



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

V. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2023ko maiatzaren 17, 18 eta 19a
Donostia, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)



Aitortu-PartekatuBerdin 3.0

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Tetrafluoroetileno sulfonatuan
oinarritutako ionomero
komertzialen saretzea protoi-
trukatzaileko erregai-pilen mintzen
eroankortasuna hobetzeko**

*Alba Gonda Lazkano,
Justine Elgoyhen,
Amaia Agirre Etxebarria
eta Radmila Tomovska*

209-215 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.v.05.26>

ANTOLATZAILEA:



BABESLEAK:



LAGUNTZAILEAK:



Tetrafluoroetileno sulfonatuan oinarritutako ionomero komertzialen saretzea protoi-trukatzaileko erregai-pilen mintzen eroankortasuna hobetzeko

Alba Gonda Lazkano, Justine Elgoyhen, Amaia Agirre, Radmila Tomovska
POLYMAT, Kimika Aplikatua Saila, Kimika Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea
UPV/EHU, Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa Hiribidea 72, 20018 Donostia
alba.gonda@polymat.eu

Laburpena

Nahiz eta tetrafluoroetileno sulfonatuan oinarritutako ionomeroen erabilera mintz protoi-trukatzaileko erregai-piletan (PEMFC) handia izan, beren potentziala mugatzen duten eragozpen batzuk daude oraindik. Ionomero hauek sortzeko ingurumenean inpaktu negatiboa duten disolbatzaile organikoak erabiltzen dira. Horrez gain, tenperatura altuetan hezetasuna galtzen dutenez, mintzek protoi-eroankortasunean beherakada azkarra jasaten dute. Lan honetan, muga horiek gainditzen saiatu gara, Nafion[®] tetrafluoroetileno ionomero sulfonatuaren forma saretua sortuz.

Hitz gakoak: PEMFCs, Nafion[®], Saretua

Abstract

Despite the wide utilization of the sulfonated tetrafluoroethylene based ionomers in proton exchange membranes for fuel cells (PEMFCs) they still present certain drawbacks. Non-environmentally friendly solvents are used to create the ionomers and the membranes present a rapid decline of the proton conductivity and a loss of performance at high temperatures, because at such conditions they lose the adsorbed humidity. In this work, we have tried to overcome these limitations by creating a cross-linked form of Nafion[®] sulfonated tetrafluoroethylene ionomer.

Keywords: PEMFCs, Nafion[®], cross-linked

1. Sarrera eta motibazioa

Petrolioan oinarritutako energia-baliabideen agortzeari eta klima aldaketari buruzko kezka geroz eta handiagoei erantzuteko mundu osoan erregai fosilen alternatiba garbiak eta eraginkorrak garatzeko premia handia dago. Hidrogenoan oinarritutako teknologiak etorkizuneko agertokirik probableenak direla uste da. Azkenaldian, hidrogeno-teknologia horien artean, erregai-pilak (fuel cells, FC) azkar hazi dira, energia sortzeko aukera eraginkorrak direlako. Erregai-pila mota desberdinak kontuan hartuta, mintz protoi-trukatzaileko erregai-pilak (proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs) gaur egungo erabilienak dira. Hala eta ere, PEMFCek komertzializazioa mugatzen duten zenbait eragozpen dituzte oraindik, adibidez, haien funtsezko zati batzuen iraunkortasun motza edo erregai-pilen sistemen kostu altua (Maiyalagan & Pasupathi, 2010; Wang et al., 2011).

PEMFCak polimero-mintz solido batez osatuta daude. Polimero mota hauek ionomero izenarekin ere ezagutzen dira. Gaur egun, gehien erabiltzen diren PEMFCak, azido perfluorosulfoniko (PFSA) motako polimeroetan oinarritzen dira (Walkowiak-Kulikowska et al., 2017). PFSA mintzak oso eroaleak dira eta egonkorak ingurune azidoetan. Mintz hauen egitura kimikoa hiru eskualde funtzionaletan bana daiteke: poli (tetrafluoroetilenoaren) antzeko kate nagusia, karbono fluoratuan oinarritutako albo-kateak

eta azido sulfonikoko ioiez osatutako ioi multzoak. Mintza heze dagoenenan, azido sulfonikoaren eskualdeko hidrogenoak mugitu egiten dira ur molekulekin edo beste aldeko azido sulfoniko batzuekin lotuz eta mintza eroalea bihurtzen da (Wang et al., 2011). 1960ko hamarkadaren amaieran, DuPont enpresak gaur egun erregai-piletan gehien erabiltzen den mintzetako bat patentatu zuen Nafion[®] izenarekin (Walkowiak-Kulikowska et al., 2017). Nafion[®], merkaturuan eskuragarri dagoen azido perfluorosulfonikoko polimero-mintz bat da. PEMFC-etan oso erabilia da protoi-eroankortasun ona, eta indar eta egonkortasun handia duelako, bai ingurune oxidatzaileetan, bai erreduktoreetan. Hala ere, gaur egun Nafion[®] erregai-pilen merkaturuan nagusi den arren, baditu bere aplikazioa mugatzen dituen eragozpen handi batzuk. Adibidez, Nafion[®]-aren errendimendua ez da ona 0 °C-tik beherako edota 100 °C-tik gorako tenperaturetan, hezetasuna galtzen baitu (Ahmad et al., 2022). Nafion[®] -aren egonkortasuna hobetzeko hainbat estrategia proposatu dira, adibidez, nano-partikula inorganikoak gehitzea, saretzea, tratamendu termikoak eta polimeroen nahasketak (Haragirimana et al., 2020). Estrategia horien artean, Nafion[®] polimero-kateen saretzea da konponbiderik zuzena eta efektiboena. Gainera, jakina da saretzeak mintzaren propietate mekanikoak eta errendimendua hobetzen dituela tenperatura altuetan, egitura saretuak hezetasuna hobeto gordetzen duelako (Lin et al., 2010).

Lan honetan, Nafion[®] ionomero komertzialaren mugak gainditzeko, kate luzeera desberdineko diamina saretzaileen bidez ionomero honen egitura saretu da. Espero zen egitura saretua hobetuko zuela mintzak tenperatura altuetan hezetasuna gordetzeko zuen gaitasuna. Are gehiago, egitura saretuak uretan oinarritutako dispersioen sorrera ahalbidetu zuten, hauek duten egitura disolbaezinari esker. Horrela, ingurumena errespetatzen ez duten disolbatzaileak saihestu dira. Material berriaren karakterizazioarekin batera, mintzaren formazio propietateak, propietate termikoak eta protoi-eroankortasun ere zehaztu dira. Lortutako emaitzek erakutsi dute kate-luzera handiagoko saretzaileak egokiagoak direla kalitate hobeko mintza eratzeko. Gainera, ezaugarri termikoak hobetu eta protoi-eroankortasuna handitu dira. Metodologia simple hau egungo PEMFCen errendimendua hobetzeko bide potentzial bat izan daiteke.

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Hidrogenoa energia-bektore malgua eta ingurunearekiko errespetuzkoa da. Haren erabilera ez dio berotegi-efektuko gasen isuriaren murrizketa nabarmenari soilik eragiten, airearen kalitatea hobetzen ere lagundu dezakeena. Aitzitik, energia sortzeko sistema potentziala ere bada garraio-sektorean bereziki. Hidrogenoarekin funtzionatzen duten mintz protoi-trukatzaileko erregai-pilak (PEMFCs) oso erabiliak badira ere, oraindik eragozpen batzuk dituzte. Mintza prestatzeko izaera ez ekologikoko disolbatzaile organiko asko erabiltzen dira, atmosferan konposatu organiko lurrunkorak askatzen dituztenak. Gainera, tenperatura altuetan mintzek protoi-eroankortasunean beherakada azkarra jasaten dute hezetasuna galtzen dutelako. (Wang et al., 2011)

Ikerketa honen helburua ionomero komertzialaren errendimendua hobetzea izan da haien egitura saretuak. Nafion[®] ionomero komertziala aukeratu da helburu honetarako. Egitura saretuak uretan oinarritutako dispersio bat sortzea ahalbidetuko du, ingurumena errespetatzen ez duten disolbatzaile organikoak saihestuz, eta mintzen errendimendua hobetuko du tenperatura altuan, elkarri lotutako egiturek mintzaren hezetasuna mantentzen laguntzen baitute. Azkenik, doktorego hau IMMENSE M-ERA.NET Europako proiektuaren parte da eta honen helburu nagusia fabrikazio-teknologia berriekin material-sistema optimizatu batean oinarritutako erregai-pila baten sorkuntza da. Sortutako Nafion[®] dispersioak beste herrialdeetako lankideek probatuko dituzte “*Inkyet printing*”-ean aplikatzeko formulatu eta inprimatuko den tintaren osagai gisa. “*Inkyet printing*”-a erabiliko da teknologia berria bezala erregai pilaren atal desberdinak elkartzeko.

3. Ikerketaren muina

3.1. Atal esperimentalak

Materialak eta karakterizazioan erabilitako gailuak

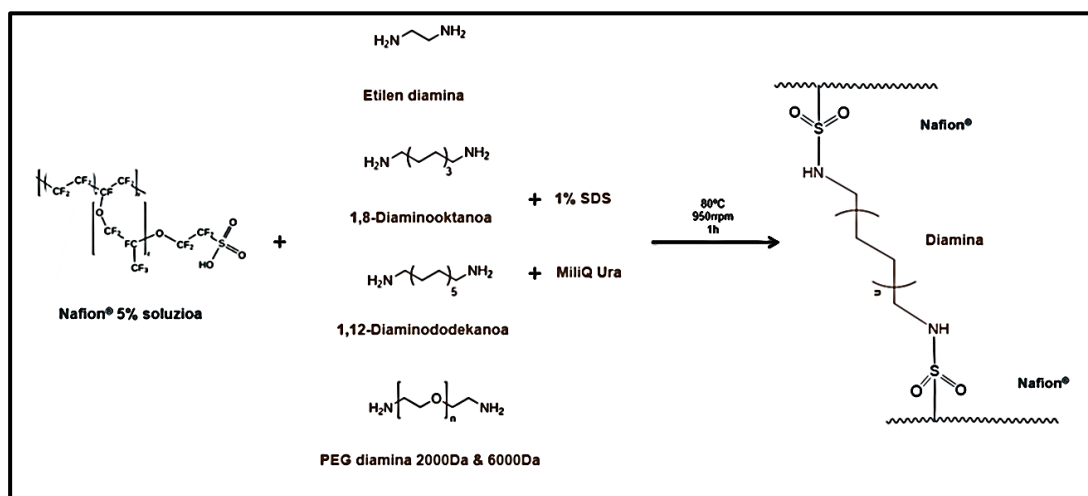
Nafion® % 5 propanol alkoholean eta % 15-20 wt uretan (Sigma Aldrich) duen erretxina perfluoratuzko soluzioa jaso bezala erabili zen. Polietilen glikol (PEG) diamina (Mw=6000Da & 2000Da) (Rapp Polymere), 1,12-diaminododekanao (Sigma Aldrich), 1,8-diaminooxoktanoa (Sigma Aldrich) eta etilen diamina (Sigma Aldrich) izan dira erabilitako saretzaileak. Sodio dodezil sulfatoa (SDS, Sigma Aldrich) uretan hidrogela sakabantzeko eta egonkortzeko erabili da. 1-propanola (Sigma Aldrich) plastifikatzaile gisa erabili da mintzak sortzeko.

Errotabapore gailua (Rotavap, Buchi, R-210) disolbatzaileak kentzeko erabili zen erreakzioaren ondoren. Sonikazioa (Hielscher, Ultrasound Technology) hidrogelak uretan sakabantzeko erabili zen. Fourier-en transformatu bidezko espektroskopia infragorria (FTIR) Bruker Tensor 27 espektrometro batean monitorizatu zen. Partikulen tamaina Argi-dispersio dinamiko, ADD (Malvern Zetasizer Nano ZS) erabiliz zehaztu zen. Transmisiozko mikrokopia elektronikoa, TEM, (Tecnai TM G2 20 200 kV-ra ,FEI Electron Microscopy) partikulen morfologia eta tamaina behatzeko erabili zen. Anton Paar erreometroa erabiliz, Nafion® lagin saretuen dispersioen biskositateak neurtu ziren. Protoi-eroankortasuna inpedantzia metodoaren bidez aztertu zen zelula itxi batean (galvanostat Autolab 302N). Mintza 8 mm-ko diametroa zuten bi altzairu herdoilgaitz elektrodoen artean jarri zen. Zelda termostatzatutako ganbera batean jarri zen eta protoi-eroankortasuna neurtu zen 95 °C -tik 25 °C-ra.

Prozedura esperimentalak: Sintesia

Nafion® % 5 kontzentrazioa duen erretxina soluzioari, 1% SDS (Nafionari dagokionez), eta diamina saretzailea gehitu zitzaion masa-ratio desberdinetan, baita MiliQ ura ere, Nafion® kantitate berean. Erreakzioa matrize batean egin zen, etengabe irabiatuz, ordubetez eta 80 °C-tan. 1. irudian Nafion® komertzialaren saretze-erreakzioa ikusi daiteke. Saretzaile mota (1. Irudia) eta hauen masa-kantitatea aldatu zen mintzaren azken propietateak (mintz-formazioa eta mintz kalitatea, eroankortasuna, propietate termikoak...) nola aldatuko ziren ikusteko.

1. irudia. Nafion® saretzearen erreakzioa diamina saretzaile ezberdinekin.



Erreakzioaren ondoren, rotavap gailua erabili zen urak eta erreaktibo bezala erabilitako Nafion® komertzialak zituen beste disolbatzaile batzuk (n-propanola, 2-propanola) kentzeko, disolbatzailerik gabeko produktua ziurtatzeko. Hidrogel bat lortu zen, gero MiliQ

uretara gehitu zena, eta 30 minutuz sonikatua izan zena uretan sakabanatzeko eta dispersio bat lortzeko. Dispersioa material bat partikula moduan (Nafion[®] saretuaren hidrogela gure kasuan) beste material batean (ura gure kasuan) sakabanatua duen sistema da.

Mintz-formazioa

Lortutako dispersioak silikona moldeetan gehitu ziren eta lehortu egin ziren estrategia desberdinak erabiliz. Mintzak giro-tenperaturan lehortu ziren (25 °C), labean 60 °C-tan 20-24h eta labean 50 °C-tan hutsean 24h (Ma et al., 2008). Mintz on bat osatzen ez zuten dispersioei, propanola gehitu zitzaien plastifikatzaile gisa, kantitate desberdinetan (% 0-25), mintz-formazioa hobetu ote zezakeen ikusteko. 2. irudian hobeto ikus daiteke atal esperimentalean eman diren pauso guztiak, baita sintesiaren, hidrogelaren, dispersioaren eta mintz baten argazkiak.

2. Irudia. Atal esperimentalaren laburpena.



3.2. Emaitzak

Fourier-en transformatu bidezko espektroskopia infragorria, FTIR.

FTIR-ak laginen konposizioa erakusten du, gure kasuan, errotabaporearen urratsaren ondoren hidrogellean propanol disolbatzailerik geratzen zen aztertzeke erabiliz zen. Ikusi zen propanol guztia lurrundu egin zela rotavap gailuarekin. Bestalde, hurrengo esperimentuetan FTIR-a Nafion[®] -aren saretzea frogatzeko erabiliko da.

Argi-dispersio dinamikoa, ADD

Helburuen atalean azaldu den bezala, "Inkyet printing"-ean osagai gisa Nafion[®] saretua erabiliko da, beraz, honen dispersioen partikulen tamaina oso garrantzitsua da. Partikulen tamaina 1000 nm baino txikiagoa izan behar zen, ondoren dispersioa inprimatu ahal izateko. ADD erabiliz ikusi zen lagin guztiak 1000 nm baino partikula tamaina txikiagoa zutela. Horrez gain, tamainak saretzaile motarekiko eta saretzaile kantitatearekiko

menpekotasunik ez zuela ikusi zen. Ez hori bakarrik, dispertsio guztiak denboran zehar egonkor mantendu zirela ikusi ahal izan zen.

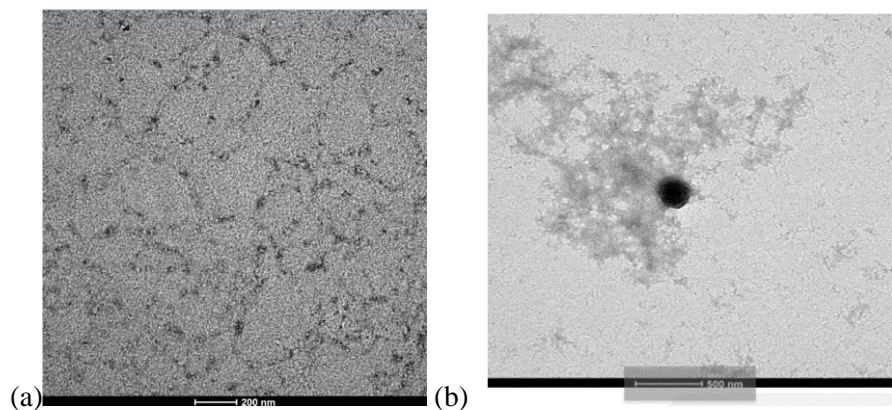
Mintz-formazioa

Etilen diamina, 1,8-diaminooktano eta 1,12-diaminododekano saretzaileak erabiliz sortutako dispertsioek ez zuten mintz ona osatu aztertutako baldintzetan (ikusi 3.1 atala, mintz-formazioa). Mintzak erraz puskatzen ziren. Mintzak hobetzeko, propanola plastifikatzaile gisa gehitu zitzaizkien dispertsioei baina lortutako mintzak ere urratu ziren. PEG diaminak erabili ziren dispertsioetan, giro tenperaturan eta 60 °C-tan mintz on, sendo eta urradurarik gabe sortu zituzten.

Transmisiozko mikroskopia elektronikoa, TEM

Mikroskopia mota hau laginen partikulen tamaina baieztatzeko eta partikulen egitura ikusteko, erabili zen. Nafion[®] komertzialak eta 1,8-diaminooktanoarekin saretutako laginak aztertu ziren. Nafion[®] komertzialean zuntz antzeko partikulak ikusi ziren (3 Irudia (a))(Xue et al., 1989). Saretutako laginean 230 nm-ko partikula batzuk aurki ziren, ADDn aurki ziren tamaina berekoak (3 Irudia (b)). Hala ere, morfologia ezin zen ongi antzeman, lagina prestatu bitartean hidrogelaren deshidratazioa gertatu zelako. Cryo-TEM egingo da partikulen morfologia ikusteko, teknika honek ez baitu lagina aldatzen prestatzen denean.

3. Irudia .(a) Nafion[®] komertzialaren TEM irudia eta (b) Nafion saretuaren dispertsioaren partikula baten TEM irudia.



Biskositate neurketak

Dispertsioen biskositatea neurtu zen, garrantzitsua baita “*Inkyet printing*” pausoa. Dispertsioen biskositatea baxuegia edo altuegia bada ezin izango baitira zuzenki inprimatu. Beharrezko biskositatea 10-25 cP-koa zen. Saretzaile txikieneko laginek 3cP-ren inguruko biskositateak zituzten. PEG diamina saretzaileko laginek 38-3 cP-ko biskositateak zituzten. Sintesian erabilitako PEG diamina kantitatea handiagoa zenean, biskositatea ere handiagoa zen. Biskositateari nabarmen eragiten dio partikula tamainak; izan ere, kontzentrazio berean partikula txikiagoak dituzten dispertsioek partikula kopuru handiagoa dute, ondorioz elkarreagin handiagoa dutenez, biskositate handiagoa dute. Beraz, behar bada, biskositatea kontrola daiteke partikulen tamaina aldatuz.

Protoi-eroankortasuna

Protoi-eroankortasuna kalitate oneko mintzetan bakarrik aztertu zen, PEG diaminarekin sortuak. Mintzak 60 °C-tan lehortu ziren neurketak baino 24 h lehenago. PEG diaminarekin

saretutako laginen eroankortasunen emaitzak Nafion[®] komertzialerako lortutakoekin alderatu ziren, eta protoi-eroankortasun askoz handiagoa erakutsi zuten. Gainera, emaitza hau handitu egin zen neurketa-tenperatura handitzearekin batera. Beraz, ikusi zen Nafion[®] saretuak Nafion[®] komertzialak 95 °C-tan baino eroankortasun handiagoa zuela. Litekeena da emaitza hau egitura saretuak eta PEGaren izaera hidrofiliakoak hezetasuna mantentzeko duen gaitasunarengatik izatea.

Eroankortasuna handitu egin zen lagineko PEG kantitatea handitu zenean. Hala ere, PEG kantitate handienak dituzten mintzak urtu egin ziren. Horrek erakutsi zuen lagin horien urtze tenperatura baxuegia izan zitekeela erregai-piletan aplikatzeko. Hala ere, konparazioak egiteko erabilitako Nafion[®] komertzialaren eroankortasun emaitzek literaturan aurki ohi direnak baino askoz txikiagoa izan ziren. Literaturako mintzek protoi-trukerako aurretratamendu azido bat jasotzen dute protoi-eroankortasunaren analisiaren aurretik, eta horrek iradoki zuen gure mintzetan aurretratamendu bat egin behar zela (Haragirimana et al., 2021; Zhu et al., 2022).

4. Ondorioak

Partikulen tamainari dagokionez, ADDak 1000 nm baino tamaina txikiagoko partikulak erakutsi zituen, eta dispersioak egonkor mantendu ziren denboran zehar. Ondoren, TEM irudiek ADDn ikusitako partikulen tamaina baieztatu zuten. Biskositate neurketek erakutsi zuten PEG laginen biskositateak behar ziren balioen inguruan zeudela. Gainera, biskositatea partikulen tamaina aldatuz kontrola liteke behar bada. Beraz, partikulen tamainari eta biskositatearen emaitzei dagokionez, dispersio batzuek “*Inkyet printing*”-ean aplikatzeko zuzenak ziren. Mintz-formazio esperimenduek erakutsi zuten saretzaile luzeagoak erabiltzen zirenean mintz-formazioa hobea dela. PEG diamina saretzaileak mintzik onenak erakutsi zituzten. Are gehiago, mintz-formazioa hobea zen giro-tenperaturan. Eroankortasun probak egin ziren mintz horietan, eta horietako batzuek Nafion[®] komertziala baino eroankortasun handiagoa erakutsi zuten tenperatura altuetan. Hala ere, neurketak errepikatu egin behar dira, arlo honetako artikulu zientifikoetan erakusten diren protoi-trukerako aurretratamendurik ez zelako egin. Sintesian, PEG kantitate desberdineko laginak prestatu ziren ikusteko nolako eragina izango zuen emaitzetan. Ikusi zen PEG gehiago zuten laginek eroankortasun handiagoa erakusten zutela. Hala ere, PEG kantitate handienak zituzten laginek ez ziren erregai piletarako egokiak tenperatura altuetan urtzen zirelako. Horregatik, Nafion[®] eta PEG diaminaren arteko masa-proporzio egokia aukeratu behar da, protoi-eroankortasun handia eta propietate termiko onak mantentzen dituen. Azkenik, PEG diamina 6000Da-rekin Nafion[®] saretutako lagin batek baldintza guztiak betetzen zituela egiaztatu zen. Lagin honek 533 nm (< 1000 nm) partikulako tamaina erakusten zuen, giro tenperaturan eta 60 °C-tan mintz formazio ona eta Nafion[®] komertziala baino eroankortasun handiagoa 35 °C-tik 95 °C-ra, urtu gabe. Saretzeak ahalbidetu du uretan oinarritutako formulazioak sortzen ingurunearentzat txarrak diren disolbatzaileak saihesten. Gainera, ikusi da tenperatura altuetan mintzak eroankortasun hobea duela hidratatuta kontserbatzeko gai delako. Beraz ikusi da, saretzeak metodologia sinplea dela eta gaur egun erabiltzen diren mintzen hainbat muga gainditu ditzaketela.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Hurrengo esperimenduetan, memoria honetan zehar azaldu diren laginen karakterizazioak amaituko dira. Are gehiago, Aquivion[®] albo-kate-laburra duen ionomero komertziala saretuko da eta Nafion[®] -aren modu berean aztertuko da. Emaitzak konparatuko dira albo-katearen luzerak duen eragina aztertzeko.

6. Erreferentziak

- Ahmad, S., Nawaz, T., Ali, A., Orhan, M. F., Samreen, A., & Kannan, A. M. (2022). An overview of proton exchange membranes for fuel cells: Materials and manufacturing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(44), 19086–19131. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.099>
- Haragirimana, A., Ingabire, P. B., Liu, Y., Li, N., Hu, Z., & Chen, S. (2020). An effective strategy to enhance the performance of the proton exchange membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone)s. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(16), 10017–10029. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.180>
- Haragirimana, A., Li, N., Hu, Z., & Chen, S. (2021). A facile, effective thermal crosslinking to balance stability and proton conduction for proton exchange membranes based on blend sulfonated poly(ether ether ketone)/sulfonated poly(arylene ether sulfone). *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(29), 15866–15877. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.022>
- Lin, H., Zhao, C., & Na, H. (2010). Nafion-assisted cross-linking of sulfonated poly(arylene ether ketone) bearing carboxylic acid groups and their composite membranes for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(11), 3380–3385. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.044>
- Ma, C. C. M., Hsiao, Y. H., Lin, Y. F., Yen, C. Y., Liao, S. H., Weng, C. C., Yen, M. Y., Hsiao, M. C., & Weng, F. B. (2008). Effects and properties of various molecular weights of poly(propylene oxide) oligomers/Nafion® acid-base blend membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 185(2), 846–852. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.089>
- Maiyalagan, T., & Pasupathi, S. (2010). Components for PEM fuel cells: An overview. In *Materials Science Forum* (Vol. 657, Issue October). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.657.143>
- Walkowiak-Kulikowska, J., Wolska, J., & Koroniak, H. (2017). Polymers application in proton exchange membranes for fuel cells (PEMFCs). *Physical Sciences Reviews*, 2(8), 1–34. <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0018>
- Wang, Y., Chen, K. S., Mishler, J., Cho, S. C., & Adroher, X. C. (2011). A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, 88(4), 981–1007. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.030>
- Xue, T., Trent, J. S., & Osseo-Asare, K. (1989). Characterization of nafion® membranes by transmission electron microscopy. *Journal of Membrane Science*, 45(3), 261–271. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80518-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80518-9)
- Zhu, L., Li, Y., Zhao, J., Liu, J., Wang, L., Lei, J., & Xue, R. (2022). Enhanced proton conductivity of Nafion membrane induced by incorporation of MOF-anchored 3D microspheres: A superior and promising membrane for fuel cell applications. *Chemical Communications*, 58(17), 2906–2909. <https://doi.org/10.1039/d2cc00160h>

7. Eskerrak eta oharrak

Eskerrak POLYMAT institutuari eta IMMENSE M-ERA.NET (EU proiektua, No 958174) proiektuan parte hartzen duten unibertsitate, ikerketa zentro eta enpresei proiektua aurrera eramaten laguntzeagatik.