

Desarrollo y evaluación de ensambles electrodo-membrana-electrodo para celdas de combustible de alta eficiencia

Development and evaluation of electrode-membrane-electrode assemblies for high efficiency fuel cells

Cespedes, German; Asteazaran, Mariano; Saab, Emir; Castro Luna, Ana M.

German Cespedes

ccespedes@frlp.utn.edu.ar

Energías Alternativas, Tecnología y Desarrollo Sustentable (EnAlTecS), Centro de Investigación de Codiseño Aplicado (CODAPLI), Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina

Mariano Asteazaran

Energías Alternativas, Tecnología y Desarrollo Sustentable (EnAlTecS), Centro de Investigación de Codiseño Aplicado (CODAPLI), Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina

Emir Saab

Energías Alternativas, Tecnología y Desarrollo Sustentable (EnAlTecS), Centro de Investigación de Codiseño Aplicado (CODAPLI), Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina

Ana M. Castro Luna

Energías Alternativas, Tecnología y Desarrollo Sustentable (EnAlTecS), Centro de Investigación de Codiseño Aplicado (CODAPLI), Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina

Ingenio Tecnológico

Universidad Tecnológica Nacional, Argentina

ISSN-e: 2618-4931

Periodicidad: Frecuencia continua

vol. 3, e025, 2021

ingenio@frlp.utn.edu.ar

Recepción: 12 Abril 2021

Aprobación: 20 Abril 2021

URL: <http://portal.amelica.org/ameli/journal/266/2662024010/>



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional.

Resumen: Las celdas de combustible permiten la conversión electroquímica de la energía contenida en ciertos compuestos como ser hidrógeno o alcoholes ricos en hidrógeno, en energía eléctrica en forma eficiente y no contaminante. El núcleo de la celda de combustible está constituido por cinco capas, las cuales se encuentran estrechamente interrelacionadas; éstas son la membrana conductora de protones, las capas difusoras de gases y las capas catalíticas tanto anódicas como catódicas. En este trabajo se desarrollan y se evalúan las partes constitutivas del ensamble, poniéndolas a prueba en una celda de combustible unitaria para evaluar su eficiencia en el laboratorio. Como material activo del ánodo se utilizó un electrocatalizador comercial de Pt/C y en el cátodo uno de PtCo/C sintetizado en el laboratorio.

Palabras clave: Celda de Combustible, Hidrógeno, Membrana conductora de protones, electrocatalizadores.

Abstract: A fuel cell is a device to directly convert the chemical energy of a fuel like hydrogen or hydrogen-rich alcohols into electricity. This conversion is in an efficient and non-polluting way. The core of the fuel cell is composed by 5 layers, which are closely interrelated. These parts are the proton exchange membrane, the gas diffusion layers and catalyst layers from the anode and cathode. In this work, we present membrane-electrode assemblies and evaluate their performances in the laboratory in a self-made fuel cell hardware. A commercial Pt/C electrocatalyst was used as the active material for the anode and a PtCo/C electrocatalyst synthesized in the laboratory was used for the cathode.

Keywords: Fuel Cell, Hydrogen, Proton Exchange Membrane, electrocatalysts.

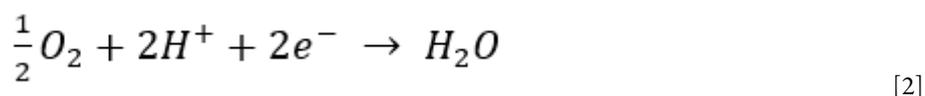
INTRODUCCIÓN

En la actualidad las celdas de combustible de hidrógeno/oxígeno son dispositivos ampliamente investigados para la generación de energía eléctrica en forma limpia y segura. Dentro de sus beneficios tenemos la generación de electricidad libre de contaminantes al medio ambiente, ya que solo genera como producto agua y calor, alta eficiencia de conversión de energía, disponibilidad mundial del combustible (hidrógeno) y la apertura de nuevos mercados para su utilización como ser vehículos eléctricos, dispositivos portátiles o aplicaciones estacionarias en edificios de multifamiliares o establecimientos altamente dependientes de la energía, como ser hospitales (Vielstich, 2010).

Sin embargo, todavía se necesitan desarrollar avances significativos en la constitución y durabilidad de estos dispositivos. El ensamble electrodo-membrana-electrodo (MEA) representa el núcleo de la celda de combustible y es donde ocurren las reacciones de conversión de la energía química en energía eléctrica. La conversión de energía exitosa depende de un delicado balance entre los electrocatalizadores, el ionómero y el correcto flujo de los gases reactivos y productos de reacción (Jiao, 2021; Dupuis, 2011). En este trabajo se desarrollan y testean ensambles electrodo-membrana-electrodo para evaluar su eficiencia en una celda de combustible unitaria de desarrollo propio en el laboratorio. Como componente anódico se utiliza un catalizador comercial de Pt/C E-TEK® y como contraparte catódica se utiliza un electrocatalizador de PtCo/C sintetizado en el laboratorio, el cual fue evaluado previamente en (Asteazarán, 2014).

DESARROLLO

Las reacciones de interés en la celda de combustible de H₂/O₂ son la oxidación del hidrógeno (en el compartimiento anódico) y la reducción del oxígeno (en el compartimiento catódico) según las ecuaciones 1 y 2.



El MEA consiste en los dos electrodos catalíticos intercalados con un ionómero conductor de protones, el cual funciona como separador de los electrodos y como electrolito sólido. Los electrodos están constituidos por dos capas: la capa catalítica (CL) compuesta por el catalizador y un polvo de carbón conductor, y la capa difusora de gases (GDL) que sirve tanto para controlar la transferencia de masa y como sistema de distribución eléctrico (Figura 1).

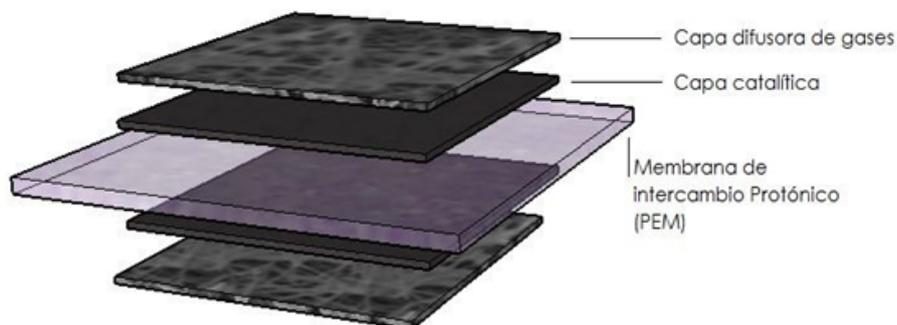


FIGURA 1
Partes de un ensamblaje electrodo-membrana-electrodo (MEA).

Membrana conductora de protones

Debido a sus prestaciones, la membrana de Nafion® es el ionómero conductor de protones más utilizado en aplicaciones de celdas de combustible de baja temperatura. El contenido de agua es un requisito para el transporte de los iones H^+ y como la membrana no es capaz de retener el agua a temperaturas mayores a los 80 °C aproximadamente, la celda de combustible debe operar a temperaturas menores para obtener un buen rendimiento (ke, 2021; Okonkwo, 2021; Vielstich, 2010; Joseph, 2016). Su estructura se muestra en la Figura 2.

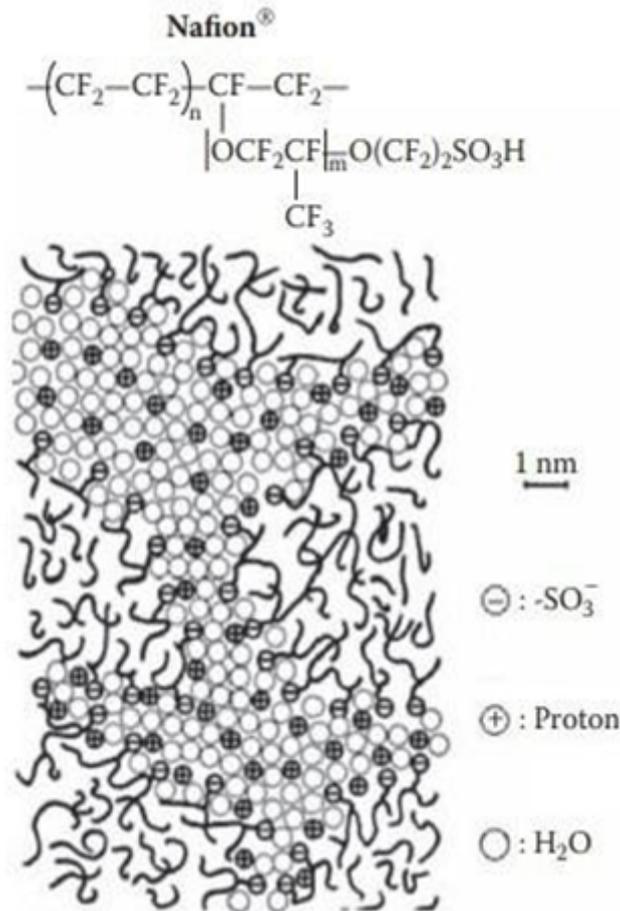


FIGURA 2

Representación esquemática de la estructura de la membrana de Nafion®.

Los MEAs desarrolladas en este trabajo utilizan membranas Nafion® N-115, con un espesor nominal es de 127 μm y un peso de 250 g/m^2 . A la membrana de Nafion® comercial es necesario realizarle un procedimiento de activación que consiste en sumergir la membrana en soluciones a 90 °C de H_2O_2 al 3 %, H_2SO_4 0,5 M y en agua milli-Q® por 1, 3 y 3 horas respectivamente. Este proceso asegura la eliminación de los componentes orgánicos de la membrana y su rehidratación para poder ser utilizada en la celda de combustible. (Napoli, 2014).

Capa catalítica

Las propiedades de la capa catalítica (CL) determinan en gran medida la velocidad de reacción y la potencia de salida de la celda (Xue, 2021; Gao, 2021; Tzelepis, 2021). En este trabajo se realizan dos tintas catalíticas, una para el ánodo (Pt/C E-TEK® comercial) y otra para el cátodo (PtCo/C sintetizado en el laboratorio). La caracterización física y electroquímica del catalizador de PtCo/C puede verse en (Asteazarán, 2014; Asteazarán, 2015). Cada tinta se prepara mediante la ultrasonificación de 0,1 g del polvo catalítico, 0,874 g de solución de Nafion® (5 % marca Aldrich) y 3 ml de isopropanol, por 1 h para garantizar su homogeneidad. Con la incorporación de un porcentaje de Nafion® en la capa catalítica se incrementan los poros disponibles para la transferencia de masa de los reactivos y productos y se maximizan los sitios electrocatalíticamente activos (Passalacqua, 2001).

Para la deposición de la tinta catalítica sobre la GDL se usa la técnica de deposición por spray. Con el auxilio de un aerógrafo profesional y un flujo constante de N_2 se dispersa la tinta catalítica sobre la capa difusora de gases hasta asegurar una carga catalítica de $1 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$ (Figura 3). Esta técnica pretende asegurar una distribución uniforme del catalizador sobre la GDL (Prapainainar, 2018; Marinoiu, 2018; Avcioglu, 2018; Prapainainar, 2017; Xing, 2013). Como capa difusora de gases se usa una capa difusora comercial, marca ELATR LT1400 de FuelCellsEtc con un espesor de $454 \text{ }\mu\text{m}$, seccionada en las medidas finales de los electrodos elaborados.



FIGURA 3

Etapas de deposición de la capa catalítica sobre la capa difusora de gases mediante la técnica de Spray.

Ensamble

Para el ensamble final de los MEAs se toman los electrodos tanto anódicos como catódicos con la carga catalítica deseada y una porción de Nafion® con las dimensiones adecuadas. A esta última se la dispone entre los electrodos anódico y catódico con las capas catalíticas enfrentadas asegurando la alineación entre ambas. Se coloca el ensamble en una prensa hidráulica precalentada a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, se aplica una presión de $70 \text{ kg}/\text{cm}^2$ durante 120 s. Se retira el ensamble de entre las cubiertas y se deja enfriar a temperatura ambiente en un lugar seco y limpio. A la serie de ensambles, cuyos resultados se exponen en este trabajo, se la denomina con el código $\text{MEA}_{1\text{mgPt}/\text{PtCo}}$ (Figura 4).



FIGURA 4

Etapas del proceso de armado de los ensambles electrodo-membrana-electrodo.

Técnicas de caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de los ensambles se realiza en el laboratorio. La Figura 5 muestra un esquema de componentes utilizados para las mediciones y sus interrelaciones.

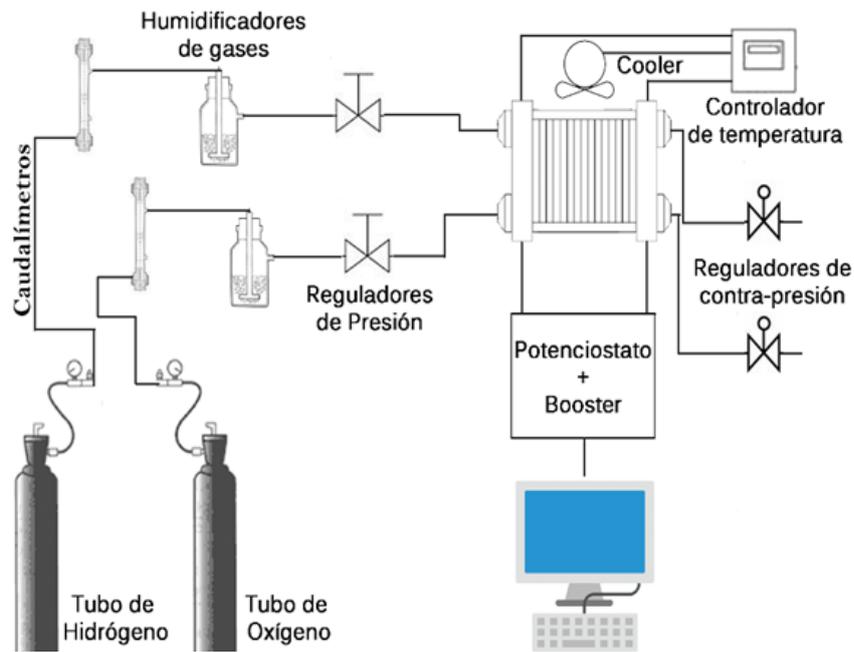


FIGURA 5
Esquema simplificado del sistema de evaluación de celdas de combustible.

Break-In de la celda de combustible

El proceso de *Break-In* debe ser realizado en cada oportunidad en que se va a evaluar el desempeño de un MEA por primera vez. Una de las consideraciones más importantes de los procedimientos de break-In es que debe ser reproducible y confiable y debe brindar a los diferentes componentes del MEA un estado inicial adecuado para las pruebas posteriores. Cabe destacar, que si el procedimiento de *break-In* es deficiente se puede sesgar los resultados de todas las pruebas posteriores. Las experiencias electroquímicas y los tiempos de ejecución de cada una de ellas se describen en el Cuadro 1. Las experiencias correspondientes al Break-In se realizan mediante el suministro de O₂ al cátodo e H₂ al ánodo. Ambos gases se suministraron con una presión regulada de 1 atm y 100 % de humidificación. Los caudales se regulan en 0,2 SLPM para el H₂ y 0,5 SLPM para el O₂ y la temperatura se mantiene constante a 25 °C.

Experiencia	Tiempo	Tiempo Acumulado
1 ciclo: Voltaje fijo: 0,60 V	60 min	1 h
3 ciclos: Voltaje fijo: 0,70 V Voltaje fijo: 0,50 V	20 min 20 min	3 h
1 ciclo: Corriente fija: 1,5 A	60 min	4 h

CUADRO 1
Secuencia para el *break-in* de celda de combustible

Voltamperometría cíclica (CV)

La técnica de voltamperometría cíclica consiste en la aplicación de una variación del potencial en el electrodo de trabajo según una función triangular. Los valores de potencial aplicados están referidos al de un electrodo polarizable (de valor de potencial constante en todo el experimento, electrodo de referencia) (Figura 6) (Breitkopf, 2015). Es necesario para completar el circuito que exista un contraelectrodo. Esta técnica es valiosa para estudiar el comportamiento del catalizador en diferentes regiones potenciales: la región de adsorción/oxidación de hidrógeno y la región de adsorción/formación de óxido. Los picos del voltamperograma son proporcionales a la concentración de los reactivos en solución y a la velocidad de reacción. En las experiencias de voltamperometría cíclica en celda se evalúa el comportamiento de cada electrodo (anódico o catódico) individualmente. El electrodo a evaluar, se setea como electrodo de trabajo en el potenciostato y se alimenta este compartimento con N_2 de alta pureza a 1 atm, 0,5 SLPM y humidificado al 100 %. El otro electrodo, es alimentado con H_2 de alta pureza con una humidificación del 100 %, 1 atm, 0,2 SLPM. La cantidad de ciclos y la ventana de potencial depende del objetivo de la experiencia. Para experiencias de medición del área electroquímicamente activa (ECSA) la ventana de potencial utilizada es de 0,0 V a 1,2 V y para experiencias de ciclado de limpieza del electrodo se utiliza una ventana de -0,2 V a 1,4 V.

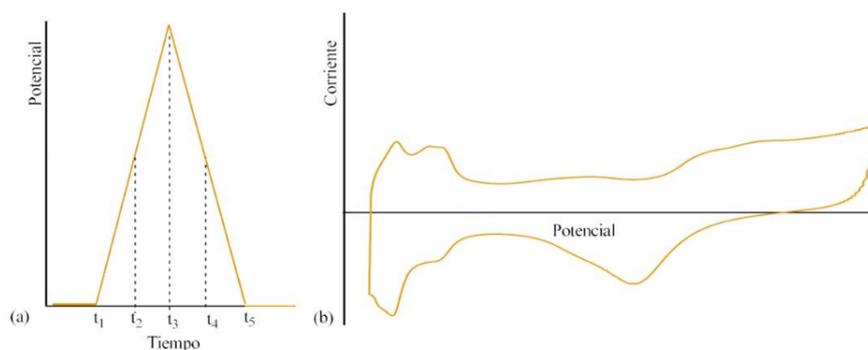


FIGURA 6

a) Barrido de potencial en función del tiempo. b) Curva de voltamperometría cíclica típica de Pt.

Área superficial electroquímicamente activa (ECSA)

Para determinar el área superficial electroquímicamente activa del catalizador se utiliza la técnica de voltamperometría cíclica, en donde el electrodo de trabajo es el catalizador cuya área se quiere medir. De esta manera, si se mide el área electroquímicamente activa del ánodo, éste debe ser alimentado con N_2 y el cátodo de la celda de combustible se alimenta con H_2 . Si se mide el ECSA del cátodo, la experiencia se debe realizar con el electrodo de trabajo en el cátodo y la alimentación de los gases invertidos. El procedimiento consiste en ciclar el electrodo en un rango de voltaje de interés de tal manera que las reacciones de transferencia de carga están limitadas por la adsorción/desorción de hidrógeno. Es decir, un potencial tal que los sitios del área activa pueden calcularse mediante un registro de la cantidad de carga requerida para la adsorción/desorción de una monocapa de H^+ .

La densidad de carga (Q en C/cm^2) debido a la adsorción de hidrógeno atómico puede ser determinada mediante la integración de la zona de hidrógeno de la CV. En este caso, para el cálculo se tiene en cuenta la cantidad de carga necesaria para reducir una monocapa de protones, que es $p_t = 210 \text{ mC/cm}^2_{Pt}$, y la carga catalítica de Pt en el electrodo ($[g_{Pt}/cm^2]$) considerando la Ecuación 3 (Vielstich, 2010).

$$ECSA \left[\frac{cm^2}{gPt} \right] = \frac{Q}{\rho_{Pt} L_{cat}}$$

[3]

Curva de polarización (PC)

Las curvas de corriente-potencial, curvas de polarización, muestran la relación entre el voltaje y la corriente de descarga de la celda. Debido a que la densidad de corriente de la celda es relativamente elevada (superior a 1 A/cm²), las experiencias se realizan in-situ, generalmente, en modo galvanostático. Esta curva representa la evolución del potencial respecto de la densidad de corriente y su forma se ve modificada principalmente por los sobrepotenciales propios de su funcionamiento. El potencial teórico de la celda es de 1,23 V, pero debido a los sobrepotenciales de activación (energía necesaria para que la reacción ocurra), concentración (debido a las restricciones de transferencia de masa) y las pérdidas óhmicas (resistencia al paso de los protones a través de la membrana), éste se ve drásticamente disminuido (Cespedes, 2016). Asociado a las curvas de polarización se suele tener las curvas de potencia, la cual se obtiene directamente de la primera, y relaciona la potencia entregada (I*V) por la celda en relación con la densidad de corriente drenada.

Las curvas de polarización se realizan mediante el suministro de oxígeno e hidrógeno de alta pureza al cátodo y al ánodo correspondientemente. Ambos gases se suministraron con una presión regulada de 1 atm y 100 % de humidificación. Los caudales se regulan en 0,2 SLPM para el H₂ y 0,5 SLPM para el O₂.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Microscopía Electrónica de Barrido

La Figura 7 muestra una imagen SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) de un corte transversal de la MEA I_{mgPt}/Pt/Co en estudio. Esta técnica de microscopía se utiliza para analizar la superficie de los materiales y ver sus características. En la imagen se puede observar que existe una correcta adición entre la capa catalítica y la membrana conductora de protones, algo necesario para que el rendimiento de la celda de combustible no se vea afectado. Esta correcta adición de las partes permite maximizar los sitios electrocatalíticamente activos en la celda de combustible.

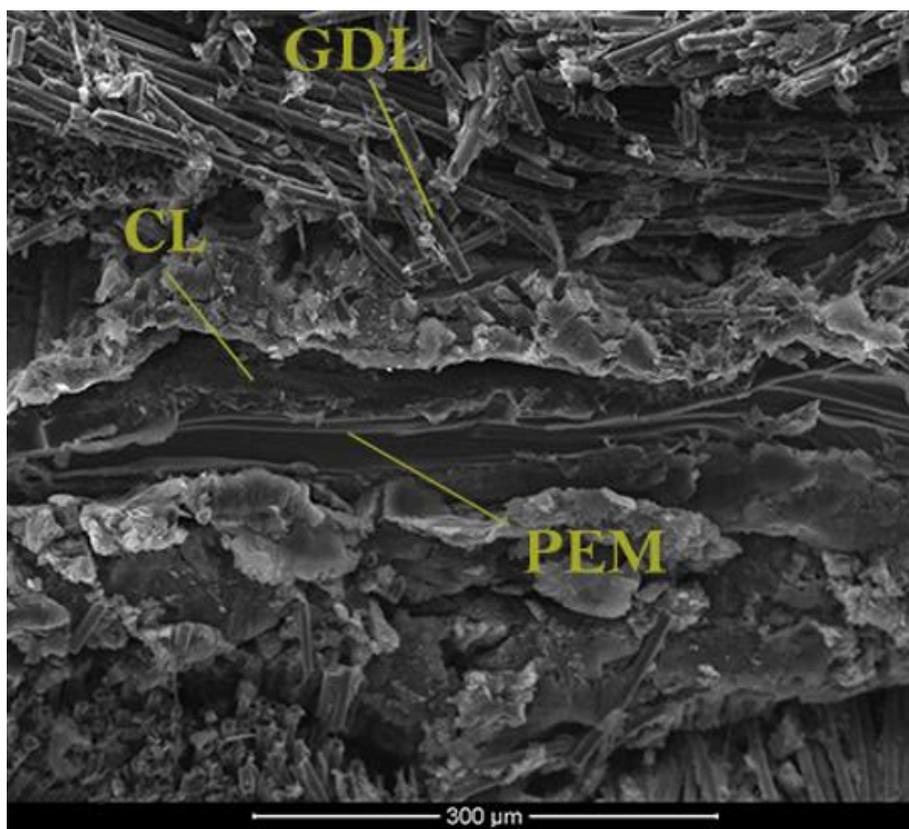


FIGURA 7
Imagen SEM de MEA_{1mgPt/PtCo}

Procedimiento de Break-In

En la Figura 8 se muestran dos experiencias de voltamperometría cíclica realizadas antes y después del procedimiento de Break-In. Como se puede observar, el perfil voltamperométrico mejora considerablemente luego del procedimiento de break-In descrito anteriormente. Esta mejora se atribuye principalmente al aumento de la humidificación de la membrana y, por ende, a un aumento en la conductividad de los protones (Cespedes, 2014).

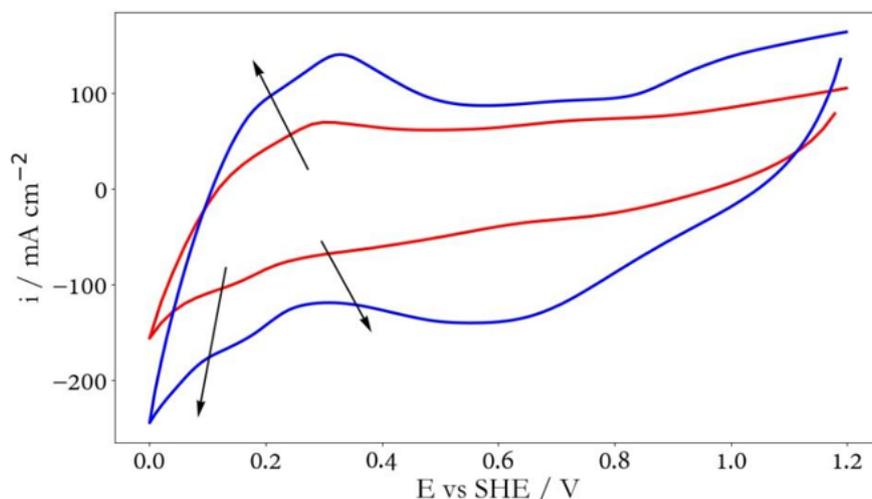


FIGURA 8

Efecto del procedimiento de Break-In sobre el perfil voltamperométrico del electrodo

(rojo) CV antes del procedimiento de Break-In; (azul) CV después del procedimiento de Break-

In. Voltamperometría cíclica realizada a 200 mV s^{-1} , MEA: MEA_{1mgPt/PtCo} de 5 cm^2 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ánodo: Hidrógeno, RH 100 %, 1 atm, 0,2 SLPM. Cátodo: Nitrógeno, RH 100 %, 1 atm, 0,5 SLPM.

Ciclado del ensamble

El ciclado de los electrodos entre los potenciales de $-0,2 \text{ V}$ y $1,4 \text{ V}$ permite limpiar la superficie del catalizador eliminando los contaminantes existentes. Este ciclado y la activación facilita la hidratación de una membrana, la creación de pasos de transferencia para que los reactivos alcancen una capa de catalizador y la eliminación de contaminantes permitiendo que las experiencias electroquímicas sean comparables entre sí (Park, 2020; Hodnik, 2012). En la Figura 9, se muestra el efecto del ciclado del electrodo y las condiciones de operación. Como puede observarse las curvas correspondientes a la zona de adsorción y desorción de H^+ (entre $0,0 \text{ V}$ y $0,3 \text{ V}$) mejoran considerablemente aumentando el ECSA del electrodo.

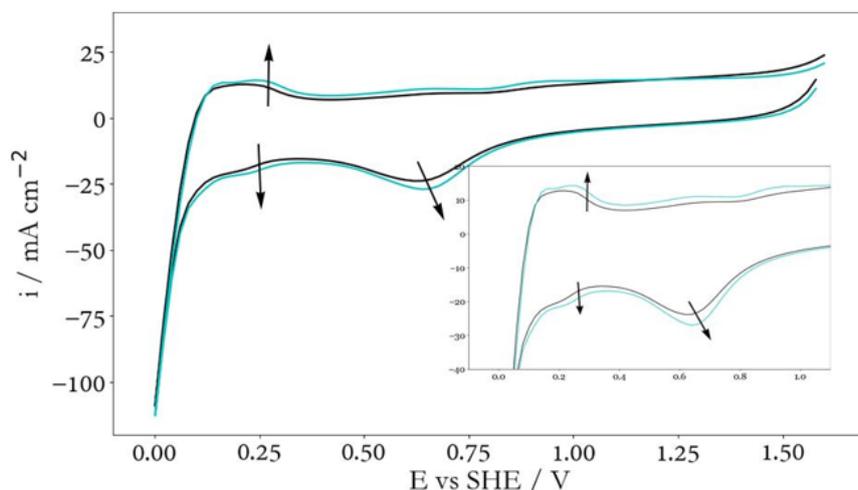


FIGURA 9

Efecto del ciclado de los electrodos en el perfil catalítico

(negro) Antes del ciclado; (celest) Después del ciclado. Voltamperometría cíclica realizada a 200 mV s^{-1} , MEA: MEA_{1mgPt/PtCo} de 5 cm^2 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Ánodo: Hidrógeno, RH 100 %, 1 atm, 0,2 SLPM. Cátodo: Nitrógeno, RH 100 %, 1 atm, 0,5 SLPM.

Área superficial electroquímicamente activa (ECSA)

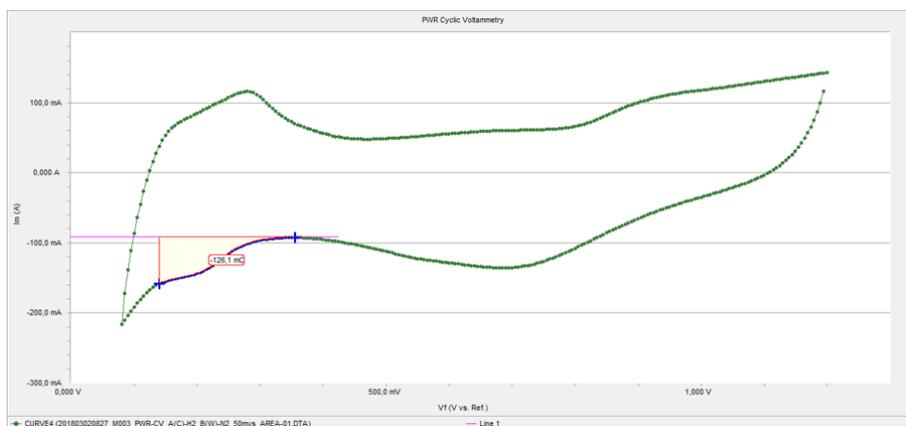


FIGURA 10

Voltamperometría cíclica a 50 mV/s para el cálculo del área electroquímicamente activa

MEA: MEA_{1mgPt/PtCo} de 5 cm^2 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Ánodo: Hidrógeno, RH 100 %, 1 atm. Cátodo: Nitrógeno, RH 100 %, 1 atm.

En la Figura 10 se muestra la medición del área electroquímicamente activa (ECSA) para el cátodo de uno de los ensambles testeados. Las áreas medidas dan $60,047 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ para el electrodo anódico y $53,256 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ para el electrodo catódico con un factor de utilización de 0,8578 y 0,75, respectivamente. El factor de utilización nos indica el porcentaje del catalizador que está expuesto, siendo potencialmente útil para las reacciones. Entre más alto el factor de utilización, más se aprovechan los materiales electrocatalíticos empleados en el desarrollo del ensamble y por ende se mejoran los costos asociados en la producción de las celdas de combustible. Los MEAs desarrollados en este trabajo presentan altos factores de utilización (mayores al 70 % en los electrocatalizadores multi-metales y arriba del 80 % en el catalizador de Pt), lo que indica que la composición de la tinta catalítica y la técnica de dispersión de esta sobre las GDL son apropiadas.

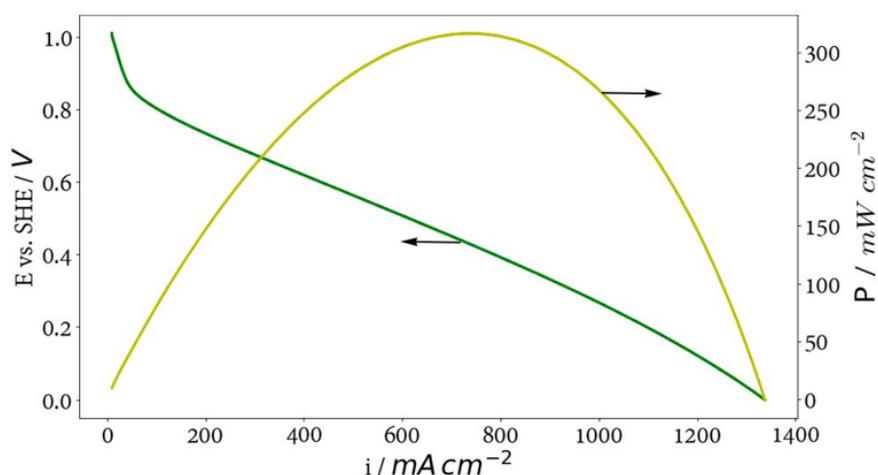


FIGURA 11
Curva de polarización y potencia

MEA MEA1_{mgPt}Pt/PtCo; (verde) Curva de polarización, (amarillo) Curva de potencia. Ánodo: Hidrógeno, RH 100 %, 1 atm, 0,2 SLPM. Cátodo: Oxígeno, RH 100 %, 1 atm, 0,5 SLPM.

El registro de las curvas de polarización y curvas de potencia se realizaron en el laboratorio a temperatura constante de 50 °C. La Figura 11 muestra una curva de polarización y curva de potencia obtenida. Se obtienen potencias máximas de 300 mW/cm² y corrientes superiores a los 1,2 A/cm². Se puede observar que la composición de la tinta catalítica, el dispersado y la técnica de ensamble son apropiados.

CONCLUSIONES

Las celdas de combustible son un medio alternativo y altamente promisorio para la generación de energía. Los materiales que componen el núcleo de la celda de combustible todavía son costosos, y aún son necesarios avances en las técnicas de ensamblado y disminución de la cantidad de material catalítico utilizado. En este trabajo se desarrollaron ensambles electrodo-membrana-electrodo de cinco capas con alta eficiencia en la conversión de energía y muy buen factor de utilización del catalizador comercial (Pt/C E-TEK®) y del sintetizado en el laboratorio (PtCo/C). Ambos catalizadores son adecuados para la celda de combustible de H₂/O₂ y las técnicas utilizadas para la deposición y ensamblado aseguran altas eficiencias para su uso en celdas de combustible.

AGRADECIMIENTOS

AMCL, investigadora principal de la CICPBA, GC y MA becarios postdoctorales del CONICET y ES becario doctoral de la CICPBA agradecen el financiamiento de la UTN-FRLP para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

Asteazaran M., Bengió S., Triaca W. E., Castro Luna A. M. (2014). Methanol tolerant electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Applied Electrochemistry*, 44(12), 1271-1278. <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0748-1>

- Asteazarán M., Cespedes G., Bengió S., Moreno M. S., Triaca W. E., & Castro Luna, A. M. (2015). Research on methanol-tolerant catalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Applied Electrochemistry*, 45(11), 1187-1193. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0845-9>
- Avcioglu G. S., Ficicilar B., Eroglu I. (2018). Effective factors improving catalyst layers of PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23) 10779–10797. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.055>
- Breitkopf C., Swider-Lyons K. (2015). *Handbook of Electrochemical Energy*. Springer. <https://doi.org/10.1201/b19061>
- Cespedes G., Asteazarán M., Castro Luna A.M. (2016). Effect of Water Content in the Gas Diffusion Layer of H₂/O₂ PEM Fuel Cell. *Journal of Materials Science and Engineering A*, 6(4), 213-221. <https://doi.org/10.17265/2161-6213/2016.7-8.004>
- Dupuis A.-C. (2011). Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: Materials and experimental techniques. *Progress in Materials Science*, 56(3) 289–327. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.11.001>
- Gao Y, Qu W, Zhu R. (2021). The impact of structural characteristics of the catalyst layer on fuel cell performance based on reconstruction method. *Journal of Power Sources*, 482. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228917>
- He Q., Suraweera N. S., Joy D. C., Keffer D. J. (2013). Structure of the Ionomer Film in Catalyst Layers of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(48) 25305–25316. <https://doi.org/10.1021/jp408653f>
- Hodnik N., Zorko M., Bele M., Hocevar S., Gaberšček M. (2012). Identical Location Scanning Electron Microscopy: A Case Study of Electrochemical Degradation of PtNi Nanoparticles Using a New Nondestructive Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(40) 21326–21333. <https://doi.org/10.1021/jp303831c>
- Jiao K, Xuan J, Du Q, Bao Z, Xie B, Wang B, Zhao Y, Fan L, Wang H, Hou Z, Huo S, Brandon NP, Yin Y, Guiver MD. (2021). Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells. *Nature*, 595. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03482-7>
- Joseph D., Büsselmann J., Harms C., Henkensmeier D., Larsen M. J., Dyck A., Jang J. H., Kim H.-J., Nam S. W. (2016). Porous Nafion membranes. *Journal of Membrane Science*, 520, 723–730. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.025>
- Ke Y, Yuan W, Zhou F, Guo W, Li J, Zhuang Z, Su X, Lu B, Zhao Y, Tang Y, Chen Y, Song J. (2021). A critical review on surface-pattern engineering of nafion membrane for fuel cell applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 145. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110860>
- Lopez-Haro M., Guétaz L., Printemps T., Morin A., Escribano S., Jouneau P.-H., Bayle-Guillemaud P., Chandezon F., Gebel G. (2014). Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes. *Nature Communications*, 5(1) 5229. <https://doi.org/10.1038/ncomms6229>
- Marinoiu A., Raceanu M., Carcadea E., Varlam M. (2018). Iodine-doped graphene – Catalyst layer in PEM fuel cells. *Applied Surface Science*, 456, 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.100>
- Napoli L., Franco J., Fasoli H., Sanguinetti A. (2014). Conductivity of Nafion 117 membrane used in polymer electrolyte fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(16) 8656–8660. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.066>
- Okonkwo PC, Belgacem IB, Emori W, Uzoma PC. (2021). Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review. *International journal of hydrogen energy*, 46. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.032>
- Park JY, Lim IS, Choi EJ, Lee YH, Kim MS. (2021). Comparative study of reverse flow activation and conventional activation with polymer electrolyte membrane fuel cell. *Renewable Energy*, 167, 162-171. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.11.069>
- Passalacqua E., Lufrano F., Squadrito G., Patti A., Giorgi L. (2001). Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance. *Electrochimica Acta*, 46(6) 799–805. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00679-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00679-4)

- Prapainainar P., Du Z., Kongkachuichay P., Holmes S. M., Prapainainar C. (2017). Mordenite/Nafion and analcime/Nafion composite membranes prepared by spray method for improved direct methanol fuel cell performance. *Applied Surface Science*, 421, 24–41. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.004>
- Prapainainar P., Maliwan S., Sarakham K., Du Z., Prapainainar C., Holmes S. M., Kongkachuichay P. (2018). Homogeneous polymer/filler composite membrane by spraying method for enhanced direct methanol fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(31), 14675-14690. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.173>
- Tzelepis S, Kavadias KA, Marnellos GE, Xydis G. (2021). A review study on proton exchange membrane fuel cell electrochemical performance focusing on anode and cathode catalyst layer modelling at macroscopic level. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 151. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111543>
- Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H. A., Yokokawa H. (2010). Handbook of Fuel Cells. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470974001>
- Wang D., Xin H. L., Yu Y., Wang H., Rus E., Muller D. a., Abruña H. D. (2010). Ptdecorated PdCo@Pd/C core-shell nanoparticles with enhanced stability and electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 132(50) 17664–17666. <https://doi.org/10.1021/ja107874u>
- Xue Q, Yang D, Wang J, Li B, Ming P, Zhang C. (2021). Enhanced mass transfer and proton conduction of cathode catalyst layer for proton exchange membrane fuel cell through filling polyhedral oligomeric silsesquioxane. *Journal of Power Sources*, 487. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229413>
- Xing D., He G., Hou Z., Ming P., Song S. (2013). Properties and morphology of Nafion/polytetrafluoroethylene composite membrane fabricated by a solution-spray process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(20), 8400–8408. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.084>