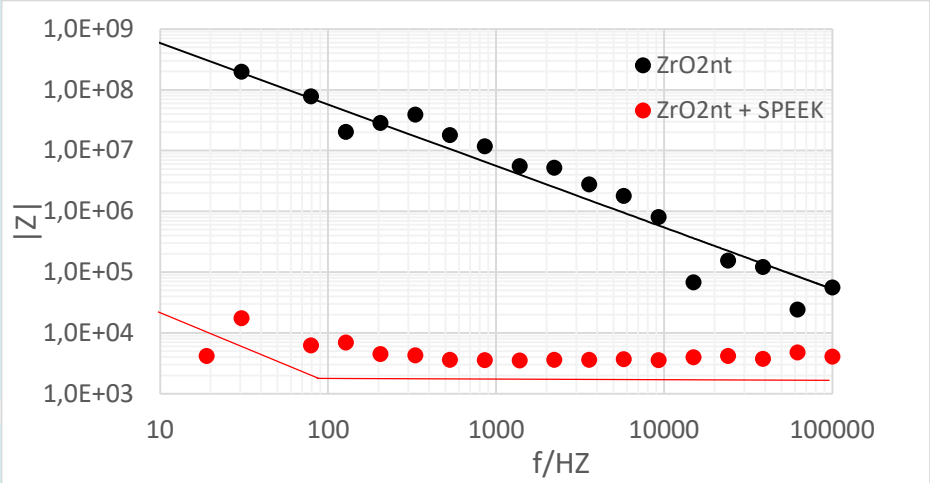
ISSN 3030-3907

1230	φb IP, ν_{as} CHb, ν_{as} SO_3	
1255	ν_{as} CHa, φa IP, ν_{as} SO_3	
1400		Zr-OH sirt yuzasi
1476	ν_{as} COC, φa IP, φb IP	
1610	ν_s C=O, φb IP	

To‘G‘ri va ionomer bilan to‘ldirilgan ZrO_2 nanotrubkalarining impedans modulining chastotaga boG‘liqligi (Bode grafigi) 4-rasmda keltirilgan. Tekshirilayotgan chastota diapazoni ichida toza ZrO_2 nt ning empedans moduli $|Z|$ chastotaga teskari proporsionaldir (qiyalik -1 4-rasmdagi ikki logarifmik chizma), bu tenglamaga ko‘ra siG‘imli javobga mos keladi (bu yerda f - chastota va C siG‘im):

$$Z = 1/(2\pi fC)$$

SPEEK infiltratsiyasidan keyin impedansning sezilarli darajada pasayishini aniq kuzatish mumkin, chunki SPEEK o‘tkazuvchanligi nanotrubkalar ZrO_2 matritsasidan ancha yuqori bo‘ladi [13,14].



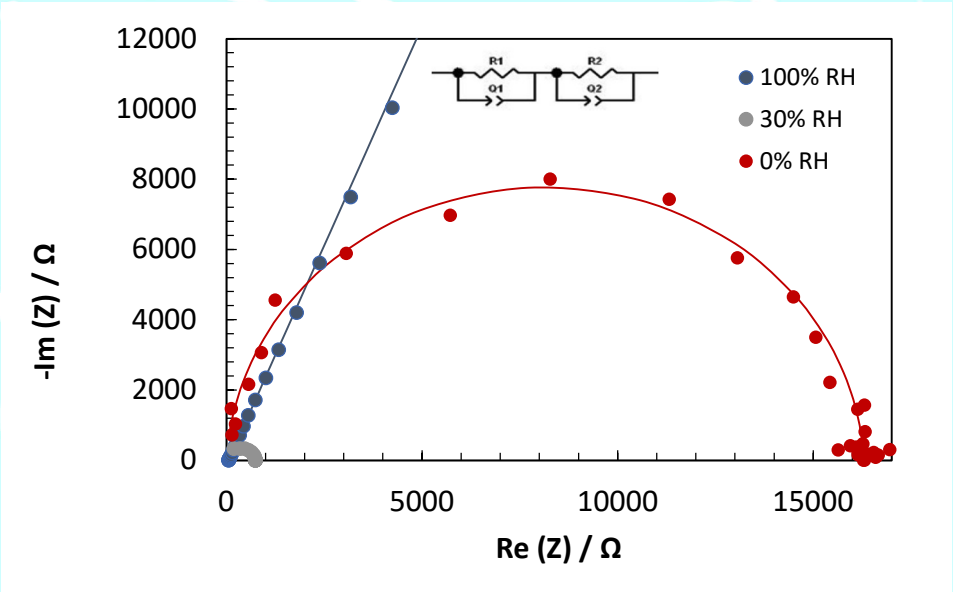
4-rasm. Atrof-muhit namligida (RH = (30 ± 10) %) toza va ionomer bilan to‘ldirilgan ZrO_2 nanotrubkalari uchun impedans spektrlari (Bode moduli chizmalari).

Shuningdek, biz TiO_2nt-SPEEK nanokompozitlarining turli nisbiy namlik ostida impedans javobini tahlil qildik. Ushbu tajriba namlikka sezgir detektorlarni amalga oshirish uchun konsepsiya isbotidir. 5-rasmda quruq sharoitda, atrof-muhit namligida (RH = (30±10)%) va to‘yingan buG‘ bosimini ifodalovchi bir tomchi suv borligidagi impedansning taqqoslanishi ko‘rsatilgan. Nyquist uchastkalaridagi impedans namlikdagi bu o‘zgarishlarga juda sezgir ekanligini kuzatish mumkin. Chiziqli bo‘lmagan eng kichik kvadrat o‘rnatish uchun ishlatiladigan ekvivalent sxema (ikki parallel qarshilik-doimiy fazali elementlarning Q ketma-ket joylashishi) 5-rasmda ko‘rsatilgan. Doimiy fazali elementning impedansini yozish mumkin:

ISSN 3030-3907

$$Z(Q) = Y° (i\omega)^{-n}$$

Bu yerda *i* hayoliy birlik, ω burchak chastotasi, $Y°$ CPE qiymati va *n* CPE ko‘rsatkichi elementning fizik tabiatini ko‘rsatadi: 1 ga yaqin qiymat mukammal bo‘lmagan siG‘imni bildiradi. Spektrlarning chiziqli bo‘lmagan eng kichik kvadrat moslashuvi turli RH uchun 2-jadvalda keltirilgan TiO_2nt-SPEEK nanokompozitlarining qarshilik va CPE qiymatlarini berdi.



5-rasm. TiO_2nt-SPEEK nanokompozitlari impedansining 25 °C da namlikka bog‘liqligi. Chiziqlar rasmda ko‘rsatilgan ekvivalent sxemadan foydalangan holda chiziqli bo‘lmagan eng kichik kvadrat moslamalarni ifodalaydi

2-jadval.

TiO_2nt-SPEEK nanokompozitlarining turli nisbiy namlikdagi elektr xususiyatlari.

RH / %	R1 / Ω	Y°1 / F s^{-n}	n1
0	16150	6 10^{-11}	0.98
30	760	1.2 10^{-10}	0.95
100	40	-	-

CPE qiymatlari va ko‘rsatkichlari yupqa materiallarga xos bo‘lsada, qarshilik nisbiy namlik bilan juda kuchli pasayadi, bu yuqori samarali namlik detektorining konsepsiyasi uchun imkoniyatlarni ko‘rsatadi.

Xulosa

SPEEK ning ZrO_2 yoki TiO_2 nanotrubkalariga infiltratsiyasi natijasida yaratilgan nanokompozit qattiq ion o‘tkazgichning tayyorlanishi va xususiyatlari o‘rganilgan. Mikro tuzilma va faza tarkibi SEM, XRD va FTIR spektroskopiyasi bilan tasdiqlangan. Ion o‘tkazuvchi polimerning infiltratsiyasi natijasida namuna qarshiligining kuchli pasayishi impedans spektroskopiyasida aniqlangan. Namlikka sezgir detektorning konsepsiyasi isboti TiO_2nt-SPEEK nanokompozitlari bilan ko‘rsatilgan. Ushbu istiqbolli nanokompozit qattiq ion

ISSN 3030-3907

o‘tkazgichlarning boshqa xususiyatlari, ayniqsa kimyoviy sensorlar va geterogen kataliz sohasida qo‘llanilishi amalga oshiriladi.

ADABIYOTLAR

1. Gellings PJ, Bouwmeester HJM, eds. *Handbook of Solid State Electrochemistry.* Boca Raton: CRC Press; 1997.
2. Kudo T, Fueki K. *Solid State Ionics.* Tokyo: Kodansha-VCH; 1990.
3. Rickert H. *Electrochemistry of Solids.* Berlin: Springer; 1982.
4. Yao YFY, Kummer JT. ION EXCHANGE PROPERTIES OF AND RATES OF IONIC DIFFUSION IN BETA-ALUMINA. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry.* 1967;29(9):2453-&.
5. Croce F, Appetecchi GB, Persi L, Scrosati B. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature.* 1998;394(6692):456-458.
6. Sata N, Eberman K, Eberl K, Maier J. Mesoscopic fast ion conduction in nanometre-scale planar heterostructures. *Nature.* 2000;408(6815):946-949.
7. Steinhart M, Wendorff JH, Greiner A, et al. Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates. *Science.* 2002;296(5575):1997-1997.
8. Adhikari B, Majumdar S. Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science.* 2004;29(7):699-766.
10. Wang XX, Zhao JL, Hou XR, He Q, Tang CC. Catalytic Activity of ZrO2 Nanotube Arrays Prepared by Anodization Method. *Journal of Nanomaterials.* 2012:5.
11. Roziere J, Jones DJ. Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells. *Annual Review of Materials Research.* 2003;33:503-555.
12. Kreuer KD. On the development of proton conducting materials for technological applications. *Solid State Ionics.* 1997;97(1-4):1-15.
13. Di Vona ML, Knauth P. Sulfonated Aromatic Polymers as Proton-Conducting Solid Electrolytes for Fuel Cells: a Short Review. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics.* 2013;227(5):595-614.
14. Knauth P, Di Vona ML. *Solid Proton Conductors: Properties and Applications in Fuel Cells.* Chichester: Wiley; 2012.
15. Vacandio F, Eyraud M, Chassigneux C, Knauth P, Djenizian T. Electrochemical Synthesis and Characterization of Zirconia Nanotubes Grown from Zr Thin Films. *Journal of the Electrochemical Society.* 2010;157(12):K279-K283.

ISSN 3030-3907