

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, STROJARSTVA I
BRODOGRADNJE**

DOKTORSKI STUDIJ STROJARSTVA

KVALIFIKACIJSKI DOKTORSKI ISPIT

**SUVREMENI TRENDovi U RAZVOJU
NAFION MEMBRANA I RAZNIH
BIOPOLIMERNIH ALTERNATIVA ZA
VODIKOVE GORIVNE ČLANKE**

Bruno Ševo

Split, rujna 2025.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Princip rada vodikovog gorivnog članka	3
3. Mehanizmi provođenja protona unutar membrane	4
4. Osnovna svojstva membrana za vodikove gorivne članke.....	5
4.1 Protonska provodljivost.....	5
4.2 Sposobnost upijanja vode i dimenzijska stabilnost	6
4.3 Sposobnost samoovlaživanja.....	6
4.4 Kapacitet izmjene iona i hidratacijski broj	7
4.5 Mehanička i oksidacijska stabilnost	7
4.6 Visoka toplinska stabilnost i temperatura staklastog prijelaza.....	8
4.7 Propusnost goriva	9
4.8 Elektronska izolacija	10
4.9 Kompatibilnost s Pt/C katalizatorom prilikom izrade MEA-a	10
5. Nafion membrana	11
5.1 Kompozitne membrane na bazi Nafiona s anorganskim dodacima	12
5.2 Kompozitne membrane na bazi Nafiona s metalno-organskim okvirima	16
5.3 Kompozitne membrane na bazi Nafiona s nanočesticama na bazi ugljika	18
6. Biopolimeri.....	23
6.1 Hitozan	23
6.1.1 Kemijske modifikacije hitozana	23
6.1.2 Umrežavanje.....	26
6.1.3 Dodavanje anorganskih punila	27
6.2 Celuloza.....	33
6.2.1 Mikro/Nanokristalna celuloza	34
6.2.2 Celulozna nanovlakna	38
6.2.3 Bakterijska celuloza	40
6.2.4 Celulozni acetat	41
6.3 Keratin	44
6.4 Kolagen	45
6.5 Gelan guma	46
6.6 Natrijev alginat.....	47
6.7 Škrob	49
7. Zaključak	56
Literatura	57
Popis kratica	71

Popis oznaka.....	73
Sažetak	75
Abstract	76

1. UVOD

Energija ima ključnu ulogu u funkcioniranju suvremenog društva jer omogućuje gospodarski rast, tehnološki napredak i pružanje osnovnih usluga. Međutim, sve veći rast svjetskog stanovništva, koji je 2025. godine procijenjen na oko 8.2 milijardi, i porast potražnje za energijom dodatno opterećuju postojeće energetske sustave. Tijekom više od jednog stoljeća, fosilna goriva bila su dominantan izvor energije, no njihova ograničena dostupnost i ozbiljne okolišne posljedice, uključujući globalno zatopljenje, porast razine mora i ekstremne vremenske pojave predstavljaju veliki izazov. Procjene čak pokazuju da bi rezerve fosilnih goriva mogle biti iscrpljene između 2084. i 2112. godine ako se nastavi trenutna razina potrošnje [1]. Osim problema iscrpljivosti, sagorijevanje fosilnih goriva uzrokuje emisiju velikih količina CO₂ i drugih stakleničkih plinova, čime se dodatno pogoršavaju klimatske promjene [2]. S obzirom na ove izazove, znanstvena zajednica i politički akteri sve više prepoznaju potrebu za prijelazom s energetske sustava temeljenih na fosilnim gorivima na obnovljive, čiste i održive izvore energije. U tom kontekstu, sve se više istražuju alternativna energetska rješenja koja uključuju obnovljive izvore poput sunčeve, vjetroelektrične, hidroenergije, geotermalne i bioenergije [3]. Posebno se ističe „vodik“ kao ekološki prihvatljivo gorivo koje se može proizvoditi korištenjem obnovljivih izvora energije te koristiti u tehnologijama poput gorivnih članaka za proizvodnju električne energije bez štetnih emisija [4]. Ovakav energetski zaokret ne samo da odgovara na izazove iscrpljivanja fosilnih goriva, već i omogućuje ublažavanje negativnih utjecaja na okoliš te osigurava održiviju energetsku budućnost.

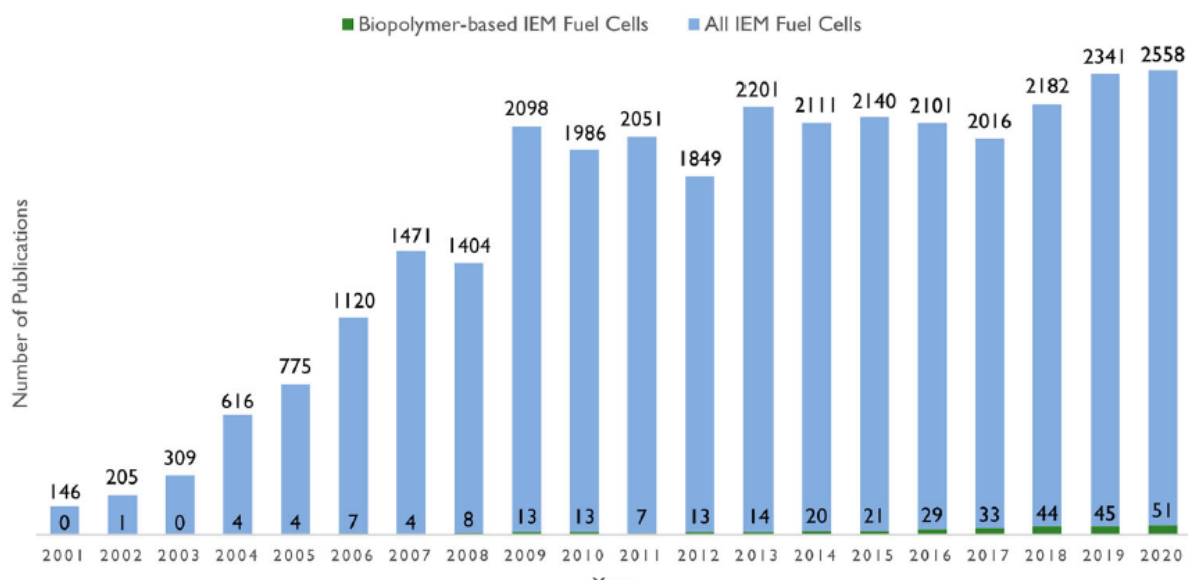
Gorivni članci su elektrokemijski uređaji koji pretvaraju kemijsku energiju u električnu pomoću redoks reakcija. Za razliku od klasičnih baterija, gorivni članci mogu raditi kontinuirano sve dok se osigurava dovod goriva, čime nalaze primjenu u širokom spektru, od prijenosnih uređaja do stacionarnih izvora energije, a sve više i u prometu. Automobilske kompanije poput Toyote, Honde i Hyundaia već su lansirale svoja električna vozila pogonjena gorivnim člancima na tržište [5]. No, interes se sve više preusmjerava s lakih vozila na primjene u teškom prometu poput kamiona, autobusa, lokomotiva i pomorskog prometa, gdje je moguće bolje iskoristiti visoku gravimetrijsku gustoću energije vodika [6]. Gorivni članci klasificiraju se prema radnoj temperaturi (niskotemperaturni, srednjetemperaturni i visokotemperaturni) ili vrsti elektrolita, a posebno se ističu gorivni članci s protonski provodljivom membranom (*engl. Proton exchange membrane fuel cells*, PEMFCs), koji su najčešće korišteni zbog svojih prednosti poput niske radne temperature (<80 °C), brze reakcije, male mase i visoke specifične gustoće snage [7].

Srce PEMFC-a je protonski provodljiva membrana (*engl. Proton exchange membrane*, PEM) koja predstavlja 30% materijalnog troška cijelog gorivnog članka [5]. Membrana obavlja tri ključne funkcije unutar gorivnog članka: (1) omogućuje transport protona od anode do katode, (2) tjera elektrone da putuju vanjskim strujnim krugom (tj. pruža visoki električni otpor) i (3) odvaja reaktante. Pravilno funkcioniranje membrane zahtijeva brojna svojstva materijala kao što su visoka protonska provodljivost, niska elektronska vodljivost, niska propusnost goriva te kemijska, toplinska i mehanička stabilnost [8].

Komercijalne membrane mogu zadovoljiti većinu gore navedenih zahtjeva kako bi služile kao učinkovite membrane za sustave gorivnih članaka [9]. Međutim, njihova visoka cijena ograničava širu primjenu. Primjerice, cijena za najzastupljeniju komercijalnu membranu, Nafion™, točnije Nafion™ 212 dimenzija 61 cm x 250 cm iznosi 2.135,00 € (<https://www.quintech.de/en/produkte/components/membranes-en/membranes-for-pem/nm212/>, pristupljeno 29. srpnja 2025). Osim visoke cijene, pooštavanje ekoloških propisa u mnogim zemljama (npr. Japanu i Njemačkoj) usmjerava istraživanja i razvoj prema proizvodnji

membrana od nezagađujućih materijala održivim tehnikama i procesima [10]. Ovaj trend potaknuo je znatan interes za traženjem biodegradabilnih materijala koji se ne temelje na naftnim derivatima [11].

U tom kontekst, u posljednjih par godina znatna pažnja je posvećena razvoju novih vrsta membrana na bazi biopolimera, budući da su biopolimeri vrlo jeftini, lako dostupni i posjeduju učinkovita intrinzična svojstva [12]. Posebno su istraživani celuloza (mikro/nanokristalna celuloza, celulozna nanovlakna, bakterijska celuloza i njeni derivati) te hitozan kao potencijalni materijali za membrane u gorivnim člancima. Slika 1.1 prikazuje kontinuirani i brzi rast broja znanstvenih publikacija o membranama za ionsku izmjenu u gorivnim člancima (*engl. Ion exchange membrane fuel cells*, IEMFCs) između 2001. i 2020. godine. Plavi stupci predstavljaju ukupan broj publikacija po godinama, dok su zeleni stupci dobiveni dodatnim pretraživanjem ključnih riječi 'celuloza', 'hitozan' ili 'biopolimer', što pokazuje broj radova o biopolimernim membranama za ionsku izmjenu (*engl. Ion exchange membrane*, IEM). Iz prikaza je jasno vidljivo da su sintetski polimerni IEM-ovi dominantno u fokusu istraživanja, dok su biopolimerni IEM-ovi znatno manje zastupljeni u znanstvenom istraživanju.

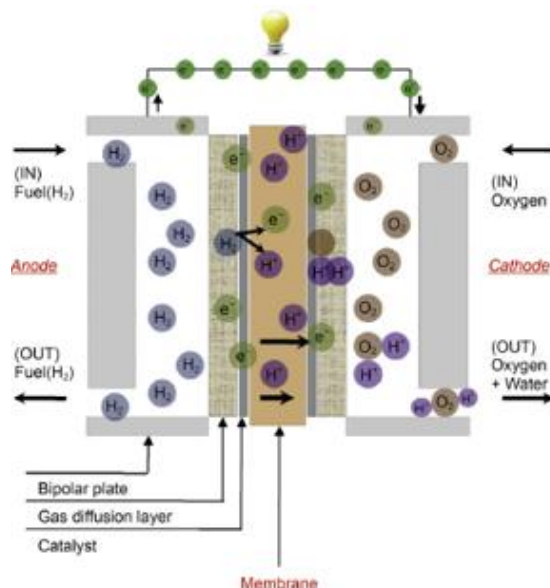


Slika 1.1 Broj znanstvenih publikacija koje se odnose na IEM na bazi sintetskih polimera u usporedbi s IEM na bazi biopolimera od 2001. do 2020. godine [13]

U nastavku se sustavno analiziraju najnovija dostignuća u razvoju Nafion membrana i biopolimernih alternativa za primjenu u vodikovim gorivim člancima. Razmatraju se ključna poboljšanja u strukturi i svojstvima Nafiona, kao i perspektivni biopolimerni materijali koji nude ekološki prihvatljivu i isplativu zamjenu. Poseban naglasak stavljen je na protonsku vodljivost i performanse unutar gorivnog članka kao i na izazove koji ostaju pri njihovoj komercijalnoj primjeni.

2. PRINCIP RADA VODIKOVOG GORIVNOG ČLANKA

PEMFC je uređaj koji pretvara kemijsku energiju u istosmjernu električnu struju putem elektrokemijskih reakcija [14]. Sastoji se od elektroda, anode i katode, između kojih se nalazi protonski provodljiva membrana, odnosno PEM. Anodna i katodna strana se sastoje od sljedećih komponenti: krajnja ploča (*engl. End plate*) s ulazima i izlazima za plinove, bipolarna ploča (*engl. Bipolar plate*) s kanalima za plinove, plinsko-difuzijski sloj (*engl. Gas diffusion layer, GDL*) za bolju distribuciju plinova i odvodnju vode te katalitički sloj (*engl. Catalyst layer, CL*) u kojem se događaju elektrokemijske reakcije [15], [16].

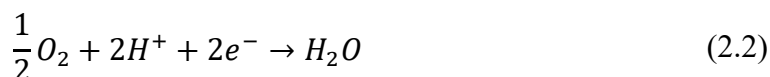


Slika 2.1 Shematski prikaz PEMFC-a [17]

Na anodi se dovodi gorivo, najčešće vodik (H_2) ili metanol (CH_3OH), koji prolazi kroz GDL prema CL anode, gdje dolazi do disocijacije dvaju protona i dvaju elektrona prema izrazu [18], [19]:



Elektroni prolaze kroz vanjski strujni krug i dolaze do katode, dok protoni prolaze kroz PEM do CL katode [19]. Tijekom reakcije na katodi, kisik (O_2) dolazi do CL katode kroz GDL, gdje se spaja s dva protonima i dvama elektronima, stvarajući vodu (H_2O) i toplinu [20].



Ukupna reakcija PEMFC-a može se izraziti kao:



3. MEHANIZMI PROVOĐENJA PROTONA UNUTAR MEMBRANE

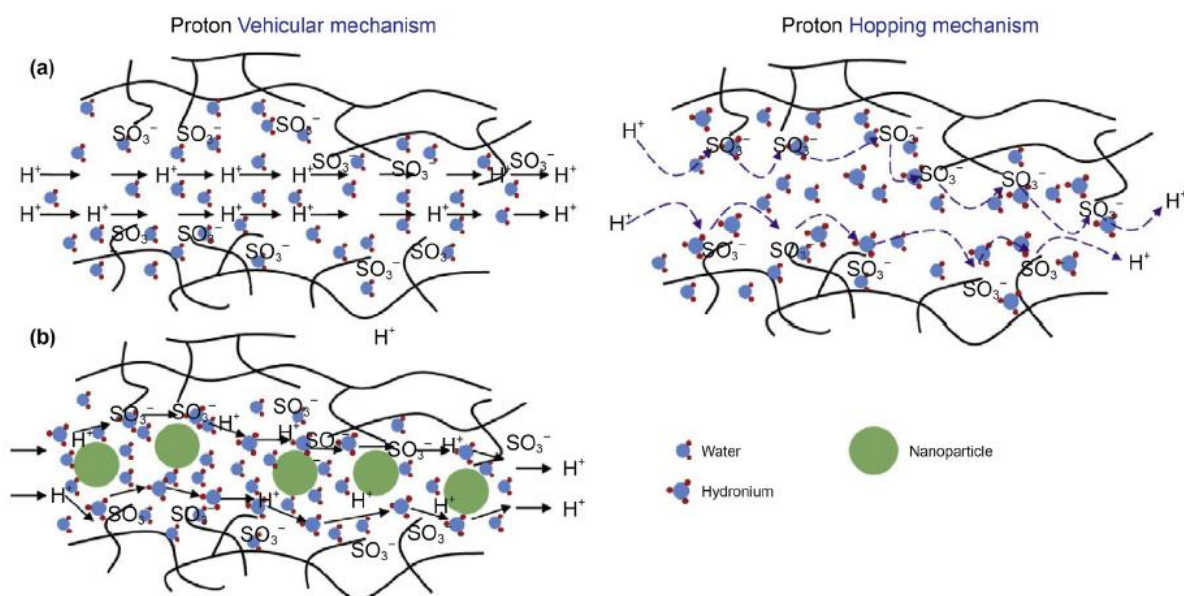
Za provodljivost protona unutar membrane prihvaćena su dva mehanizma: mehanizam vozila (*engl. Vehicular mechanism*) i Grotthuss-ov skokoviti mehanizam (*engl. Grotthuss hopping mechanism*) [21].

Mehanizam vozila odnosi se na prijenos protona kroz PEM pomoću molekula vode koje djeluju kao „vozila“. U ovom mehanizmu, protoni se vežu za molekule vode i formiraju hidratizirane ione poput H_3O^+ , H_5O_2^+ i H_9O_4^+ . Nakon nastanka hidratiziranih iona dolazi do pojave koncentracijskog gradijenta i difuzije kroz membranu iz područja više koncentracije (anoda) prema nižoj koncentraciji (katoda), pridonoseći provođenju protona [22]. Mehanizam vozila dominira posebno pri nepotpunim vodikovim vezama i niskoj relativnoj vlažnosti, kada vodikove veze počinju pucati i produljivati se [23].

Grotthuss-ov skokoviti mehanizam objašnjava provodljivost protona na način da se protoni prenose kroz mrežu molekula vode bez pomicanja samih molekula, već skakanjem protona s jedne molekule vode na drugu putem vodikovih veza [24]. U tom procesu, proton se veže za molekulu vode i stvara hidronijev ion (H_3O^+), koji zatim predaje proton susjednoj molekuli vode, stvarajući novi H_3O^+ , brzo prenoseći protone. Ovaj mehanizam karakterizira visoka pokretljivost protona i aktivacijska energija (0.1-0.4 eV), budući da razdvajanje vodikovih veza zahtijeva energetske gubitke od oko 0.11 eV [25].

Industrijski standard za membrane u gorivnim člancima je Nafion, pri čemu molekule vode i skupine sulfonske kiseline omogućuju provodljivosti od približno 10^{-2} - $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$. Aktivacijske energije obično se kreću između 0.1 i 0.5 eV zbog razina hidratacije, što vjerojatno proizlazi iz provodnog mehanizma sličnog Grotthuss-ovu [26].

Shema mehanizma vozila i Grotthuss-ovog skokovitog mehanizma prikazana je na slici 3.1. Mehanizam provodljivosti protona u hibridnim membranama ovisi o kemijskim svojstvima i površini sučelja između organskih i anorganskih faza [27].



Slika 3.1 Shema mehanizma vozila i Grotthuss-ovog skokovitog mehanizma u (a) polimernim membranama i (b) kompozitnim membranama od polimera i nanočestica [28]

4. OSNOVNA SVOJSTVA MEMBRANA ZA VODIKOVE GORIVNE ČLANKE

Kako bi membrana u vodikovom gorivnom članku učinkovito obavljala svoju funkciju, potrebno je da posjeduje niz ključnih svojstava. Uz osiguravanje prijenosa protona i sprječavanje miješanja reaktanata, membrana mora imati i visoku mehaničku, toplinsku te kemijsku stabilnost tijekom dugotrajnog rada. Ta svojstva u značajnoj mjeri određuju performanse, trajnost i ukupnu učinkovitost PEM gorivnog članka. U nastavku se stoga detaljno razmatraju osnovna svojstva membrana, čime se postavlja temelj za bolje razumijevanje kasnije analiziranih komercijalnih i alternativnih biopolimernih membrana.

4.1 Protonska provodljivost

Generirani protoni na anodi tijekom oksidacije goriva, trebaju se učinkovito prenijeti do katode kroz membranu kako bi se omogućio kontinuirani rad PEMFC-a. Dobra svojstva prijenosa protona u membrani mogu značajno smanjiti omske i transportne gubitke unutar gorivnog članka, čime se postižu izvanredni izlazni rezultati snage i struje u PEMFC-u. Obično PEM provodi protone kroz svoje provodne kanale, koji su izgrađeni od kiselih ili bazičnih funkcionalnih skupina ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ i $-\text{COOH}$) prisutnih unutar same membrane. Provodljivost protona u PEM-u može biti pod utjecajem različitih faktora, kao što su temperatura, relativna vlažnost (*engl. Relative humidity*, RH), sposobnost zadržavanja vode, veličina ionskih klastera u PEM-u, gustoća protonskih prijenosnih kanala (kiselih ili bazičnih funkcionalnih skupina), tortuoznost i kemijska interakcija između punila i polimera. Među tim faktorima, interakcija između polimera i punila ima značajan utjecaj, jer znatno smanjuje potrebnu aktivacijsku energiju za prijenos protona omogućujući brzo skakanje protona. Također, ovi protonski prijenosni kanali značajno poboljšavaju sposobnost zadržavanja vode, što sprječava dehidraciju PEM-a tijekom rada pri niskoj relativnoj vlažnosti.

Protonska provodljivost u PEM-u se uglavnom procjenjuje pomoću četverotočkaste impedancijske spektroskopije izmjenične struje (*engl. Four-point alternating-current impedance spectroscopy*) [29], [30]. Postoje dvije vrste mjerenja za određivanje protonske provodljivosti PEM-a: (1) unutar ravnine (*engl. In-plane*), određuje prijenos protona unutar ravnine membrane i (2) kroz ravninu (*engl. Through-plane*), određuje prijenos protona kroz debljinu membrane. Iako su mjerenja kroz ravninu bitnija za gorivne članke, mjerenja unutar ravnine su jednostavnija za provedbu, stoga se češće prijavljuju [31], [32].

Protonska provodljivost (σ , izražena u miliSiemens-ima po centimetru, mS cm^{-1}) može se odrediti pomoću sljedećeg izraza:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot A} \quad (4.1)$$

gdje je:

L udaljenost između elektroda u članku (fiksna, ali ovisna o korištenom članku za mjerenje provodljivosti) [cm]

R izmjereni otpor membrane [Ω]

A površina poprečnog presjeka membrane, ovisno o vrsti mjerenja [cm^2]

4.2 Sposobnost upijanja vode i dimenzijska stabilnost

Budući da je sposobnost upijanja vode (*engl. Water uptake, WU*) u gorivnim člancima neophodna za lakši prijenos protona s anode na katodu i za izbjegavanje problema naplavlivanja katode, sposobnost upijanje vode membrane utječe na performanse PEMFC-a. Općenito, WU u PEM-u ovisi o različitim parametrima, poput temperature gorivnog članka i RH, gustoće ionskih skupina, vrste punila te elastičnosti polimerne matrice. Detaljan i najčešći protokol za kvantifikaciju WU u PEM-ovima može se pronaći u literaturi [33], [34]. Vrijeme i temperatura primijenjeni za mjerenje sposobnosti upijanja vode mogu varirati ovisno o slučaju.

Najčešće korištene jednadžbe za izračun WU-a i omjera bubrenja (*engl. Swelling ratio, SR*) gorivnih članaka su sljedeće:

$$WU (\%) = \frac{M_{wet} - M_{dry}}{M_{dry}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

gdje je:

M_{wet} težina mokrog PEM-a

M_{dry} težina suhog PEM-a

$$SR (\%) = \frac{L_{wet} \cdot T_{wet} - L_{dry} \cdot T_{dry}}{L_{dry} \cdot T_{dry}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

gdje je:

L_{wet} duljina mokrog PEM-a

T_{wet} debljina mokrog PEM-a

L_{dry} duljina suhog PEM-a

T_{dry} debljina suhog PEM-a

4.3 Sposobnost samoovlaživanja

Sadržaj vode u membrani mora se održavati tijekom cijelog rada PEMFC-a i ne smije se uklanjati, čak ni pri visokim temperaturama ili niskoj relativnoj vlažnosti. Međutim, molekule vode u PEM-u često se uklanjaju pri visokim temperaturama ili niskoj relativnoj vlažnosti, što dovodi do dehidracije PEM-a i smanjenih performansi gorivnog članka. Ugradnja hidrofilnih domena putem anorganskih materijala (heteropolikiselina, Fe_3O_4 , SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 i TiO_2) u matricu PEM-a poboljšava sposobnost vezanja vode unutar membrane [35], [36], [37]. Molekule vode lako se vežu za hidrofilne domene anorganskih materijala putem vodikovih veza, čime se voda može učinkovito zadržati unutar PEM-a čak i pri visokim temperaturama ili niskoj relativnoj vlažnosti. Međutim, ugradnja higroskopskih anorganskih punila može smanjiti gustoću $-SO_3H$ skupina po jedinici volumena matrice PEM-a, što može dovesti do smanjenja protonske provodljivosti u potpuno hidratiziranim uvjetima.

4.4 Kapacitet izmjene iona i hidratacijski broj

Kapacitet izmjene iona (*engl. Ion-exchange capacity*, IEC) u PEM-ovima, koji pokazuje količinu ionizabilnih skupina u PEM-u, obično je dobro povezan s protonskom provodljivošću [38]. Mjerenja IEC-a obično se provode metodom kiselo-bazne titracije (*engl. Acid-base titration method*). Detaljni protokoli za određivanje IEC-a mogu se pronaći u literaturi, a sljedeća jednadžba najčešće se koristi za izračun IEC-a kod PEM-ova [39], [40]:

$$\text{IEC (meq g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{volumen konzumiranog NaOH} \cdot \text{koncentracija NaOH}}{\text{težina suhog uzorka}} \quad (4.4)$$

Hidratacijski broj (λ) može se definirati kao broj vezanih molekula vode po jedinici volumena $\text{-SO}_3\text{H}$ skupina u PEM-u [41], [42]. On predstavlja omjer WU-a i IEC-a. Izračun hidratacijskog broja također pruža informacije o sposobnosti PEM-a da zadrži vezanu vodu. Općenito, hidratacijski broj PEM-a može se izračunati pomoću sljedeće jednadžbe, pri čemu 18.01 predstavlja molekularnu masu vode [43].

$$\lambda = \left[\frac{\text{WU}}{18.01} \right] \cdot \left[\frac{10}{\text{IEC}} \right] \quad (4.5)$$

4.5 Mehanička i oksidacijska stabilnost

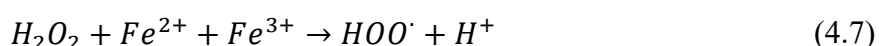
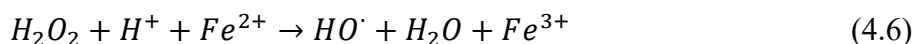
Membrana koja se koristi u gorivnim člancima uvijek se postavlja između bipolarnih ploča, gdje je izložena velikim mehaničkim naprezanjima. To dovodi do cikličkog bubrenja i skupljanja PEM-a, što uzrokuje raslojavanje PEM-a od GDL-ova. Mehaničko naprezanje također može pogoršati unutarnje nedostatke, tj. one nastale tijekom pripreme PEM-a ili tijekom sklapanja membransko elektrodnog sklopa (*engl. Membrane electrode assembly*, MEA). Svi ti čimbenici zajedno dovode do stvaranja pukotina, perforacija i kidanja u PEM-u, što na kraju uzrokuje kvar gorivnog članka. Stoga su mehanički čvrsti PEM-ovi s visokom fleksibilnošću i niskom krutošću najpoželjniji za dugotrajan rad PEMFC-a [44], [45]. Mehanički integritet PEM-a ovisi o različitim čimbenicima, poput debljine PEM-a, vrste i masenog udjela punila, elektrostatičkih interakcija između polimera i punila, vrste polimerne okosnice u PEM-u te stupnja sulfonacije PEM-a [46]. Na primjer, jaka vodikova veza između C-F skupina (iz PTFE okosnice) i $\text{-SO}_3\text{H}$ skupina (iz bočnih lanaca) u Nafionu dovodi do zbijenog pakiranja lanaca, čime se povećava mehanička čvrstoća Nafion membrane.

Dinamički mehanički analizatori (*engl. Dynamic mechanical analyzers*, DMAs) i univerzalni ispitni strojevi (*engl. Universal test machines*, UTMs) široko su korišteni za kvantificiranje mehaničkog integriteta PEM-ova [47], [48]. DMA može mjeriti modul pohrane, modul gubitka i faktor prigušenja ($\tan \delta$) PEM-ova, dok UTM pomaže u određivanju vlačne čvrstoće, izduženja pri lomu i Young-ovog modula PEM-a.

Cijela aktivna površina PEM-a uvijek je izložena međuproduktima (H_2O_2) i slobodnim radikalima ($\text{HO}^\cdot$ i $\text{HOO}^\cdot$) koji nastaju tijekom spore dvoelektronske redukcije O_2 na katodi [49], [50]. Ovi radikali napadaju funkcionalne skupine u PEM-u (-COOH , $\text{-SO}_3\text{H}$ i R-O-R su posebno osjetljive na radikale) i raskidaju polimerne lance, što rezultira stanjivanjem mase polimera i stvaranjem lokalnih nedostataka u PEM-u. Osim toga, napad radikala dodatno pogoršava nedostatke uzrokovane mehaničkim naprezanjem. Svi ti štetni čimbenici zajedno

povećavaju propusnost goriva kroz PEM, čime smanjuju performanse i trajnost gorivnog članka.

Kemijska degradacija PEM-a u gorivnom članku može se dodatno pogoršati zbog čimbenika poput temperature i relativne vlažnosti, tlaka, vanjskog opterećenja i koncentracije goriva. Zbog toga je procjena oksidacijske stabilnosti PEM-a ključna pri radu PEMFC-a. Fenton-ov test (*engl. Fenton's test*) se često koristi za kvantificiranje izvanstanične (*engl. ex situ*) trajnosti PEM-a, pri čemu se mjeri promjena mase PEM-a nakon izlaganja Fenton-ovom reagensu (3% FeSO₄ u 5% H₂O₂) na 80 °C. Tijekom ispitivanja, Fenton-ova otopina kontinuirano generira radikale prema sljedećim reakcijama [50]:



Općenito, Nafion i njegovi kompoziti pokazuju izvrsnu oksidacijsku stabilnost, što omogućuje dugotrajan rad gorivnog članka uz održivu izlaznu snagu. To se može pripisati njegovoj PTFE okosnici.

4.6 Visoka toplinska stabilnost i temperatura staklastog prijelaza

Općenito, rad PEMFC-a pri visokim temperaturama (iznad 100 °C) značajno poboljšava njihove performanse povećanjem kinetičkih reakcija na elektrodama, smanjenjem potrebe za velikim količinama plemenitih metalnih katalizatora, kao i povećanjem brzine difuzije goriva i tolerancije na nečistoće u gorivu [51], [52], [53]. Također, rad PEMFC-a u rasponu od 100 do 150 °C poželjan je s aspekta upravljanja toplinom i vodom jer ne zahtijeva ovlaživanje, elektro-osmotski prijenos, reformer metanola ili jedinice za desorpciju vodika [52].

Stoga bi PEM trebao imati visoku toplinsku stabilnost i višu temperaturu staklastog prijelaza (*engl. Glass transition temperature, T_g*) od radne temperature PEMFC-a. Tijekom termogravimetrijske analize (*engl. Thermogravimetric analysis, TGA*), Nafion je pokazao tri faze toplinske degradacije: (1) 280-400 °C, što se može pripisati razgradnji -SO₃H grupa, (2) 400-470 °C, što može odgovarati razgradnji bočnih lanaca, te (3) 470-560 °C, što se može povezati s degradacijom PTFE okosnice [54], [55]. Istovremeno su plinovi poput SO₂, H₂O i CO₂ nastajali u rasponu od 25-355 °C, dok su plinovi poput COF₂, SiF₄ i HF nastajali pri višim temperaturama. S obzirom na radni raspon PEMFC-a (10-150 °C), primarno je potrebno uzeti u obzir nastanak H₂O i CO₂ plinova. Osim toga, temperatura staklastog prijelaza (T_g) Nafiona može se uočiti u tri područja tijekom prvog skeniranja u diferencijalnoj skenirajućoj kalorimetriji (*engl. Differential scanning calorimetry, DSC*): (1) 123 °C, što se pripisuje faznom prijelazu ionskih klastera, (2) 183 °C, što je povezano s taljenjem hidrofobnog segmenta, te (3) 213 °C, što odgovara pucanju ionskih klastera [56]. Nakon što dođe do pucanja ionskih klastera Nafiona, izvorna klasterska morfologija više se ne može održati, zbog čega krivulje drugog DSC skeniranja Nafiona obično poprimaju ravni oblik.

4.7 Propusnost goriva

Propusnost goriva kroz membranu smatra se glavnim nedostatkom koji smanjuje ukupnu učinkovitost gorivnih članaka smanjujući efikasnost goriva, ometajući elektrokemijsku reakciju na sučelju elektrode i membrane, smanjujući prijenos protona i ubrzavajući stvaranje $\text{HO}^\cdot$ i $\text{HOO}^\cdot$ radikala [57], [58], [59]. Propusnost goriva se uglavnom događa zbog nastanka mikrootvora, pukotina i raspuklina u membrani, što je posljedica kemijske, mehaničke ili toplinske degradacije PEM-a [60]. Niska propusnost goriva kroz PEM iznimno je važna za postizanje smanjene potrošnje goriva, poboljšane gustoće snage i dugotrajnosti gorivnog članka. Nekoliko strategija često se koristi za smanjenje propusnosti goriva, uključujući ugradnju 2D listova u PEM, izradu debljeg PEM-a, miješanje hidrofobnih materijala s PEM-om i rad gorivnog članka pri niskoj gustoći struje [61], [62], [63]. S druge strane, upotreba punila na bazi Pt ili Pt–Ru u PEM-u može pomoći u oksidaciji H_2 ili metanola unutar PEM-a tijekom prolaska, čime se sprječava propusnost goriva. Međutim, navedene strategije mogu uzrokovati nekoliko ograničenja, uključujući smanjenje protonске vodljivosti te povećanje aktivacijskih i omskih gubitaka, što ponovno smanjuje gustoću snage gorivnih članaka. Prema literaturi, većina istraživača kvantificirala je propusnost goriva kroz PEM metodom linearne voltametrije (*engl. Linear sweep voltammetry*, LSV) koristeći potencijostat/galvanostat, a detaljni protokoli za kvantificiranje propusnosti goriva kroz PEM mogu se pronaći u literaturi [64], [65]. Jedan od načina izračuna propusnosti goriva kroz PEM je određivanje granične gustoće struje povezane s plato-regijom. Tok propusnosti goriva može se procijeniti sljedećom jednačinom [66]:

$$J_{flux} = \frac{i_{lim}}{nF} \quad (4.8)$$

gdje je:

- i_{lim} granična struja dobivena iz LSV-a
- n broj elektrona uključenih u reakciju
- F Faraday-eva konstanta

4.8 Elektronska izolacija

Električna vodljivost PEM-a može se izmjeriti elektrometrom spojenim s četiri Pt sonde. Sljedeća jednadžba često se koristi za izračun električne vodljivosti ($\sigma_{(E)}$, $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) PEM-a [67].

$$\sigma_{(E)} = \frac{G \cdot l}{A} \quad (4.9)$$

gdje je:

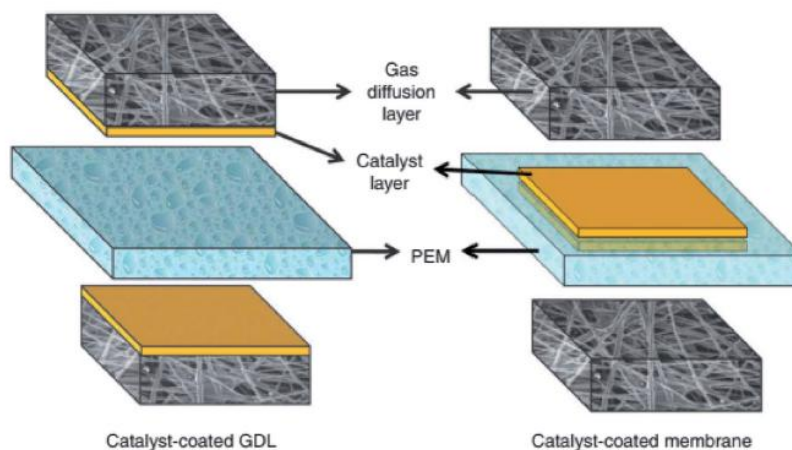
G vodljivost PEM-a [Siemens]

l debljina PEM-a [cm]

A aktivna površina PEM-a [cm^2]

4.9 Kompatibilnost s Pt/C katalizatorom prilikom izrade MEA-a

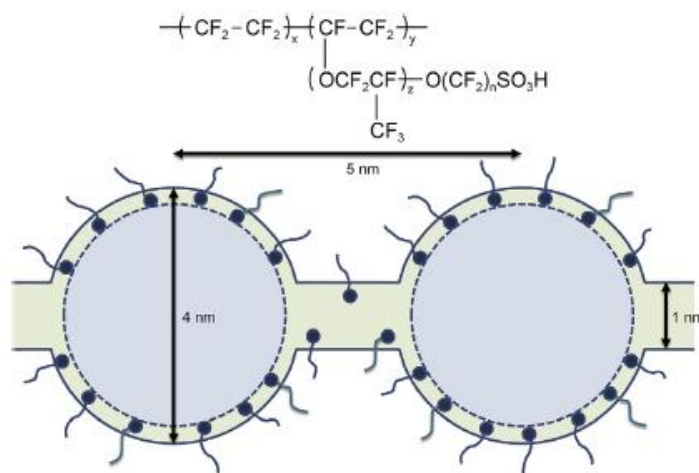
Još jedan važan zahtjev za postizanje visoke učinkovitosti i dugotrajnosti gorivnog članka je kompatibilnost PEM-a s Pt/C katalizatorom. Postoje tri glavne vrste izrade MEA-a koje su najčešće preferirane za gorivne članke prema većini istraživača [68], [69] [70]: (1) membrana premazana katalizatorom (*engl. Catalyst-coated membrane, CCM*), (2) plinsko-propusni sloj premazan katalizatorom (*engl. Catalyst-coated gas diffusion layer, CCG*) i (3) supstrat premazan katalizatorom (*engl. Catalyst-coated substrate, CCS*). Za izradu CCM-a, Pt/C suspenzija (Pt/C + deionizirana voda + Nafion smola + izopropilni alkohol) nanosi se izravno na PEM metodom zračnog raspršivanja ili metodom četkanja. U slučaju CCG-a, Pt/C suspenzija se nanosi na sloj GDL-a metodom zračnog raspršivanja, četkanja ili tiskanja. Zatim se Pt/C premazani GDL postavlja na obje strane PEM-a. Kod CCS-a, Pt/C suspenzija se najprije nanosi na dva supstrata, koji se zatim spajaju na obje strane PEM-a. Nakon što se Pt/C veže na PEM, supstrat se izravno odvaja od PEM-a pomoću pincete. Jedna od jednostavnih strategija za poboljšanje kompatibilnosti PEM-a s Pt/C katalizatorom je izrada PEM-a s hrapavom površinom, što povećava prijanjanje katalizatora na PEM i smanjuje ukupni otpor MEA sklopa.



Slika 4.1 Shematski prikaz izrade CCM-a i CCG-a [70]

5. NAFION MEMBRANA

Nafion je nasumični kopolimer koji se sastoji od perfluoroeternih bočnih lanaca završenih sulfonskim kiselinskim skupinama, koje su nasumično raspoređene duž polukristalne polimerne okosnice (perfluoroetilen) [71]. Transport iona kroz takve polimere opisuje se modelom klaster-mreže. Zbog različitih hidrofilnih dijelova okosnice i funkcionalnih skupina Nafiona, ovaj polimer pokazuje fazno odvojenu strukturu, sastavljenu od hidrofobnih domena i povezanih hidrofilnih domena (klastera) [72]. Kada je Nafion izložen hidratiziranim uvjetima, hidrofilne skupine (sulfonska kiselina) se grupiraju i stvaraju kontinuirane putanje koje omogućuju odgovarajuću ionsku provodljivost. Morfologija Nafion membrane značajno utječe na njezina svojstva. U Nafion membrani, klusterski kanal ili klusterska mreža predstavljaju prvi pristup njezinoj strukturi. Takva struktura sastoji se od 4 nm sulfoniziranih ionskih klastera povezanih uskim vodenim kanalima promjera oko 1 nm, koji su raspršeni unutar hidrofobne okosnice [73], što je shematski prikazano na slici 5.1.



Slika 5.1 Kemijska struktura Nafiona i model klaster-mreže [74]

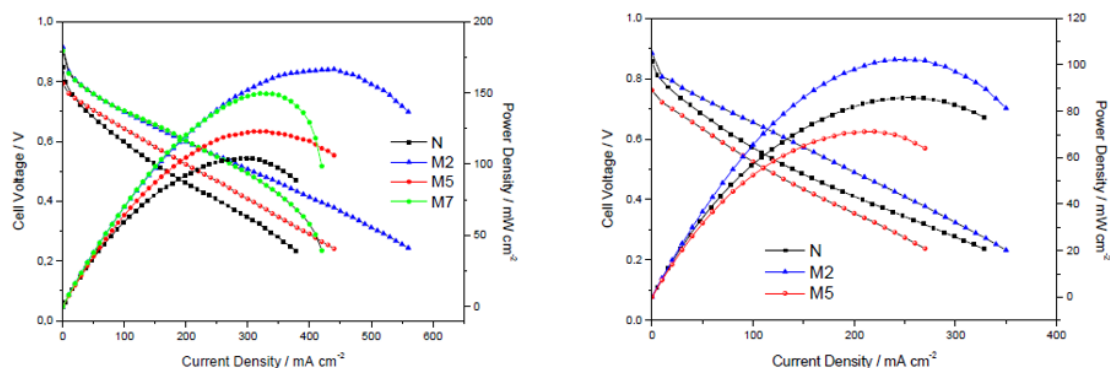
Visoko hidrofilne sulfonske kiselinske skupine Nafiona mogu privlačiti vodu pod uobičajenim uvjetima rada gorivnog članka i agregirati se u ionske klastere kroz koje se transportiraju voda i protoni. Ova kisela regija Nafiona odgovorna je za njegovu ionsku provodljivost. Poli(tetrafluoroetilen) (*engl. Polytetrafluoroethylene*, PTFE), koji čini okosnicu Nafiona, nije električno vodljiv, ali je stabilan i kemijski inertan u teškim uvjetima rada gorivnog članka, uključujući reducirajuće i oksidirajuće uvjete [75]. Vodljivost i propusnost Nafiona prvenstveno su kontrolirani količinom vode unutar membrane. Apsorpcija vode u ovom polimeru može doseći do 20% masenog udjela kada je uronjen u vodu. Prisutnost vode u Nafionu omogućuje fazno odvojenu strukturu, u kojoj se hidrofobna faza (fluoroetilenska okosnica) i hidrofilna faza (voda i ionska sulfonilna skupina koja formira hidrofilne klasterne povezane cilindričnim ili lamelarnim kanalima) međusobno razdvajaju. U prisutnosti vode, bočni lanci Nafiona formiraju amorfnu ljusku oko vodenih klastera. Mnogi čimbenici mogu utjecati na veličinu, oblik i raspodjelu klastera unutar polimera, uključujući temperaturu, prisutnost različitih otapala ili aditiva te stupanj hidratacije [76]. U hidratiziranom Nafionu, prijenos protona odvija se kroz dostupne međusobno povezane vodene kanale (ionsko-vodeni klasteri) mehanizmom skakanja protona (Grotthuss-ov mehanizam) i transportnim mehanizmom matrice (mehanizam vozila) koji su detaljnije objašnjeni u poglavlju 3.

Unatoč činjenici da se Nafion industrijski koristi za primjenu u gorivnim člancima, njegovi glavni nedostaci ostaju visoki troškovi proizvodnje, upravljanje vodom pri radu na visokim temperaturama, niska vodljivost pri niskoj vlažnosti i visokim temperaturama te slaba otpornost na nečistoće goriva, poput CO i S. Na visokim temperaturama vodljivost protona u Nafionu značajno se smanjuje zbog isparavanja vode i posljedičnog ograničenja mobilnosti protona. Iz tih razloga, razvoj novih PEM membrana s većom stabilnošću i vodljivošću za primjenu u bezvodnim uvjetima je vrlo poželjan [75]. U nastavku se spominju različite strategije za postizanje visokih performansi Nafiona u primjeni gorivnih članaka. Evaluiraju se različiti pristupi poboljšanju svojstava i performansi čistog Nafiona te njegovih različitih oblika.

5.1 Kompozitne membrane na bazi Nafiona s anorganskim dodacima

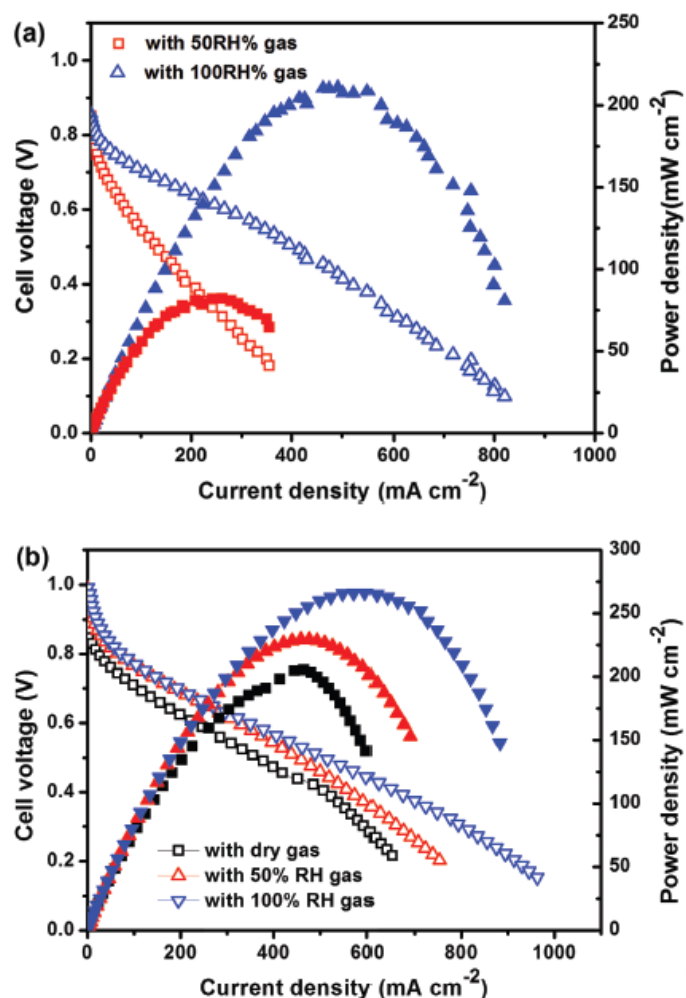
Prema nekoliko studija, strategija za prevladavanje gore navedenih ograničenja je modificiranje polimerne matrice s anorganskim dodacima, koji mogu poboljšati performanse pri niskoj relativnoj vlažnosti i visokim temperaturama PEMFC-a [77], [78]. Ovi dodaci mogu biti nanočestice metalnih oksida poput SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 ili funkcionalnih anorganskih materijala, poput sulfatnih metalnih oksida. Prisutnost kiselih higroskopskih dodataka osigurava bolju hidrataciju i protonsku vodljivost membrana te smanjuje propusnost goriva tijekom rada gorivnog članka [79].

Mazzapioda i sur. [80] izradili su Nafion kompozitne membrane s različitim udjelima (2%, 5% i 7% masenog udjela) mezoporoznog sulfatnog titanijevog oksida ($\text{TiO}_2\text{-SO}_4$) metodom lijevanja iz otopine te su ih testirali u jediničnim PEM gorivnim člancima pri niskim razinama relativne vlažnosti. Fizičko-kemijske analize pokazale su da dodatak anorganskog punila značajno utječe na ionsku izmjenu i hidrataciju membrane. Testirane su performanse gorivnih članaka s različitim membranama pri niskoj relativnoj vlažnosti (31% RH) i temperaturama od 80 °C do 110 °C. Kompozitne membrane pokazale su bolje performanse u odnosu na čisti Nafion, prvenstveno zbog smanjenih omskih gubitaka. Međutim, uzorak M7 s najvišom koncentracijom punila imao je lošije performanse što ukazuje da postoji kritična koncentracija punila, iznad koje dolazi do pogoršanja performansi zbog narušavanja strukturalne i funkcionalne ravnoteže membrane. Pri 110 °C, ukupne performanse su opale, ali je uzorak M2 zadržao najbolje rezultate dok je uzorak M5 pokazao značajne gubitke u aktivacijskoj regiji, uključujući nizak napon pri otvorenom krugu. Najbolje rezultate postigla je membrana s najnižom koncentracijom punila (2% masenog udjela), što upućuje na kritičnu ulogu ravnomjerne raspodjele $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ u polimernoj matrici.



Slika 5.2 Performanse gorivnih članaka s čistim Nafionom i kompozitnim membranama s različitim udjelima $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ pri 31% RH i $T = 80\text{ °C}$ (slika lijevo) ili pri $T = 110\text{ °C}$ (slika desno) [80]

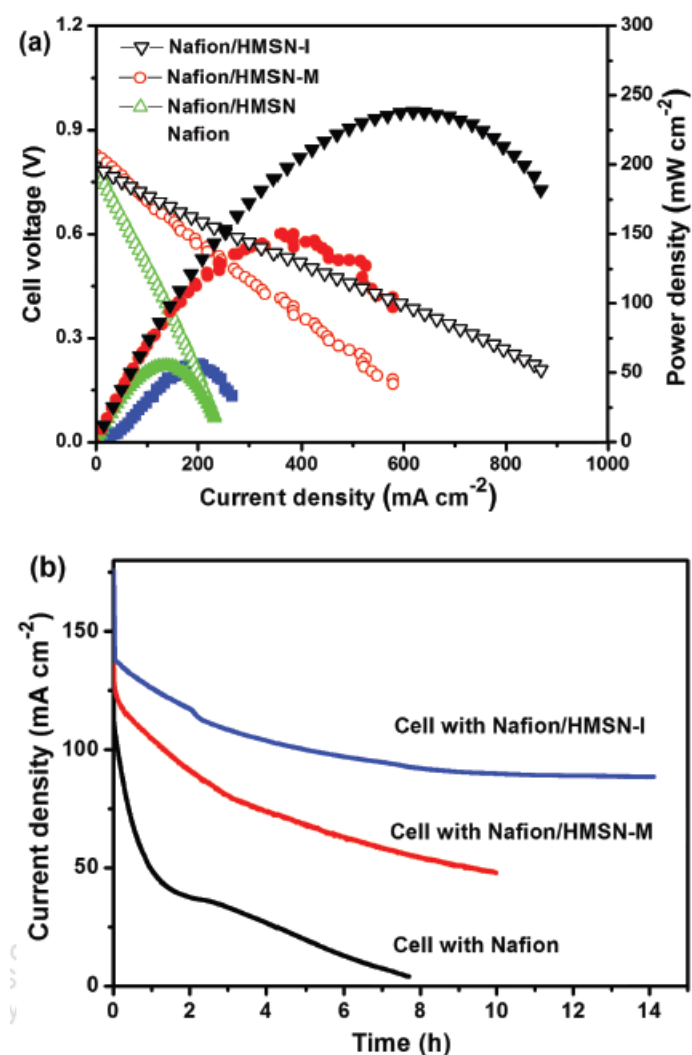
Zhang i sur. [81] sintetizirali su tri vrste kompozitnih membrana na bazi Nafiona te anorganskih punila, šupljih mezoporoznih silicijevih nanosfera (*engl. Hollow mesoporous silica nanosphere*, HMSN) s 12-fosfovolframovom kiselinom (*engl. 12-phosphotungstic acid*, HPW). Membrane su izrađene s različitim masenim udjelima i različitim postupcima pripreme te su nazvane Nafion/HMSN, Nafion/HMSN-M i Nafion/HMSN-I. Jedinični gorivni članak s membranom Nafion 115 i kompozitnom membranom Nafion/HMSN-I je testiran pri 80 °C s različitim relativnim vlažnostima ulaznih plinova. Kao što se vidi na slici 5.3 (a), maksimalna gustoća snage iznosila je $\sim 210 \text{ mW cm}^{-2}$ pri 100% RH, dok je pri 50% RH pala na $\sim 70 \text{ mW cm}^{-2}$, što predstavlja smanjenje od $\sim 66\%$. Ovo značajno smanjenje performansi pripisuje se velikom padu vodljivosti Nafion membrane pri niskoj relativnoj vlažnosti. Međutim, kao što je prikazano na slici 5.3 (b), maksimalna gustoća snage gorivnog članka s Nafion/HMSN-I membranom bila je $\sim 270 \text{ mW cm}^{-2}$ pri 100% RH, $\sim 220 \text{ mW cm}^{-2}$ pri 50% RH i $\sim 200 \text{ mW cm}^{-2}$ sa suhim plinovima. Stopa smanjenja performansi bila je značajno manja u usporedbi s Nafion 115 membranom, što ukazuje da je gorivni članak s Nafion/HMSN-I membranom mnogo manje osjetljiv na promjene relativne vlažnosti ulaznih plinova. Ova poboljšanja mogu se pripisati visokoj sposobnosti zadržavanja vode Nafion/HMSN-I membrane, što pokazuje da je uvođenje anorganskog HMSN-I punila obećavajući pristup za smanjenje problema dehidracije Nafion matrice pri niskoj vlažnosti u radu PEMFC-a.



Slika 5.3 Performanse gorivnog članka s (a) Nafion 115 membranom i (b) Nafion/HMSN-I membranom pri različitim postotcima relativne vlažnosti na 80 °C [81]

Performanse gorivnog članka s različitim membranama također su ispitane pri visokoj temperaturi od 120 °C, kao što je prikazano na slici 5.4 (a). Rezultati pokazuju da je redoslijed gustoće struje pri 0.6 V bio: Nafion/HMSN-I > Nafion/HMSN-M > Nafion/HMSN > Nafion. Ovi rezultati potvrđuju da je glavni faktor poboljšanja performansi pri visokim temperaturama i niskoj vlažnosti visoka sposobnost zadržavanja vode anorganskih punila u kompozitnim membranama.

Stabilnost gorivnog članka s Nafion 115, Nafion/HMSN-M i Nafion/HMSN-I membranama ispitana je na 120 °C, a rezultati su prikazani na slici 5.4 (b). Nakon 7 sati, gustoća struje gorivnog članka s Nafion 115 membranom gotovo je pala na nulu. Kod članka s Nafion/HMSN-M membranom, gustoća struje se smanjila na ~50 mA cm⁻², što predstavlja 60% smanjenja u odnosu na početno stanje. Međutim, za gorivni članak s Nafion/HMSN-I membranom, gustoća struje ostala je oko 90 mA cm⁻² i nakon 14 sati, što potvrđuje da posebna struktura šupljih mezoporoznih nanosfera može učinkovito spriječiti istjecanje HPW molekula tijekom rada PEMFC-a. Stoga Nafion/HMSN-I membrana predstavlja vrlo perspektivnu opciju za primjenu u gorivnim člancima koji rade pri visokim temperaturama i niskoj relativnoj vlažnosti.

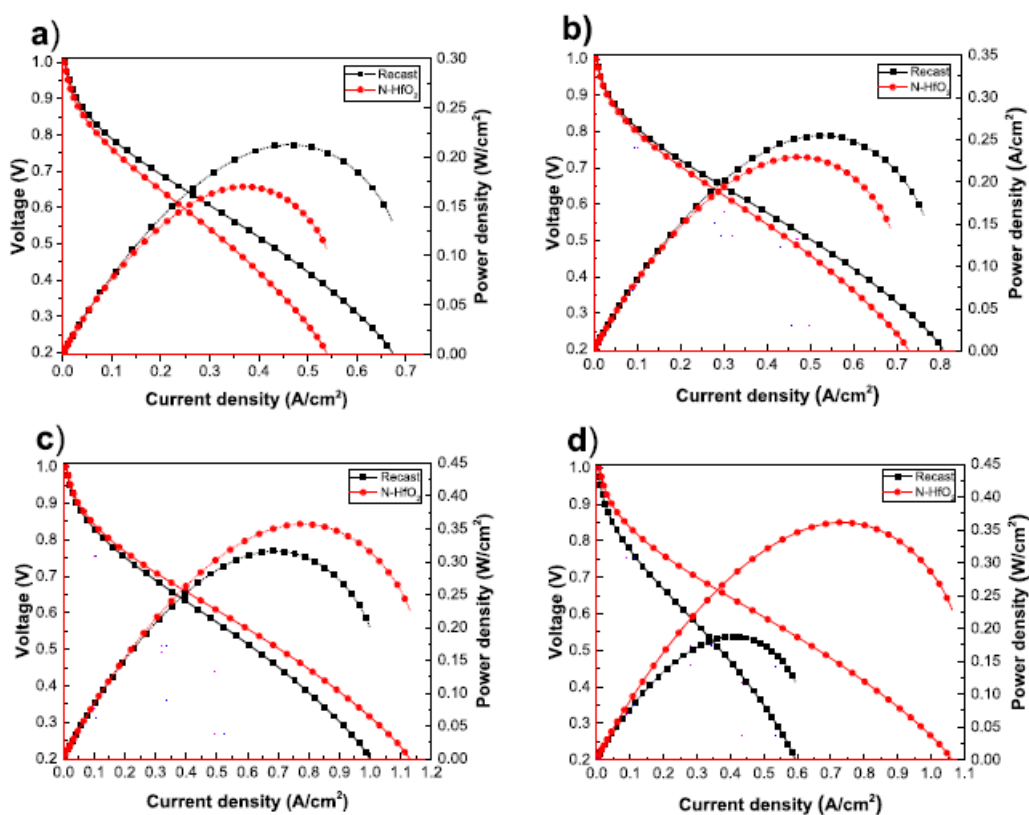


Slika 5.4 Performanse gorivnog članka i njegova stabilnost s različitim membranama pri 120 °C. Ulazni plinovi su ovlaženi na 80 °C [81]

Delgado i sur. [82] sintetizirali su hafnijev dioksid (HfO_2) sol-gel metodom te su ga koristili kao punilo za Nafion membranu. Provedena su ispitivanja upijanja vode, stupnja bubrenja, vodljivosti i performansi gorivnog članka. Upijanje vode i protonska vodljivost sugeriraju da je hibridna N- HfO_2 membrana izvršni kandidat za primjenu u gorivnim člancima na visokim temperaturama (80 °C i 100 °C). U tom kontekstu, čista Nafion membrana (Recast) i N- HfO_2 membrana testirane su u gorivnom članku na 30 °C, 50 °C, 80 °C i 100 °C, a rezultati su prikazani na slici 5.5. Na 30 °C i 50 °C, Recast membrana je pokazala bolju izvedbu u usporedbi s hibridnom membranom, s maksimalnim gustoćama snage 0.212 W cm^{-2} i 0.253 W cm^{-2} naspram 0.171 W cm^{-2} i 0.234 W cm^{-2} , pri naponu od 0.46 V.

Na 80 °C, izvedba hibridne membrane se poboljšala te je postignuta gustoća snage od 0.357 W cm^{-2} , dok je Recast membrana pokazala 0.316 W cm^{-2} , što predstavlja povećanje od 40 mW cm^{-2} . Ovaj napredak može se pripisati većoj protonskoj vodljivosti, uzrokovanoj povećanim upijanjem vode i stupnjem bubrenja, što olakšava transport protona smanjenjem omskog otpora membrane.

Na 100 °C, sposobnost Recast membrane za zadržavanje vode je značajno smanjena, povećavajući ionski otpor zbog nedostatka dovoljnog broja molekula vode za učinkovitu protonsku vodljivost. Kao rezultat toga, izvedba članka opada, dosežući maksimalnu gustoću snage od 0.188 W cm^{-2} pri 0.46 V, što je manje od vrijednosti dobivenih na 30 °C, 50 °C i 80 °C. S druge strane, N- HfO_2 membrana je pri 100 °C pokazala maksimalnu gustoću snage od 0.336 W cm^{-2} (0.73 A cm^{-2} pri 0.46 V), što je poboljšanje u odnosu na izvedbu pri nižim temperaturama. Ovo poboljšanje je povezano s uključivanjem oksida u polimernu matricu, koji omogućuju veći postotak zadržavanja vode na visokim temperaturama (80 °C –100 °C).



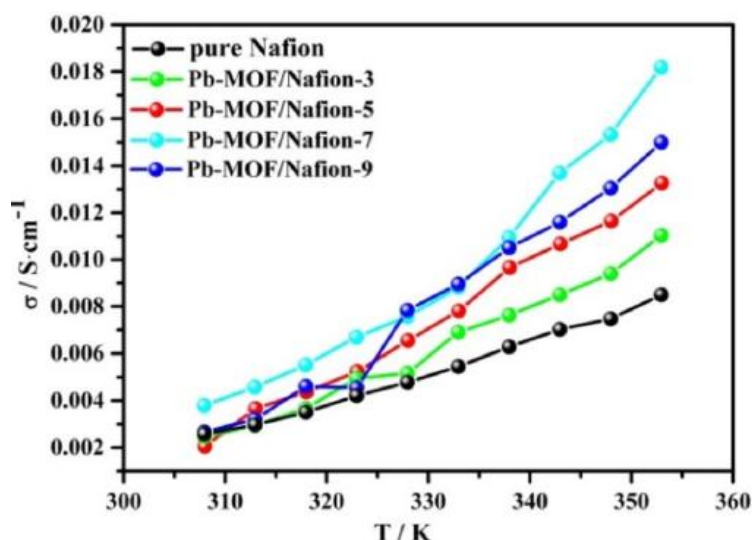
Slika 5.5 Performanse gorivnog članka s Recast i Nafion- HfO_2 hibridnom membranom pri 100% RH na (a) 30 °C, (b) 50 °C, (c) 80 °C i (d) 100 °C [82]

5.2 Kompozitne membrane na bazi Nafiona s metalno-organskim okvirima

Iako je izravno miješanje metalno-organskih okvira (*engl. Metal-organic frameworks*, MOFs) i Nafiona korisno za poboljšanje protonske vodljivosti kompozitne membrane, kompatibilnost MOF-a s polimerom obično je nezadovoljavajuća, a nastale neselektivne praznine dovode do kompromisa između mehaničkih svojstava i protonske vodljivosti [83], [84].

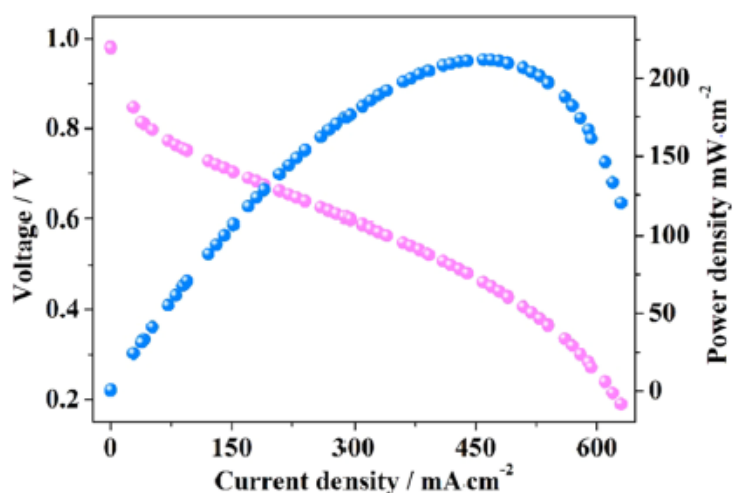
Zhu i sur. [85] pripremili su niz kompozitnih membrana s različitim količinama zeolitno-imidazolatnih okvira (ZIF-8) i Nafiona. Novi 3D jezgra-ljuska materijal, sastavljen od poliakrilat-karboksilnih mikrosfera (*engl. Polyacrylate carboxyl microspheres*, PCMs) i ZIF-8 nanočestica je korišten za poboljšanje prijenosa protona u Nafion matrici. Nakon uvođenja ZIF-8@PCM kompozita, vlačna čvrstoća i istežanje pri kidanju kompozitne membrane pokazali su različite promjene. Na primjer, pri dodatku od 1% ZIF-8@PCM, vlačna čvrstoća rekonstruirane membrane povećala se s 10.3 MPa na 13.2 MPa. S daljnjim povećanjem udjela ZIF-8@PCM (više od 1% masenog udjela), istežanje pri kidanju počelo je opadati. Dodatno, protonska vodljivost Nafion/ZIF-8@PCMs-x kompozitnih membrana raste s porastom temperature, što ukazuje na to da je proces prijenosa protona u membranama toplinski aktiviran proces. Protonska vodljivost svih Nafion/ZIF-8@PCMs kompozitnih membrana bila je veća od one čistog Nafiona pod istim uvjetima, pri čemu je Nafion/ZIF-8@PCMs-1 pokazao najvišu vodljivost. Protonska vodljivost kompozitne membrane Nafion/ZIF-8@PCMs-1 dosegla je 0.24 S/cm pri 80 °C i 100% RH, što je 1.5 puta više od čiste Nafion membrane (0.165 S/cm). Kako se sadržaj punila povećavao s 1% na 4%, očekivano je došlo do smanjenja vodljivosti s 0.24 S/cm na 0.214 S/cm. Ovo smanjenje može biti uzrokovano prekomjernom količinom ZIF-8@PCMs, koja je ometala protonske prijenosne kanale i smanjila broj donora protona, što je pogoršalo jednolikost protonskog transportnog puta u membranama. Pri smanjenju vlažnosti okoline na 33%, vrijednost otpora svih membrana porasla je, što je rezultiralo smanjenjem protonske vodljivosti. Ipak, ohrabrujuće je da je vodljivost ZIF-8@PCMs-1 kompozitne membrane dosegla 25.94 mS/cm pri 80 °C, što je 4.8 puta više od čistog Nafiona. Bez obzira na uvjete vlažnosti, protonska vodljivost Nafion/ZIF-8@PCMs kompozitne membrane i dalje je bila veća od one čistog Nafiona.

Liu i sur. [86] sintetizirali su jednostavan MOF temeljen na Pb(II) kationima, poznatima po jakoj polarizacijskoj sili, i koristili ga kao punilo u Nafion membrani za povećanje protonske vodljivosti. Dobiveni Pb-MOF pokazao je izvrsnu toplinsku i vodenu stabilnost, a zatim je ugrađen u Nafion kako bi se formirale kompozitne membrane s različitim udjelima punila. Pokazano je da dodavanje Pb-MOF-a značajno poboljšava sposobnost upijanja vode i toplinsku stabilnost membrane, a najvišu protonsku vodljivost (1.82×10^{-2} S cm⁻¹ na 80 °C) postigla je membrana s 7% Pb-MOF-a, što je 2.14 puta više od čiste Nafion membrane. Povećana vodljivost objašnjena je jakom polarizacijom Pb(II) iona, koji olakšavaju disocijaciju H⁺ iz vezane vode, čime povećavaju kiselost membrane. Osim toga, interakcije između Pb-MOF-a i -SO₃H grupa Nafiona doprinose većem broju vodikovih veza, ali prekomjerno dodavanje MOF-a može narušiti prijenosne putanje i smanjiti učinkovitost. Ovaj rad potvrđuje da kiselost membrane, uzrokovana koordinacijom metalnih kationa i vode, igra ključnu ulogu u poboljšanju vodljivosti protona u gorivnim člancima.



Slika 5.6 Protone vodljivosti čiste Nafion membrane i Pb-MOF/Nafion kompozitnih membrana pri različitim temperaturama [86]

U radu Wang i sur. [87] razvijena je kompozitna membrana temeljena na Nafionu i cinkovom metalno-organskom okviru (Zn-MOF), modificiranom s molekulama amonijaka (NH_3), s ciljem poboljšanja protone vodljivosti. Zahvaljujući suradničkim vodikovim vezama između domaćina i gosta (*engl. host-guest hydrogen bonds*), membrana pokazuje znatno poboljšanje protone vodljivosti. Uzorak s 5% Zn-MOF- NH_3 postigao je protone vodljivost od $2.13 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ na 80°C i 58% RH, što je 5.47 puta više od čiste Nafion membrane. Također je postignuta maksimalna gustoća snage od 212 mW cm^{-2} u gorivnom članku H_2/O_2 , što ukazuje na odlične elektrokemijske performanse. Mehanizam prijenosa protona temelji se na Grotthuss-ovom modelu, uz nisku aktivacijsku energiju ($\sim 0.099 \text{ eV}$), čime se omogućuje efikasan protone prijenos čak i pri nižoj hidrataciji. Istraživanje pokazuje da ugradnja funkcionalnih MOF-ova i njihova interakcija s molekulama poput NH_3 može znatno povećati vodljivost i učinkovitost Nafion membrana u gorivnim člancima. Ovaj pristup nudi obećavajuću strategiju za razvoj visokoučinkovitih membrana za PEMFC primjene.



Slika 5.7 Performanse jediničnog gorivnog članka s hibridnom membranom Zn-MOF- NH_3 /Nafion-5 pri 60°C [87]

Wang i sur. [88] istražili su poboljšanje protonske vodljivosti kompozitnih membrana korištenjem MOF-ova modificiranih ligandnom izmjenom. Pokazalo se da ligandna izmjena u MOF-ovima povećava protonsku vodljivost, pri čemu MOF-bpy i MOF-bpe postižu 3.5 odnosno 2.8 puta veću vodljivost u usporedbi s izvornim MOF-azo. Kompozitne membrane Nafion/MOF-bpy i Nafion/MOF-bpe postigle su protonsku vodljivost od 2.6×10^{-2} odnosno $1.95 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ u standardnim uvjetima, što je značajno više od čiste Nafion membrane. Ova studija naglašava važnost ligandne izmjene za stvaranje defekata u strukturi MOF-ova, što omogućuje bolji prijenos protona.

5.3 Kompozitne membrane na bazi Nafiona s nanočesticama na bazi ugljika

Integracija funkcionalnih ugljikovih nanočestica u Nafion jedno je od najperspektivnijih rješenja za problem ovlaživanja membrana pri povišenim temperaturama i niskim razinama relativne vlažnosti. Najpoznatije ugljikove nanočestice koje su dodavane u Nafion uključuju: sulfonirani grafen, sulfonirane višeslojne ugljikove nanocijevi, sulfonirani fullerene, grafen oksid, sulfonirani grafitni ugljikov nitrid te nanoporozni ugljik. Kompozitne membrane koje sadrže Nafion i ugljikove nanočestice pokazuju visoku protonsku vodljivost pri niskoj relativnoj vlažnosti, što je prvenstveno rezultat kombinacije polarizirajućih vodikovih veza iz Nafion matrice i velike gustoće vodikovih veza prisutnih u punilu. Ipak, takve kompozitne membrane suočavaju se s određenim ograničenjima, ponajprije u pogledu pronalaska većeg broja sulfonacijskih mjesta te strukturne kompatibilnosti ugljikovih nanostrukture s polimernom matricom [89], [90].

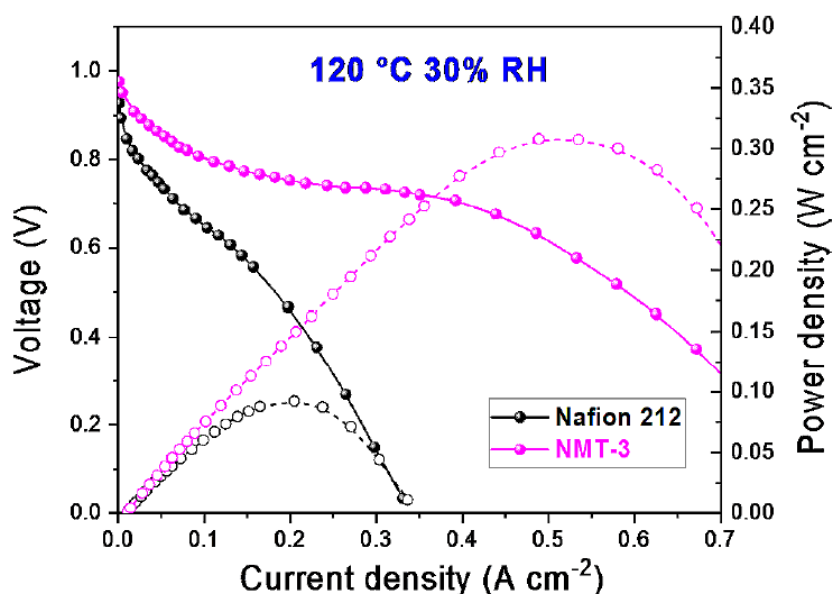
Mahdi i sur. [91] izradili su MEA-ove s niskim sadržajem platine (Pt), bazirane na nanokompozitnoj membrani Nafion/sulfonirani grafen oksid (SGO). Pt je beznaponski taložena s obje strane membrane, a zatim su ispitana fizikalno-kemijska i elektrokemijska svojstva pripremljenih MEA-ova. Analizirani su utjecaji sadržaja SGO-a, koncentracije soli Pt i razine sulfonacije na karakteristike MEA. Rezultati pokazuju da dodavanje SGO-a znatno povećava sposobnost upijanja vode, ionski kapacitet izmjene, površinu elektrokemijskog djelovanja (*engl. Electrochemical surface area*, ECSA) i protonsku vodljivost u usporedbi s čistim Nafionom i Nafion/GO membranama. Najbolji uzorak postigao je ECSA $67.4 \text{ m}^2/\text{g}$ (oko 24 puta više nego čisti Nafion), protonsku vodljivost 39.9 mS/cm (2.5 puta veća), zadržao je 93% početnih performansi nakon 1000 ciklusa te nisku otpornost elektrolita i prijenosa naboja. Metoda beznaponskog taloženja omogućila je kontrolu veličine i raspodjele Pt nanočestica, što je rezultiralo boljim prijanjanjem i penetracijom u membranu. Optimalan omjer sulfonacije i sadržaja SGO-a doveo je do najbolje performanse pri niskoj koncentraciji Pt (0.07 mg/cm^2). Ovo istraživanje pokazuje da Nafion/SGO MEA ima veliki potencijal za primjenu u PEM gorivnim člancima visoke učinkovitosti.

Vinothkannan i sur. [92] istražili su razvoj napredne Nafion nanokompozitne membrane za primjenu u visokotemperaturnim gorivnim člancima na vodik i zrak. Kako bi se poboljšala protonska vodljivost i stabilnost Nafion membrane u uvjetima visoke temperature i niske relativne vlažnosti, u Nafion su ugrađena razmotana i sulfonirana grafitna nanovlakna (SO_3H -UGNF) u različitim masenim udjelima (0.5%, 1% i 1.5%). Optimalni rezultati postignuti su s 1% masenog udjela SO_3H -UGNF, pri čemu je zabilježena protonska vodljivost od 127.3 mS/cm pri 90°C i 100% RH te 10.1 mS/cm pri 120°C i 18% RH, što je znatno više u usporedbi s čistim Nafionom. Također, membrana s 1% masenog udjela SO_3H -UGNF postigla je najveću snagu gorivnog članka od 0.226 W/cm^2 u suhim i toplim uvjetima (120°C , 18% RH), te je održala stabilan rad više od 129 sati. Uz to, pokazana je poboljšana kemijska i mehanička stabilnost, niža propusnost vodika te smanjena degradacija u usporedbi s čistim Nafionom i komercijalnom Nafion 212 membranom. Ova poboljšanja pripisuju se snažnim interakcijama

između $-\text{SO}_3\text{H}$ funkcionalnih skupina na nanovlaknima i sulfonatnih skupina Nafiona, što rezultira poboljšanom mrežom vodikovih veza i većim brojem protonskih prijenosnih mjesta. Rad pokazuje da strukturalno modificirana i funkcionalna grafitna nanovlakna značajno poboljšavaju performanse Nafion membrane u zahtjevnim uvjetima rada gorivnih članaka te predstavljaju obećavajući pristup za razvoj učinkovitih i izdržljivih elektrolita za visokotemperaturne gorivne članke.

Rehman i sur. [93] istražili su poboljšanje performansi Nafion membrana za gorivne članke kroz inkorporaciju sulfoniranog grafen oksida (GOsulf). Nanokompozitne membrane (Naf-GOsulf) pokazuju povećanu protonsku vodljivost, posebno pri visokim temperaturama i niskim vlažnostima, zahvaljujući većem udjelu „vezane vode“ unutar hidrofilnih domena. Pri $90\text{ }^\circ\text{C}$ i 30% relativne vlažnosti, Naf-GOsulf postiže vodljivost od 44.9 mS cm^{-1} , što je znatno više u usporedbi s čistim Nafionom. Osim toga, membrane zadržavaju visoku difuzivnost vode ($1.5 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$) čak i na $130\text{ }^\circ\text{C}$, što ih čini obećavajućim izborom za primjene u visokotemperaturnim gorivnim člancima. Povećana protonska vodljivost i stabilnost pripisuju se učinkovitoj protonskoj transportnoj mreži stvorenoj sulfonskim skupinama na GOsulf nanočesticama.

Nicotera i sur. [94] su razvili nove kompozitne membrane na bazi Nafiona, modificirane hibridnim nanomaterijalom koji se sastoji od višeslojnih ugljikovih nanocijevi (*engl. Multi Walled Carbon Nanotubes*, MWCNTs) dekoriranih nanočesticama titanijevog dioksida (TiO_2). Cilj istraživanja bio je poboljšati performanse PEM-ova pri visokim temperaturama (do $120\text{ }^\circ\text{C}$) i niskim relativnim vlažnostima ($<50\%\text{ RH}$), gdje standardni Nafion gubi vodljivost zbog dehidracije. Ključni rezultati pokazuju da optimalno dopirani kompozit (NMT-3 s 3% masenog udjela MWCNTs- TiO_2) postiže protonsku vodljivost od 9.3 mS cm^{-1} pri $80\text{ }^\circ\text{C}$ i 20% RH, što je 5.8 puta više od čistog Nafiona (1.6 mS cm^{-1}). Poboljšanje se pripisuje sposobnosti TiO_2 nanočestica da zadrže vodu te stvaranju dodatnih protonskih transportnih puteva kroz MWCNTs mrežu. Provedeni test jediničnog gorivnog članka pri $120\text{ }^\circ\text{C}$ i 30% RH pokazuje 3 puta veću snagu (307.7 mW/cm^2) u usporedbi s komercijalnim Nafionom 212.



Slika 5.8 Polarizacijske krivulje i krivulje gustoće snage jediničnog gorivnog članka s membranama Nafion 212 i NMT-3 pri $120\text{ }^\circ\text{C}$ i 30 % RH [94]

Tablica 5.1 Popis postignutih maksimalnih gustoća snaga kompozitnih membrana i čistih Nafion membrana testiranih u gorivnim člancima

Tip Nafiona	Gorivo	Dodatak	Max. gustoća snage [mW/cm ²]	Radni uvjeti	Ref
Nafion otopina	H ₂ /zrak	2% masenog udjela TiO ₂ -SO ₄ (M2)	165	80 °C/31% RH	[80]
			102	110 °C/31% RH	
Nafion otopina	H ₂ /zrak	/	105	80 °C/31% RH	[80]
			87	110 °C/31% RH	
Nafion otopina	H ₂ /zrak	4% masenog udjela HMSN-I (Nafion/HMSN-I)	270	80 °C/100% RH	[81]
			220	80 °C/50% RH	
			200	80 °C/suhi plin	
			240	120 °C/24% RH	
Nafion 115	H ₂ /zrak	/	210	80 °C/100% RH	[81]
			70	80 °C/50% RH	
Nafion otopina	H ₂ /O ₂	1.88% masenog udjela HfO ₂ (N-HfO ₂)	171	30 °C/100% RH	[82]
			234	50 °C/100% RH	
			357	80 °C/100% RH	
			336	100 °C/100% RH	
Nafion otopina	H ₂ /O ₂	/	212	30 °C/100% RH	[82]
			253	50 °C/100% RH	
			316	80 °C/100% RH	
			188	100 °C/100% RH	
Nafion otopina	H ₂ /O ₂	5% masenog udjela Zn-MOF-NH ₃ (Zn-MOF-NH ₃ /Nafion-5)	212	60 °C/100% RH	[87]
Nafion otopina	H ₂ /zrak	Razmotana i sulfonirana grafitna nanovlakna (SO ₃ H-UGNF)	533	60 °C/100% RH	[92]
			387	120 °C/50% RH	
			225	120 °C/18% RH	
Nafion otopina	H ₂ /zrak	/	398	60 °C/100% RH	[92]
			270	120 °C/50% RH	
			105	120 °C/18% RH	
Nafion otopina	H ₂ /zrak	Višeslojne ugljikove nanocijevi dekorirane nanočesticama TiO ₂ (NMT-3)	307.7	120 °C/30% RH	[94]
Nafion 212	H ₂ /zrak	/	92.2	120 °C/30% RH	[94]

Tablica 5.2 Popis protonskih vodljivosti i omjera protonske vodljivosti kompozitnih membrana s protonskom vodljivosti referentne Nafion membrane

Oznaka	σ [mS/cm]	Omjer σ kompozitne membrane/ σ Nafion membrane	Mjerni uvjeti	Ref
Nafion/HMSN-I	170	1.59	80 °C/100% RH	[81]
	101	2.24	80 °C/40% RH	
Nafion 115	107	/	80 °C/100% RH	[81]
	45	/	80 °C/40% RH	
N-HfO ₂	125	1.19	80 °C/100% RH	[82]
	112	1.37	100 °C/100% RH	
Recast Nafion	105	/	80 °C/100% RH	[82]
	82	/	100 °C/100% RH	
Nafion/ZIF-8@PCMs-1	240	1.45	80 °C/100% RH	[85]
	25.94	4.8	80 °C/33% RH	
Recast Nafion	165	/	80 °C/100% RH	[85]
	5.4	/	80 °C/33% RH	
Pb-MOF/Nafion-7	18.2	2.14	80 °C/100% RH	[86]
Nafion	8.48	/	80 °C/100% RH	[86]
Zn-MOF-NH ₃ /Nafion-5	16	4.55	95 °C/58% RH	[87]
	21.3	5.47	80 °C/58% RH	
Nafion	3.52	/	95 °C/58% RH	[87]
	3.89	/	80 °C/58% RH	
Nafion-S ₁ GO ₁	39.9	2.51	25 °C/100% RH	[91]
Nafion	15.9	/	25 °C/100% RH	[91]
Nafion/SO ₃ H-UGNF (1 wt%)	127.3	1.23	90 °C/100% RH	[92]
	45.1	2.37	120 °C/50% RH	
	10.1	2.59	120 °C/18% RH	
Recast Nafion	103.7	/	90 °C/100% RH	[92]
	19	/	120 °C/50% RH	
	3.9	/	120 °C/18% RH	
Naf-GO _{sulf}	44	5.5	90 °C/30% RH	[93]
	231.9	1.81	90 °C/90% RH	
Nafion recast	8	/	90 °C/30% RH	[93]
	127.9	/	90 °C/90% RH	

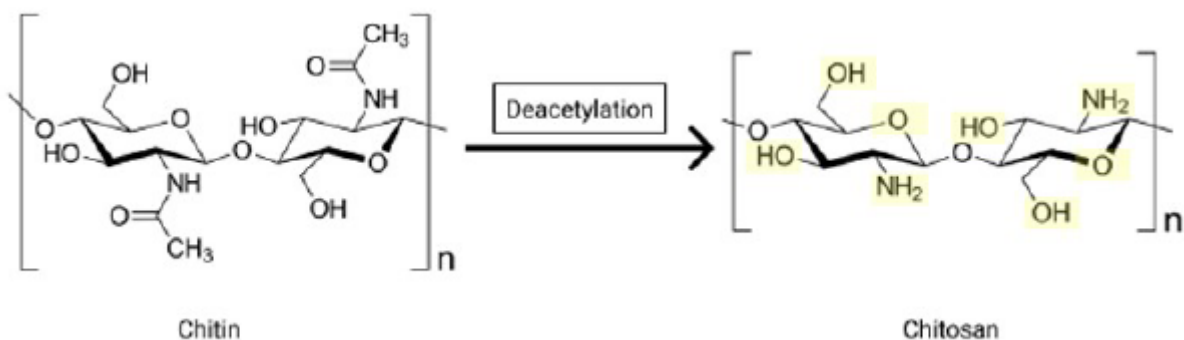
NMT-3	118.3	1.36	80 °C/100% RH	[94]
	9.3	5.81	80 °C/20% RH	
Nafion	87.14	/	80 °C/100% RH	[94]
	1.6	/	80 °C/20% RH	

6. BIOPOLIMERI

Kao što je istaknuto u uvodnom poglavlju, visoka cijena sintetskih polimernih membrana, njihova štetna proizvodnja te spora razgradnja u prirodi potaknuli su rastući interes za biopolimernim alternativama. Najviše proučavani biopolimeri su hitozan i celuloza, koji se dalje razvrstavaju prema svojoj strukturi i načinu kemijske ili fizikalne modifikacije. Osim njih, sve više se istražuju i biopolimerne membrane temeljene na keratinu, kolagenu, gelan gumi, natrijevom alginatu i škrobu.

6.1 Hitozan

Hitozan (*engl. Chitosan, CS*) je jedan od najzastupljenijih polisaharida u prirodi. Dobiva se deacetilacijom hitina (*engl. Chitin*) koji se može izvući iz različitih izvora (npr. stijenke stanica plijesni, svilene bube, ljuštore račića, rakova, žohara, jastoga i krila) [95]. CS ima visok afinitet prema vodi zbog postojanja tri funkcionalne skupine kao što je ilustrirano na slici 6.1: (1) hidroksil (-OH), (2) primarni amin (-NH₂) i (3) C-O-C skupine. Postojanje tri vodikove veze u (-OH i -NH₂) funkcionalnim skupinama opravdava krutu strukturu visoke kristalnosti hitozana [96]. Također, prisutnost aminske skupine čini hitozan reaktivnijim od celuloze. Osim visokog afiniteta prema vodi, CS je biorazgradiv, biokompatibilan, netoksičan i jeftin materijal. Sva ta svojstva potaknula su da se CS koristi kao jeftini, ekološki prihvatljivi PEM od 2003. godine, posebno CS visoke molarne mase (više od 150 000 g/mol) i niskog stupnja deacetilacije (niži od 70%). To omogućuje postizanje veće protonske vodljivosti, reda veličine 10⁻² S/cm, u usporedbi s hitozanom s niskom molarnom masom (nižom od 150 000 g/mol) i višim stupnjem deacetilacije (viši od 70%) [97]. Međutim, CS se ne može koristiti izravno kao PEM zbog niske razine protonske vodljivosti, koja je posljedica odsutnosti mobilnog protona u njegovoj strukturi i fizikalno-kemijskim svojstvima koja su nepouzdana za trajnost PEMFC-a [98]. Korištenje tehnika sinteze i modifikacije ima ključnu ulogu u poboljšanju svojstava hitozana. Istražene su različite metode s ciljem poboljšanja karakteristika hitozana, uključujući kemijske modifikacije, miješanje s organsko-anorganskim hibridima, dopiranje anorganskim punilima te izradom nanokompozita.



Slika 6.1 Struktura hitina i hitozana [99]

6.1.1 Kemijske modifikacije hitozana

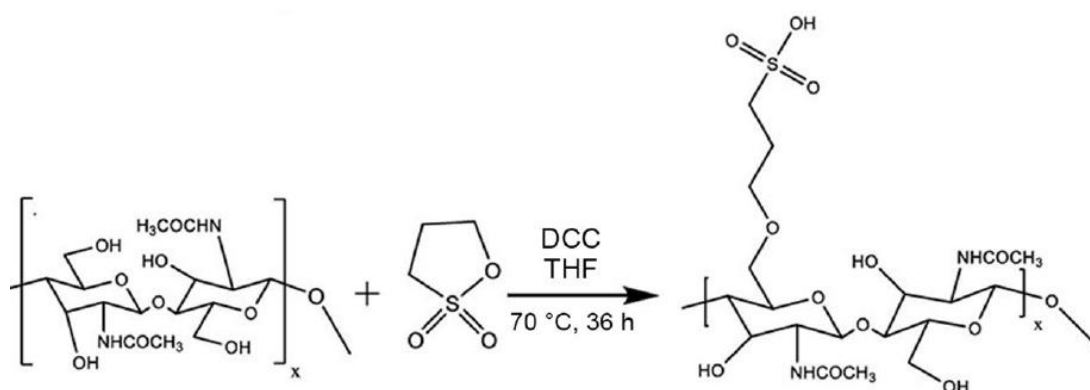
Proces kemijske modifikacije uključuje ugradnju funkcionalnih skupina u molekularne strukture hitozana u cilju poboljšanja njegovih svojstava kroz procese sulfonacije ili fosforilacije. Povećanje protonske vodljivosti i mehaničke čvrstoće u hitozanu može se postići kroz proces kemijske modifikacije, posebno umrežavanjem polimernih lanaca [100].

- Sulfonacija (*engl. Sulfonation*)

Sulfonacija hitozana uključuje ugradnju skupina sulfonske kiseline ($-\text{SO}_3\text{H}$) u njegovu strukturu, čime se značajno poboljšava njegova protonska vodljivost i mehanička svojstva. Skupine sulfonske kiseline omogućuju učinkovitu migraciju protona, što je ključno za primjenu u gorivnim člancima. Sulfonacija se može provesti na dva načina: vezanjem ($-\text{SO}_3\text{H}$) skupina na amino skupinu ($-\text{NH}_2$) ili na hidroksilnu skupinu ($-\text{OH}$), pri čemu nastaju različiti funkcionalni derivati. Pravilna razina sulfonacije je ključna jer nedovoljna sulfonacija dovodi do niske ionske vodljivosti i slabije izmjene iona, dok pretjerana sulfonacija može smanjiti mehaničku čvrstoću i uzrokovati prekomjerno upijanje vode, što negativno utječe na stabilnost i trajnost membrane [101], [102]. Optimalna razina sulfonacije omogućuje ravnotežu između ionske izmjene, protonske vodljivosti, mehaničke čvrstoće te upijanja vode i propusnosti metanola.

Kalaiselvaramy & Prabhu [103] razvili su nanokompozitne membrane temeljene na sulfoniranom hitozanu (s-CS), polietilen oksidu (*engl. Polyethylene oxide*, PEO) i sulfoniranom grafen oksidu (s-GO) za primjenu u gorivnim člancima. Istraživanje je pokazalo da je optimalan udio punila 6% masenog udjela s-GO, pri čemu je postignuta najviša ionska vodljivost reda veličine 10^{-2} S/cm. Veća količina s-GO ($>6\%$) rezultirala je smanjenjem vodljivosti zbog blokiranja ionskih kanala i agregacije punila. Osim toga, sulfonacija i optimalna disperzija s-GO značajno poboljšavaju toplinsku stabilnost, međufaznu kompatibilnost i kapacitet izmjene iona. Ova membrana pokazuje dobar omjer mehaničkih, toplinskih i elektrokemijskih svojstava te je obećavajući kandidat za zamjenu skupljih komercijalnih PEM materijala u vodikovim gorivnim člancima.

Nasirinezhad i sur. [104] prikazali su važnost sulfonacije kao učinkovite metode za povećanje protonske vodljivosti biopolimernih membrana za izravne metanolske gorivne članke (*engl. Direct methanol fuel cells*, DMFCs). Sulfonirana hitinska nanovlakna (sChW) uvedena su kao funkcionalna punila u hitozansku matricu, čime su se stvorile dodatne putanje za provođenje protona putem $-\text{SO}_3\text{H}$ grupa. Optimalna količina sChW iznosila je 5% masenog udjela, pri čemu je zabilježena najbolja ravnoteža između visoke protonske vodljivosti (0.0121 S/cm) i niske propusnosti metanola (4.5×10^{-7} cm²/s). Ova kombinacija rezultirala je selektivnošću membrane od $26\,888$ Ss/cm³, što je oko 6.8 puta više od čiste hitozanske membrane. Prekoračenje optimalne koncentracije punila (npr. 7%) dovelo je do aglomeracije nanovlakana i povećanja propusnosti metanola. Rezultati pokazuju da je funkcionalizacija nanopunila sulfonacijom ključna za učinkovito provođenje protona i smanjenje neželjene propusnosti metanola, što čini ove membrane pogodnima za primjenu u DMFC sustavima.



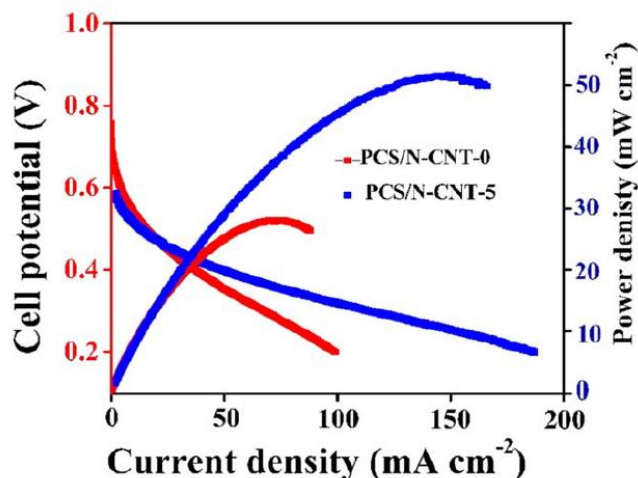
Slika 6.2 Sulfonacija hitinskih nanovlakana (sChW) [104]

- Fosforilacija (*engl. Phosphorylation*)

Fosforilacija hitozana uključuje ugradnju fosforinih skupina ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) u njegovu strukturu, čime se povećava broj kiselih funkcionalnih skupina koje olakšavaju vezanje i prijenos protona. Time se značajno poboljšava protonska vodljivost, što je ključno za učinkovit rad membrana u gorivnim člancima [105]. Skupina fosforne kiseline smatra se boljim protonskim vodičem od mnogih drugih kiselih skupina zbog svoje izvrsne samoionizacije, sposobnosti solvatacije protona i intermolekularne vodikove veze [106]. Ima nižu energetska vrijednost (37.2 kJ mol^{-1}) od skupine sulfonske kiseline (69.9 kJ mol^{-1}), što omogućuje lakši prijenos protona s "kiselina na kiselinu" [107]. Ima i višu energiju vezanja vode (47.3 kJ mol^{-1}) od skupine sulfonske kiseline (44.4 kJ mol^{-1}), što ukazuje na poboljšanu sposobnost zadržavanja vode. Skupina fosforne kiseline može se uvesti (1) ugradnjom tekuće fosforne kiseline u polimernu membranu, (2) vezanjem skupine fosforne kiseline na različite polimerne okosnice i (3) presađivanjem skupina fosforne kiseline u anorganska nanopunila [108], [109].

Ahmed i sur. [110] fosforilari su grafen oksid (GO) korištenjem aminotris(metilenfosfonske kiseline) (*engl. Aminotris(methylenephosphonic acid), ATMP*) kako bi se dobio fosforilirani grafen oksid (PGO) s poboljšanim svojstvima za primjenu u PEMFC-u. Postupak fosforilacije obavlja se u jednoj fazi, što ga čini jednostavnim i efikasnim. Optimalna količina PGO-a u kompozitnoj membrani na bazi hitozana iznosi 2% masenog udjela, što rezultira protonskom vodljivošću od 0.036 S cm^{-1} , većom od komercijalne membrane Nafion 117 (0.033 S cm^{-1}). Osim toga, PGO poboljšava toplinsku i mehaničku stabilnost membrane zahvaljujući jakim elektrostatičkim i vodikovim vezama između funkcionalnih skupina GO i CS.

Ahmed i sur. [111] koristili su isti postupak fosforilacije, ali su ovaj put koristili funkcionalne višeslojne ugljikove nanocijevi (N-MWCNTs) umjesto grafen oksida (GO) kao punilo u fosforiliranu hitozansku matricu (PCS). Optimalna količina punila bila je 5% masenog udjela N-MWCNTs, pri čemu je postignuta najveća protonska vodljivost od 0.045 S/cm na 80°C , kao i poboljšane mehaničke i toplinske karakteristike membrane. Ova kompozitna membrana pokazala je značajnu oksidacijsku stabilnost (vrijeme razgradnje 148 minuta u Fenton-ovom reagensu) i dimenzijsku stabilnost. U praktičnim ispitivanjima unutar vodikovog gorivnog članka, membrana PCS/N-MWCNTs s 5% punila ostvarila je maksimalnu gustoću snage od 49.75 mW/cm^2 , što je gotovo dvostruko više u odnosu na PCS bez punila (27.31 mW/cm^2). Time je potvrđena važnost fosforilacije i optimalne količine funkcionalnog punila za učinkovitu primjenu biopolimernih membrana u PEMFC sustavima.



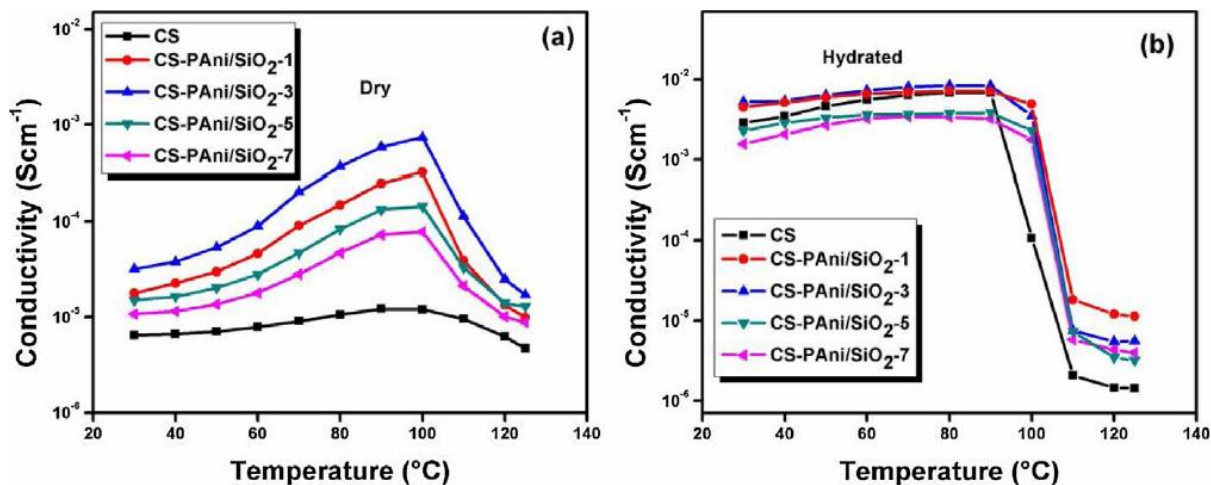
Slika 6.3 Polarizacijske krivulje i krivulje gustoće snage jediničnih gorivnih članaka pri 50°C [111]

6.1.2 Umrežavanje

Umrežavanje (*engl. Cross linking*) povećava stabilnost hitozana, mehaničku snagu i funkcionalnost stvaranjem mrežne strukture [112]. Tipično, ovaj postupak uključuje dodavanje umrežujuće kemikalije poput glutaraldehida, epiklorohidrina i sumporne kiseline za interakciju s amino skupinama hitozana i stvaranje izdržljivih kovalentnih veza.

Handika i sur. [113] istražili su sintezu kompozitne membrane na bazi hitozana i letećeg pepela (*engl. fly ash*) za primjenu u gorivnim člancima. Membrana je umrežena sumpornom kiselinom, što poboljšava njezinu strukturnu stabilnost i protonsku vodljivost. Optimalna koncentracija letećeg pepela iznosi 10% masenog udjela, pri čemu membrana postiže najbolju protonsku vodljivost od 6.863×10^{-3} S/cm. Dodatak letećeg pepela smanjuje propusnost metanola, s najnižom vrijednošću od 2.85×10^{-6} cm²/s za membranu s 15% punila. Istraživanje pokazuje da veće koncentracije punila mogu dovesti do agregacije čestica i smanjenja vodljivosti, što potvrđuje važnost odabira optimalnog udjela punila.

Vijayakumar & Khastgir [114] istražili su hibridne kompozitne membrane na bazi hitozana, sulfoniranog polianilina (PAni) i silicijevog dioksida (SiO₂) za primjenu u DMFC aplikacijama. Membrana je umrežena sumpornom kiselinom, što poboljšava mehaničku čvrstoću i oksidativnu stabilnost. Optimalna koncentracija punila PAni/SiO₂ iznosi 3% masenog udjela, pri čemu membrana postiže najbolju protonsku vodljivost od 8.39×10^{-3} S cm⁻¹ na 80 °C zahvaljujući stvaranju hidrofilnih domena i dodatnih puteva za protonsku vodljivost. Testiranje jediničnih gorivnih članaka pokazalo je da membrana s 3% punila ima najveću gustoću snage od 56.27 mW cm⁻², što je značajno više od čiste hitozanske membrane (41.15 mW cm⁻²). Dodatak punila smanjuje propusnost metanola, ali prevelika koncentracija (npr. 7%) dovodi do agregacije čestica i smanjenja vodljivosti.



Slika 6.4 Protonska vodljivost hibridnih kompozitnih membrana ovisno o temperaturi u (a) suhom stanju i (b) hidratiziranom stanju [114]

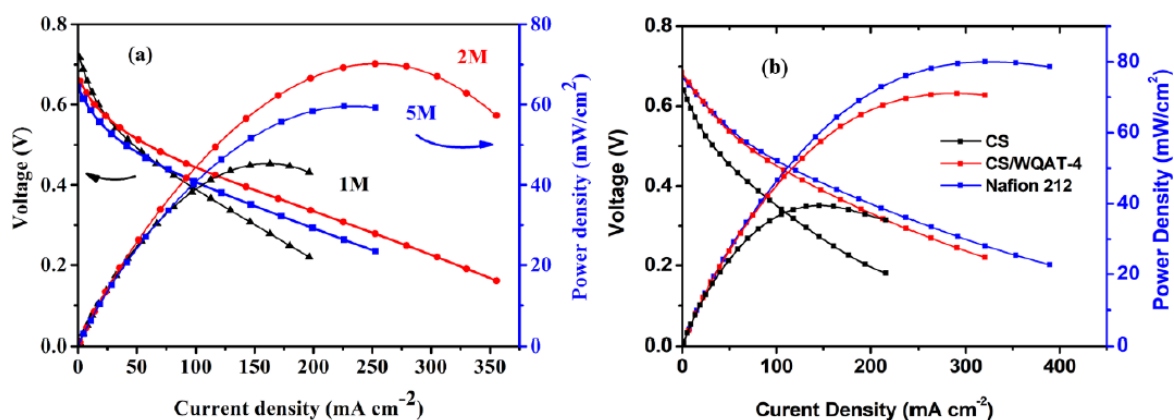
6.1.3 Dodavanje anorganskih punila

Dodavanje anorganskih punila u hitozanske membrane za gorivne članke predstavlja učinkovit pristup za poboljšanje njihovih fizikalno-kemijskih svojstava. Ova punila, poput grafen oksida ili nanocijevi, doprinose boljoj mehaničkoj čvrstoći, toplinskoj stabilnosti, protonskoj vodljivosti i kemijskoj otpornosti. Mogu se dodavati putem in-situ formacije unutar matrice ili miješanjem s polimerom prije izlivanja membrane. Funkcionalizacija punila, primjerice sulfoniranjem, dodatno poboljšava vodljivost stvaranjem dodatnih mjesta za prijenos protona. Međutim, izazov predstavlja kompatibilnost između hitozana i punila, koju je moguće procijeniti korištenjem Flory-Hugginsovog parametra interakcije. Kompatibilnost se može unaprijediti kemijskom modifikacijom punila ili hitozana, čime se osigurava bolja disperzija i međufazna adhezija [115], [116].

- Heteropolne kiseline (*engl. Heteropoly acids, HPAs*)

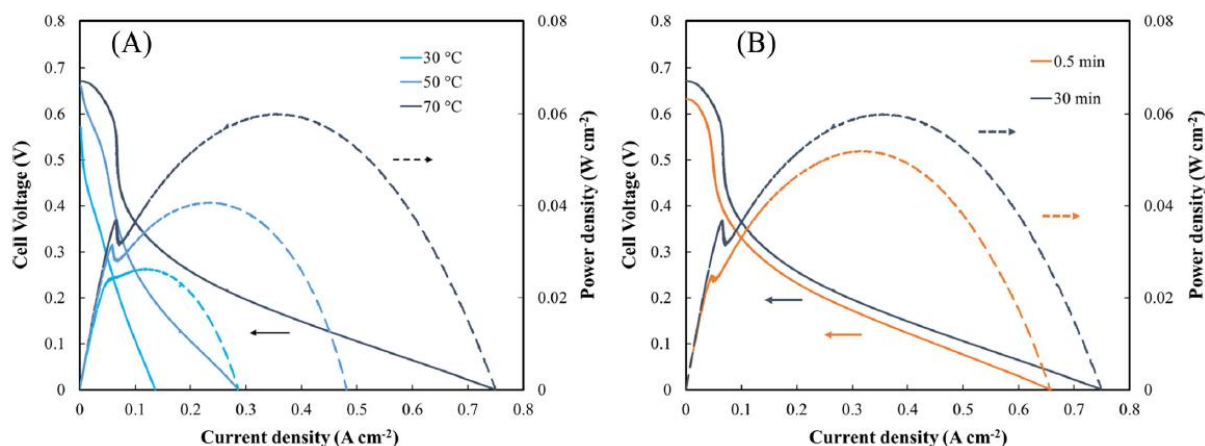
Heteropolne kiseline predstavljaju skupinu spojeva koji obuhvaćaju PTA, PMA i SiWA. Ovi spojevi privukli su veliku pažnju i široko se primjenjuju zbog svoje iznimne superionske vodljivosti [117]. Primjena heteropolne kiseline poput PTA, koja ima karakterističnu Kegginovu strukturu, predstavlja obećavajuću mogućnost za unaprjeđenje PEM-ova visoke učinkovitosti. Međutim, glavni nedostatak anorganskih punila, uključujući HPAs, je njihova visoka sposobnost upijanja vode te problem ispiranja (*engl. leaching*), što s vremenom dovodi do smanjenja performansi gorivnih članaka. Problem ispiranja može se riješiti stvaranjem elektrostatskih interakcija između polimerne matrice i HPA, čime se stabilizira njihova integracija u membranu.

U radu Tsen [118] istraživani su kompozitni PEM-ovi na bazi hitozana i fosfovolframske kiseline (PTA) imobilizirane na jednodimenzionalni atapulgat (AT) za primjenu u DMFC-u. Fosfovolframska kiselina, kao jaka heteropolna kiselina i izuzetan protonski vodič, korištena je za poboljšanje protonske vodljivosti i mehaničkih svojstava membrana. Kompozitna membrana s 4% masenog udjela PTA-AT pokazala je protonsku vodljivost od 35.3 mS cm^{-1} na 80°C , što je 31.8% više u usporedbi s čistom hitozanskom membranom. Osim toga, membrana je smanjila propusnost metanola i postigla maksimalnu gustoću snage od 70.26 mW cm^{-2} pri 2 M metanola, što je znatno više od 40.08 mW cm^{-2} kod čiste hitozanske membrane. Ovi rezultati potvrđuju da PTA doprinosi stvaranju učinkovitih protonskih transportnih kanala, čineći kompozitne membrane obećavajućim kandidatima za DMFC aplikacije.



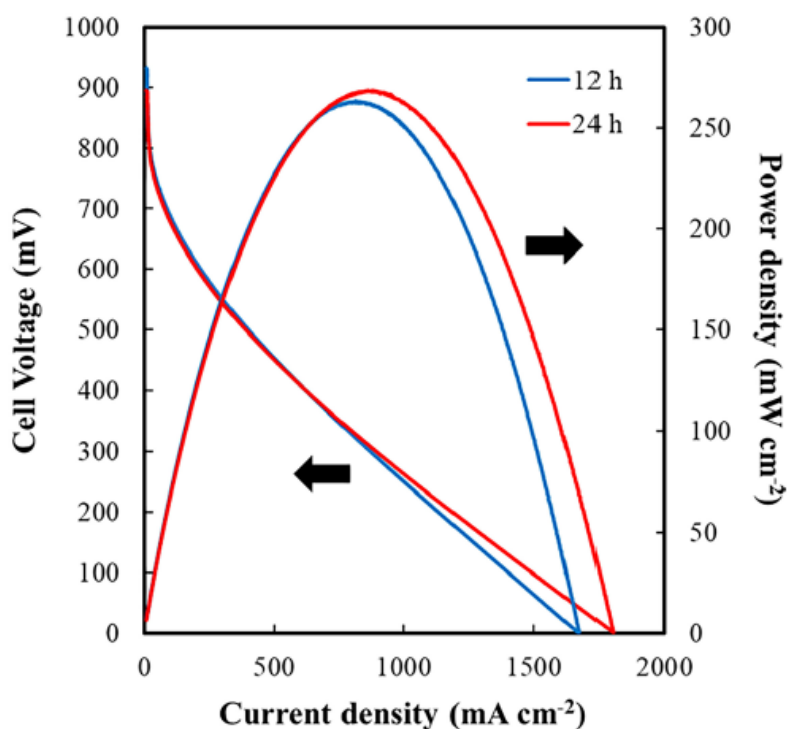
Slika 6.5 Polarizacijske krivulje i krivulje gustoće snage DMFC testova s (a) CS/WQAT-4 kompozitnom membrane pri različitim koncentracijama metanola, i (b) različitim PEM-ova pri 70°C s 2M metanolom [118]

Zaffora i sur. [119] izradili su kompozitne membrane na bazi hitozana i fosfovolframske kiseline (PTA) za primjenu u DMFC-u. Membrane su pripremljene ionotropnom gelacijom, pri čemu je PTA korištena kao heteropolna kiselina za poboljšanje protonske vodljivosti. Rezultati su pokazali da membrane s većim sadržajem PTA imaju bolju protonsku vodljivost, s vrijednošću od $\sim 12 \text{ mS cm}^{-1}$ pri 70°C . Performanse gorivog članka s ovim membranama postigle su maksimalnu gustoću snage od 60 mW cm^{-2} pri niskoj koncentraciji metanola (1 M) i niskom koncentracijom katalizatora (0.5 mg cm^{-2} Pt na katodi i 3 mg cm^{-2} Pt-Ru na anodi). Osim toga, membrane su pokazale nisku propusnost metanola s difuzivnošću od $3.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, što je usporedivo s komercijalnim Nafion membranama.



Slika 6.6 Polarizacijske krivulje i krivulje gustoće snage dobivene za (A) membranu umreženu tokom 30 minuta na različitim radnim temperaturama i (B) membrane umrežene tokom 0.5 i 30 min na radnoj temperaturi od 70°C [119]

Di Franco i sur. [120] razvili su kompozitne membrane na bazi hitozana i silikovolframske kiseline te istražili njihov rad u gorivnom članku s vodikom i kisikom pri sobnoj temperaturi. Pokazano je da membrana uspješno funkcioniра kao protonski vodič te da vrijeme funkcionalizacije značajno utječe na njene performanse. Naime, bez funkcionalizacije membrana ne pokazuje provođenje protona, dok 24-satna funkcionalizacija rezultira maksimalnom gustoćom snage od 268 mW/cm^2 pri 0.5 mgPt/cm^2 , odnosno 370 mW/cm^2 pri 1 mgPt/cm^2 . Također, produljena funkcionalizacija dovodi do smanjenja unutarnje otpornosti membrane i povećane protonske vodljivosti (do 4.88 mS/cm). Tafel i EIS (*engl. Electrochemical Impedance Spectroscopy*) analiza pokazale su poboljšanu kinetiku redukcije kisika i stabilno elektrodno-elektrolitsko sučelje. Utvrđeno je da duže vrijeme umrežavanja i funkcionalizacije dovodi do bolje uređenosti membrane, što dodatno doprinosi njenoj učinkovitosti u PEMFC sustavima. Ova studija ističe važnost optimizacije sinteznih uvjeta za postizanje boljih performansi hitozanskih membrana.

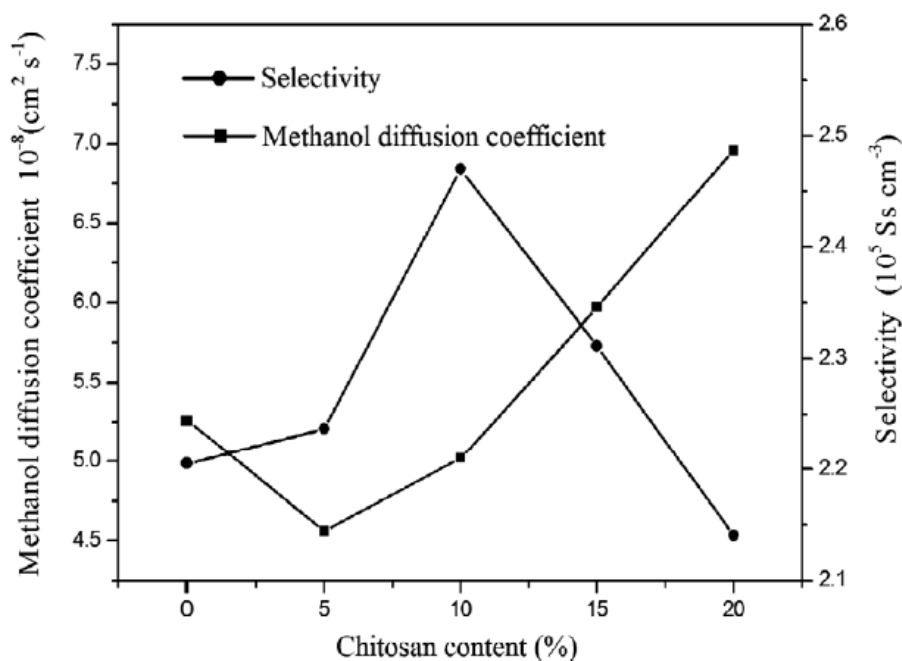


Slika 6.7 Polarizacijske krivulje i krivulje gustoće snage vezane uz CS/STA membrane umrežene 0.5 min s različitim vremenima funkcionalizacije [120]

- Higroskopni oksidi

Dodavanje higroskopnih oksida u hitozansku matricu značajno poboljšava svojstva PEM-ova. Ovi oksidi, poput TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , zeolita i montmorilonita, poboljšavaju hidrataciju membrane, što je ključno za učinkovit prijenos protona i sprječavanje dehidracije membrane [121]. Modifikacija ovih punila, primjerice sulfonacijom ili dodavanjem karboksilnih skupina, dodatno povećava vodljivost protona te smanjuje propusnost metanola. Kompozitne membrane s funkcionalnim zeolitima i silicijevim dioksidom pokazale su veću toplinsku i mehaničku stabilnost te bolju otpornost na metanol [122]. Takvi hibridni materijali predstavljaju obećavajuće, ekološki prihvatljive elektrolite za primjenu u PEM gorivnim člancima.

Shang i sur. [123] istraživali su učinak dodavanja higroskopnog oksida silicija (SiO_2) u obliku jezgra-ovojnica strukture u hitozansku matricu radi poboljšanja performansi PEM-a za DMFC primjene. Higroskopni SiO_2 je sintetiziran emulzijskom polimerizacijom bez emulgatora, čime je osigurana homogena distribucija i izbjegnuta aglomeracija nanočestica. Membrane su dodatno umrežene sumpornom kiselinom kako bi se povećala mehanička stabilnost i stvorile dodatne putanje za provođenje protona. Optimalna količina hitozana bila je 10% masenog udjela, pri čemu je postignuta najbolja ravnoteža između protonske vodljivosti (0.0124 S/cm) i vrlo niske difuzije metanola (reda veličine $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$), uz selektivnost koja je bila čak 11.6 puta veća od one kod Nafiona 117 membrane. U usporedbi s komercijalnim PEM-ovima, ove membrane pokazuju izvrsnu barijeru za metanol, dobru vodljivost i mehaničku čvrstoću, što ih čini prikladnim kandidatima za DMFC.



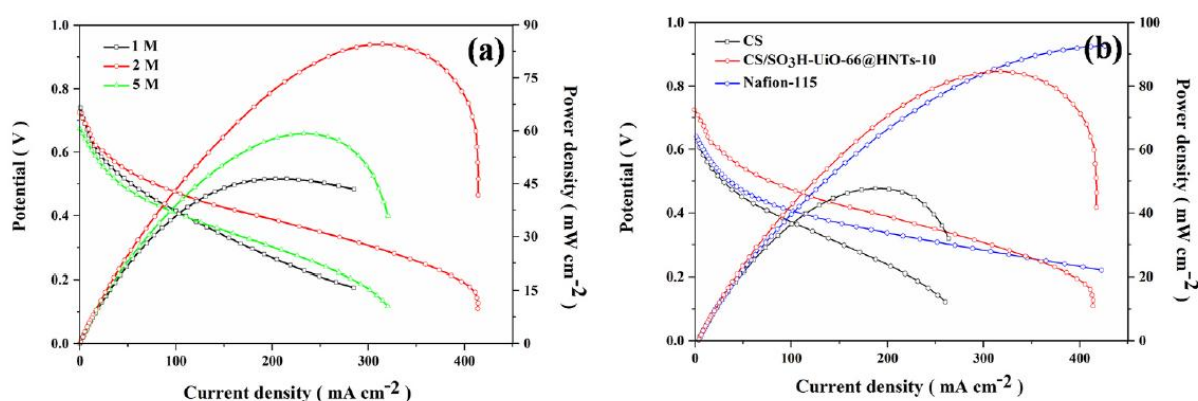
Slika 6.8 Koeficijent difuzije metanola i selektivnosti modificiranih membrana [123]

Gomez i sur. [124] istražili su važnost dodavanja higroskopskih oksida, konkretno nanočestica titanijeva dioksida (TiO_2), u polimernu matricu na bazi hitozana i polivinil alkohola (PVA). Membrane su izrađene tehnikom sušenja otopine (*engl. casting*), pri čemu je TiO_2 dodavan u koncentracijama od 0.10 do 5% masenog udjela. Pokazano je da niska koncentracija punila (0.10%) omogućuje visoku apsorpciju vlage (do 90%), što pogoduje ionskoj vodljivosti, dok veće koncentracije smanjuju kapacitet hidratacije zbog zatvaranja pora i smanjenja slobodnog volumena. Optimalna količina punila od 0.10% rezultirala je uravnoteženim toplinskim, mehaničkim i ionskim svojstvima. Membrana je pokazala povećanu ionsku vodljivost (do 10^{-6} S/cm) nakon dopiranja s 4 M KOH, uz smanjenu aktivacijsku energiju (0.38 eV), što ukazuje na efikasniji prijenos iona. U PEM gorivnom članku, ova nedopirana membrana ostvarila je napon otvorenog kruga od 1.0 V i energetska učinkovitost od 17%, što je usporedivo s komercijalnim Nafionom 117 pod uvjetima visoke vlažnosti (95% RH).

- Metalno organski okviri

MOF-ovi predstavljaju značajne materijale za izradu PEM-ova, koje su ključne u tehnologiji gorivnih članaka. Njihova porozna struktura, velika specifična površina i podesiva kemijska svojstva omogućuju učinkovito kretanje protona, čime se poboljšava pretvorba kemijske u električnu energiju [125]. Dopiranjem MOF-ova u hitozansku matricu mogu se postići poboljšanja u protonskoj vodljivosti, toplinskoj stabilnosti i kemijskoj otpornosti, čime se povećava učinkovitost i trajnost PEM-ova. Međutim, postoje i izazovi. MOF-ovi mogu izgubiti strukturnu stabilnost u vlažnim i visokotemperaturnim uvjetima rada gorivnih članaka, što može dovesti do razgradnje strukture. Dodatno, sinteza MOF-ova s preciznim porama i funkcionalnim skupinama može biti tehnički zahtjevana i skupa. Rizik od ispiranja MOF-ova također postoji, što može rezultirati onečišćenjem elektrolita i smanjenjem performansi membrane. Ugradnja MOF-ova zahtjeva napredne metode izrade za ravnomjernu raspodjelu i dobar kontakt s elektrodama, što dodatno komplicira njihovu primjenu [126].

Zhao i sur. [127] istražili su utjecaj dodavanja MOF-ova, točnije SO_3H -UiO-66, na performanse hitozanskih membrana za DMFC. MOF-ovi su nanoseni na površinu nanotubula haloisita (HNTs) pomoću jednostavne in situ metode, stvarajući jezgra-ljuska nanohibride s visokom disperzibilnošću u hitozanskoj matrici. Dodavanje 10% masenog udjela SO_3H -UiO-66@HNTs rezultiralo je najboljim ukupnim performansama, protonska vodljivost dosegla je 46.2 mS/cm na 80°C , a gustoća snage u DMFC-u iznosila je 84.5 mW/cm^2 na 70°C , što je 77.1% više u odnosu na čistu CS membranu. Optimalna količina punila također je smanjila propusnost metanola za 54.1%, povećala selektivnost membrane i poboljšala mehaničku čvrstoću za 73.5%. Pored toga, membrana je pokazala bolju dugoročnu stabilnost i manji pad napona otvorenog kruga u odnosu na komercijalni Nafion 115. Ovi rezultati potvrđuju da homogena disperzija i funkcionalnost MOF-ova značajno doprinose poboljšanju performansi PEM-a za DMFC primjenu.



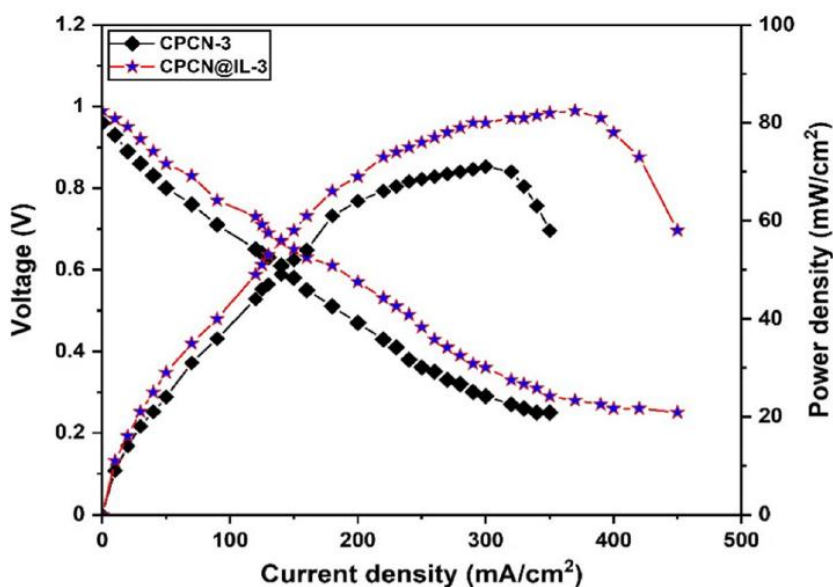
Slika 6.9 (a) Polarizacijske krivulje i krivulje gustoće snage CS/SO₃H-UiO-66@HNTs-10 kompozitne membrane s 1M, 2M i 5M koncentracijom metanola i (b) polarizacijske krivulje i krivulje gustoće snage različitih PEM-ova s 2M koncentracijom metanola pri 70°C [127]

- Ugljikove nanocijevi (*engl. Carbon nanotubes, CNTs*)

CNTs, poznatiji i kao buckytube, su cilindrične nanostrukture sastavljene isključivo od atoma ugljika. Dijele se na jednoslojne (SWCNTs) i višeslojne nanocijevi (MWCNTs), ovisno o broju koncentričnih slojeva. SWCNTs se sastoje od jednog sloja ugljikovih atoma, dok MWCNTs imaju više slojeva, što utječe na njihova fizikalna svojstva i primjene. CNTs odlikuje visoka mehanička čvrstoća te jedinstvena električna i toplinska svojstva, zbog čega se koriste u naprednim materijalima i uređajima. Međutim, njihova primjena u PEM membranama je ograničena zbog električne vodljivosti, koja može uzrokovati kratke spojeve, te sklonosti aglomeraciji, što otežava ravnomjernu raspodjelu u polimernoj matrici. Rješenja uključuju funkcionalizaciju CNT-ova sulfonacijom, karboksilacijom, oksidacijom ili vezanjem polimera kako bi se poboljšala njihova disperzibilnost i kompatibilnost s polimerima [128].

Ahmed i sur. [129] istražili su ulogu višeslojnih ugljikovih nanocijevi (MWCNTs) funkcionaliziranih sulfoskupinama u poboljšanju svojstava hitozanskih membrana za primjenu u gorivnim člancima. MWCNTs su sulfonirani dvjema metodama, korištenjem 1,3-propan sultona (PS metoda) i destilacijsko-precipitacijske polimerizacije (DP metoda), a zatim ugrađeni u hitozansku matricu. Optimalna količina punila bila je 5% masenog udjela, pri čemu su membrane pokazale najvišu protonsku vodljivost od 0.026 S/cm (PS@CNT) i 0.025 S/cm (DP@CNT), te poboljšana mehanička i toplinska svojstva. Sulfoskupine na površini MWCNTs omogućuju stvaranje kiselinsko-baznih parova sa $-NH_2$ skupinama hitozana, čime se formiraju kontinuirani prijenosni kanali za protone. Dodavanje CNT-ova također je poboljšalo vlačnu čvrstoću i smanjilo bubrenje, čime se povećava dimenzijska stabilnost membrane. Unatoč nižoj vodljivosti od Nafiona 117, CS/MWCNTs membrane predstavljaju održivu i učinkovitu alternativu za PEM gorivne članke zahvaljujući jednostavnom postupku pripreme i značajnom poboljšanju ukupnih performansi.

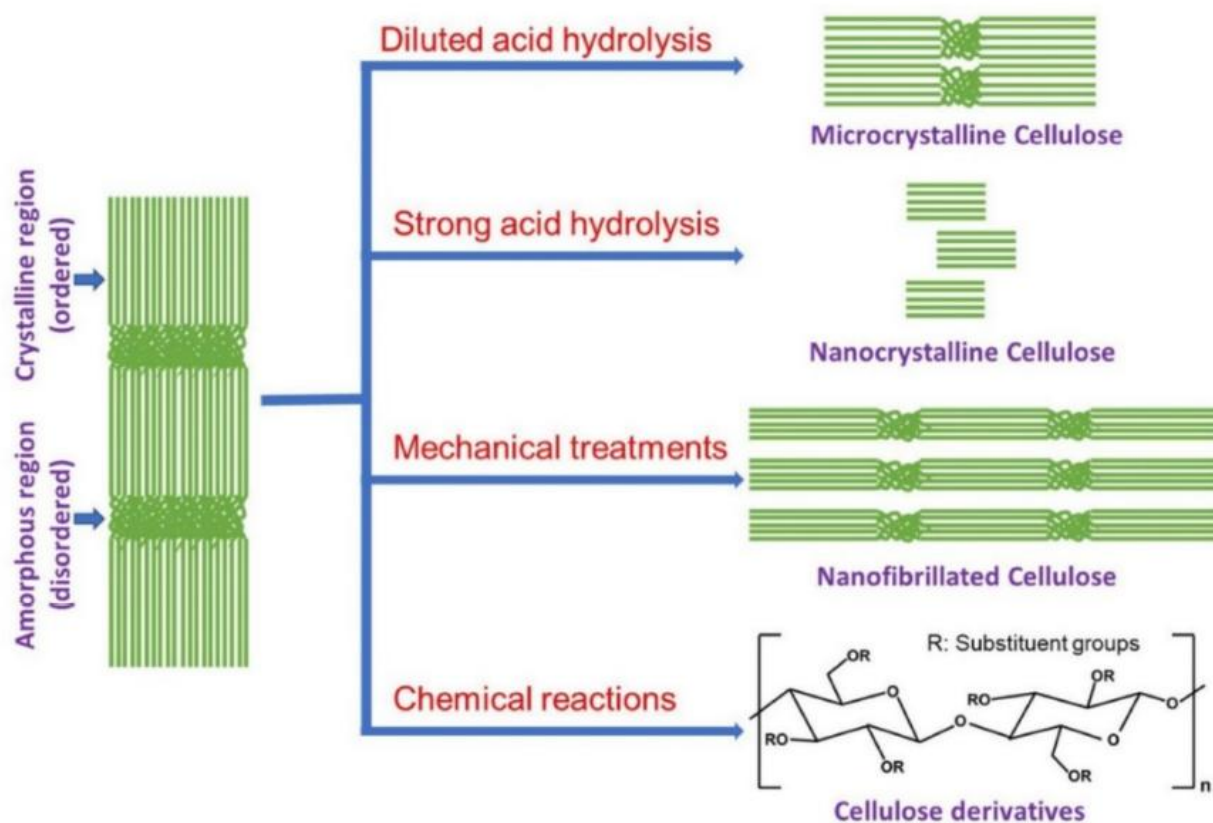
Murmu i sur. [130] prikazali su važnost dodavanja MWCNTs u hitozansku matricu za poboljšanje performansi membrana u DMFC-u. CNT-ovi su dodavani u koncentracijama od 0.5 do 2% masenog udjela, a membrane su dodatno funkcionalizirane ionskom tekućinom (*engl. Ionic liquid, IL*) kako bi se poboljšala disperzija punila i ionska vodljivost. Optimalna količina CNT-ova bila je 1.5% (uz IL), gdje je membrana CPCN@IL-3 pokazala najveću protonsku vodljivost od 21.52×10^{-4} S/cm na 70 °C i najvišu selektivnost ($192.01 \text{ S} \cdot \text{s}/\text{cm}^3$). Ova membrana također je imala nisku metanolsku propusnost ($7.26 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) i visoku stabilnost u uvjetima rada gorivnog članka. Primjena CNT-ova smanjila je propusnost metanola i poboljšala mehanička i toplinska svojstva, dok je IL dodatno povećao ionsku izmjenjivačku sposobnost i sposobnost vezanja vode. U praktičnim ispitivanjima, membrana CPCN@IL-3 postigla je najveću gustoću snage od $82 \text{ mW}/\text{cm}^2$ pri 70 °C, što je čini vrlo pogodnom za DMFC primjene.



Slika 6.10 Polarizacijske krivulje i krivulje gustoće snage membrana CPCN-3 i CPCN@IL-3 pri 70 °C i koncentraciji 2M metanola [130]

6.2 Celuloza

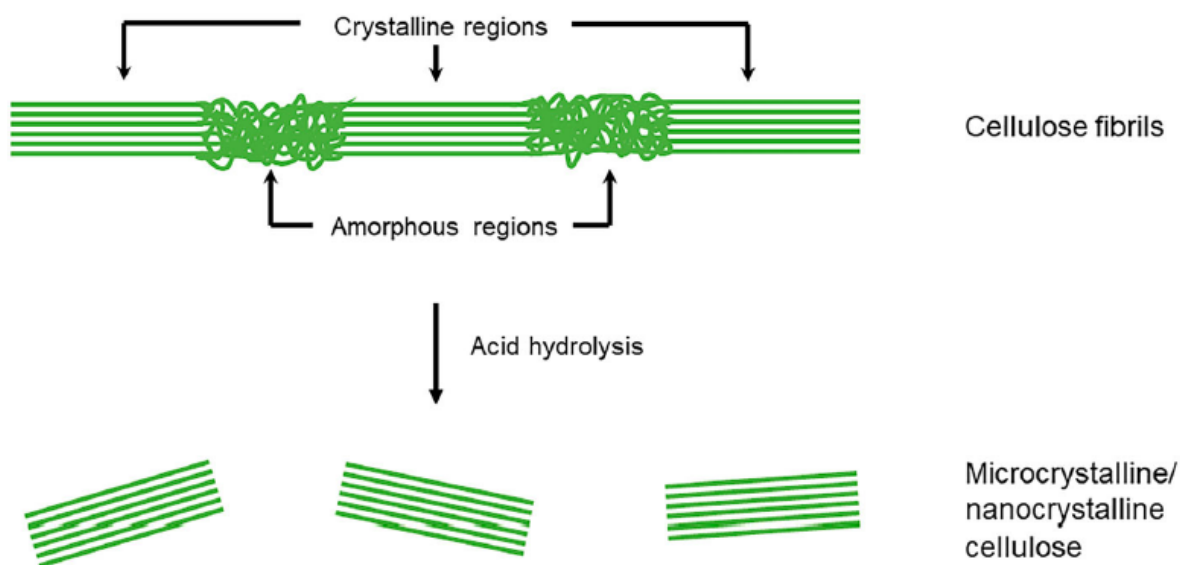
Celuloza ($C_6H_{10}O_5$)_n, najzastupljeniji prirodni polisaharid, sastoji se od tisuću jedinica D-glukoze povezanih $\beta(1\rightarrow4)$ glikozidnim vezama. Osim biljaka, različiti mikroorganizmi, poput bakterije i gljivica, također stvaraju celulozu. Općenito, celulozna arhitektura sastoji se od kristalnih i amornih domena ovisno o stupnju polimerizacije i duljini lanca. Na temelju njihova izvora i ekstrakcijskom metodom, varira se od 40 do 70% kristalnosti celuloze. Štoviše, fizički, kemijski i enzimski tretmani ne utječu na kristalne domene, dok amorfne domene niske gustoće imaju tendenciju reagirati s drugim molekulskim skupinama. Ovisno o molekularnom poravnanju, van der Waalsovoj sili, intra-intermolekularnoj sinergiji, ekstrakciji i obradi različitih vrsta polimorfa kao što su celuloza I, II, III₁, III₂, IV₁, i IV₁₁ su pronađeni. Uz pomoć kemijskih ili toplinskih modifikacija, polimorfi se mogu prenijeti iz jednog oblika u drugi [131]. Jake vodikove veze u celulozi su odgovorni za njenu stabilnost i topljivost u samo određenim otapalima. Na temelju njene strukture, morfologije i molekularne strukture, celuloza se klasificira kao mikrokristalna celuloza (*engl. Microcrystalline cellulose, MCC*), nanokristalna celuloza (*engl. Nanocrystalline cellulose, CNC*), celulozna nanovlakna (*engl. Cellulose nanofibers, CNF*), također nazvana nanofibrilirana celuloza (*engl. Nanofibrillated cellulose, CNF*), bakterijska celuloza (*engl. Bacterial cellulose, BC*) i celulozni derivati, npr. celulozni acetat (*engl. Cellulose acetate, CA*) [132].



Slika 6.11 Razvojni procesi za nekoliko oblika celuloze [132]

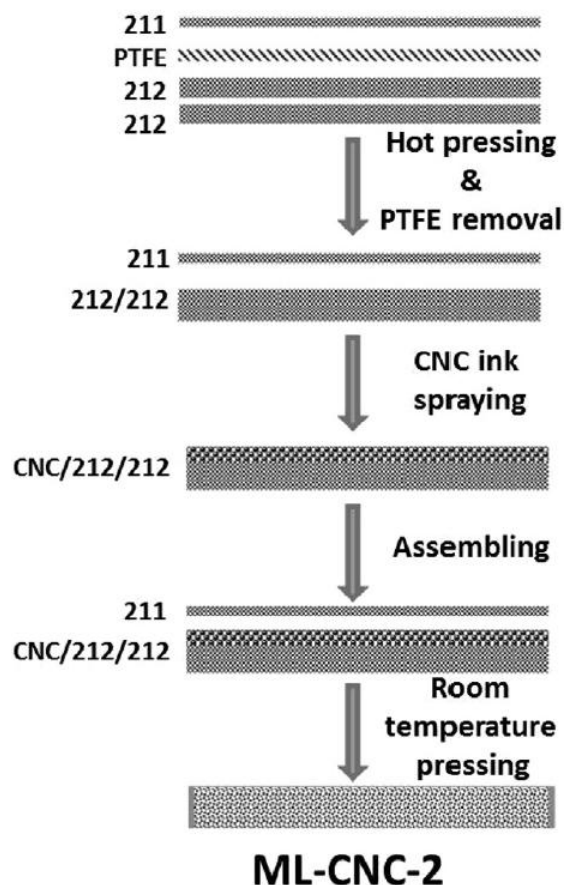
6.2.1 Mikro/Nanokristalna celuloza

Celuloza, bilo biljnog ili bakterijskog izvora, može se hidrolizirati kiselinom da se otope amorfne regije i koncentriraju kristalne komponente stvarajući mikrokristalnu celulozu (MCC) koja može biti dalje rafinirana u nanokristalnu celulozu (NCC) kao što se vidi na slici 6.12. Tipično se postiže štapičasti oblik u rasponu duljine od 50 do 200 nm. NCC može biti ugrađen u polimerne matrice za poboljšanje mehaničkih svojstva kao što su vlačna čvrstoća, čvrstoća na savijanje i krutost s mogućnošću kemijske preinake [133].



Slika 6.12 Stvaranje MCC/NCC kiselinskom hidrolizom [13]

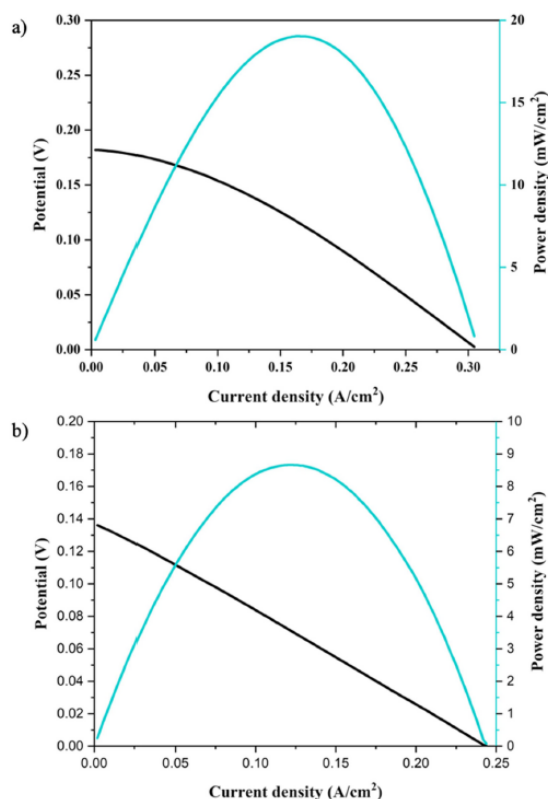
Hosseinpour i sur. [134] istraživali su poboljšanje performansi DMFC-a primjenom višeslojnih membrana s dodatkom nanokristalne celuloze (CNC). Propusnost metanola kroz membrane za gorivne članke značajno smanjuje učinkovitost DMFC-a, stoga je cilj bio smanjiti propusnost metanola uz održavanje visoke provodljivosti protona. CNC je korišten kao ekonomičan i biorazgradiv barijerni materijal unutar višeslojne membrane debljine jednake standardnoj Nafion N115 membrani. Nanokristalna celuloza, veličine vlakana od 5-20 nm širine i 140-200 nm dužine, dodana je kao barijerni sloj prskanjem na višeslojnu strukturu membrane. Optimalna količina CNC-a iznosila je 1.5% masenog udjela. Postavljanjem CNC filma između slojeva NR211 i NR212 Nafion membrana, bliže anodi, učinkovito je blokiran prolaz metanola. Membrana s dodatkom CNC-a (ML-CNC-2), pripremljena prešanjem na sobnoj temperaturi, pokazala je 11% smanjenje propusnosti metanola u usporedbi s Nafion N115. To je dovelo do 38% poboljšanja performansi DMFC-a u odnosu na standardni Nafion N115.



Slika 6.13 Shema procesa pripreme višeslojne membrane ML-CNC-2 [134]

Pambudi i sur. [135] izradili su kompozitne biopolimerne membrane koristeći mikrokristalnu celulozu (MCC) modificiranu fosfovolframovom kiselinom (PTA) i imidazolom. Modificirane membrane imaju veću protonsku provodljivost, pri čemu membrana s imidazolom (Cell-Im) ima 3 puta veću vodljivost, dok membrana s fosfovolframovom kiselinom (Cell-PTA) ima 1.5 puta veću vodljivost u odnosu na čistu celuloznu membranu. Također, obje kompozitne membrane pokazuju manju propusnost metanola što ih čini idealnim kandidatima za DMFC.

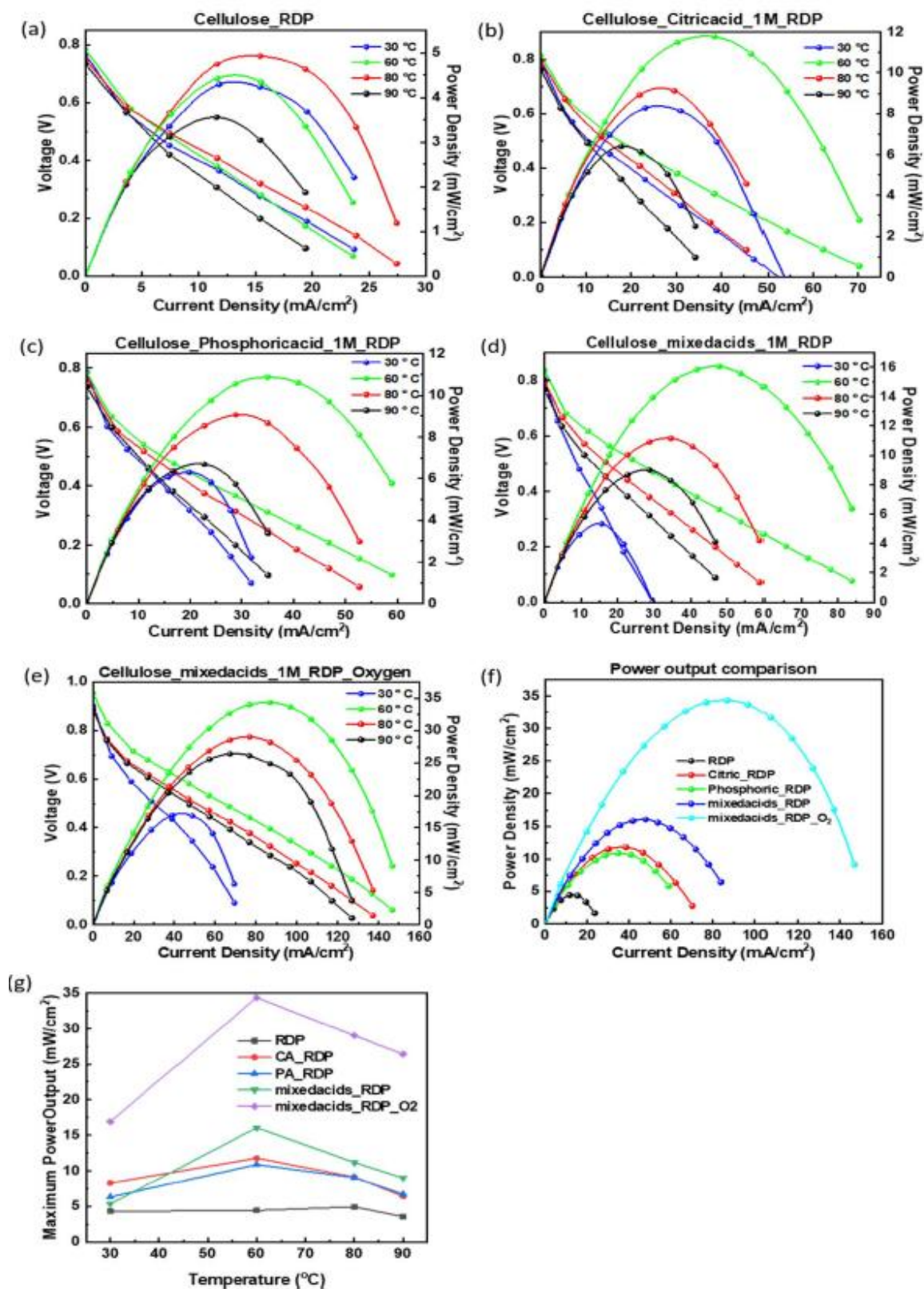
Muhmed i sur. [136] istraživali su učinak nanokristalne celuloze (NCC) na svojstva membrana za DMFC-ove. NCC je sintetiziran hidrolizom mikrokristalne celuloze sumpornom kiselinom različitih koncentracija (30%, 40%, 50%), a zatim pomiješan s poliviniliden fluoridom (*engl. Poly (vinylidene fluoride)*, PVDF) kako bi se dobile kompozitne membrane. Rezultati su pokazali da membrana NCC-3/PVDF, pripremljena s 50% sumporne kiseline, ima nisku stopu bubrenja (15.19%) i nisku propusnost metanola ($2.69 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) u usporedbi s Nafionom 117. Visoka kristalnost NCC-a i hidrofobnost PVDF-a doprinijele su poboljšanoj dimenzijskoj stabilnosti i smanjenju propusnosti metanola. Iako je protonska vodljivost NCC-3/PVDF membrane bila niža ($7.57 \times 10^{-2} \text{ mS cm}^{-1}$), njezina selektivnost ($28.14 \times 10^3 \text{ S cm}^{-3} \text{ s}$) bila je znatno veća od Nafiona 117 zbog poboljšanih barijernih svojstava. Ovi rezultati ukazuju na potencijal NCC/PVDF membrana kao jeftinije i učinkovitije alternative za DMFC primjene.



Slika 6.14 Performanse DMFC-a s membranom a) Nafion 117, b) NCC-3/PVDF na sobnoj temperaturi [136]

Moussa i sur. [137] istraživali su utjecaj dodavanja mikrokristalne celuloze (MCC) i 2,3-dialdehid celuloze (DAC) na svojstva visoko sulfoniranog poli(eter eter ketona) (*engl. Sulfonated poly (ether ether ketone)*, SPEEK) za primjenu u DMFC-u. MCC i DAC dodani su SPEEK matrici u različitim omjerima (3%, 6%, 9%) kako bi se poboljšale protonska vodljivost i mehanička svojstva membrana. Testiranja protonske vodljivosti s 100% RH u vodi su pokazala da je optimalna količina MCC-a 3%, dok je optimalna količina DAC-a 6%. Međutim, protonska vodljivost membrana je također testirana s 100% RH u metanolu te je za taj slučaj optimalna količina MCC-a 6%, dok je optimalna količina DAC-a 3%. SPEEK/MCC-3 je postigao najveću protonsku vodljivost od 1.86 S cm^{-1} na 110°C , dok je SPEEK/DAC-6 postigao 1.58 S cm^{-1} na 110°C . Povećana protonska vodljivost pripisana je stvaranju vodikovih veza između hidroksilnih skupina celuloze i sulfonskih skupina SPEEK-a, što omogućava bolji prijenos protona. Također, dodaci MCC i DAC smanjili su upijanje metanola, što je ključno za smanjenje propusnosti goriva u DMFC aplikacijama.

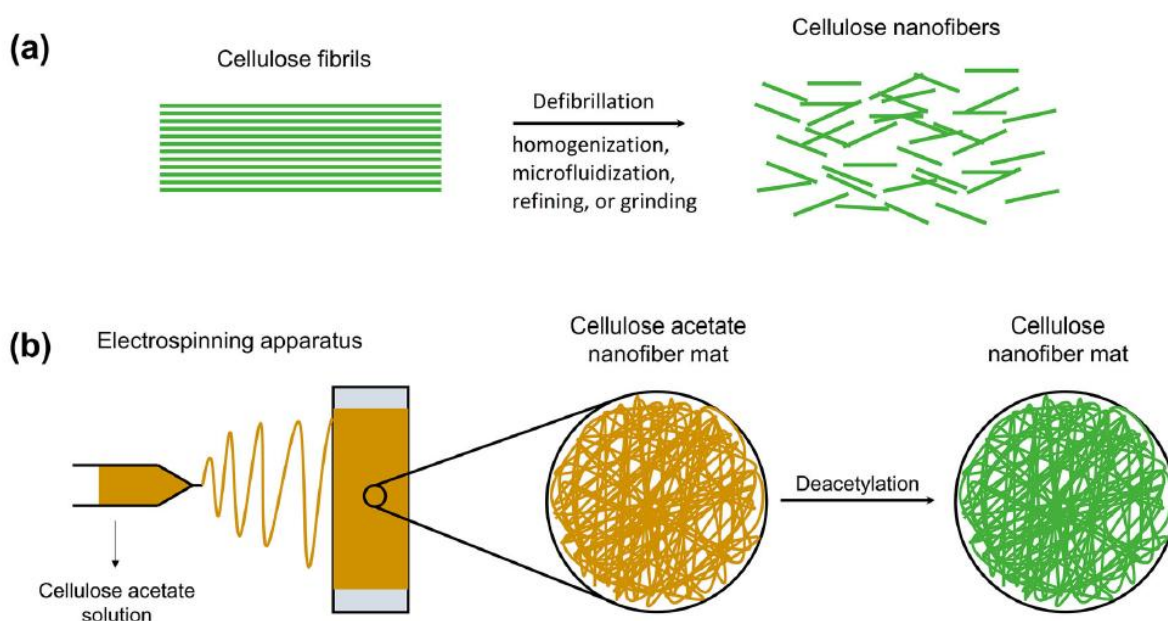
Raut i sur. [138] istraživali su utjecaj različitih kiselina (limunske, fosforne i njihove mješavine) na celulozne filter papire za primjenu u PEMFC-u. Tretiranje celuloze kiselinama omogućilo je hidrolizu i stvaranje dodatnih protonski provodljivih puteva, što je povećalo ionski izmjenjivački kapacitet (IEC) na 0.1 meq g^{-1} kod celuloznih filter papira tretiranih mješavinom kiselina. Dodatno, impregnacija resorcinol bis(difenil fosfatom) (*engl. Resorcinol bis(diphenyl phosphate)*, RDP) smanjila je propusnost plinova i poboljšala protonsku vodljivost. Membrana tretirana mješavinom kiselina i RDP-om postigla je najveću izlaznu snagu od 16.1 mW cm^{-2} s zrakom i 34.3 mW cm^{-2} s kisikom, uz stabilan rad tijekom 100 sati. Detaljnije analize potvrdile su da kiseline promjene način vezanja RDP-a na celulozu, što povećava protonsku pokretljivost. Ova studija pokazuje da jednostavna modifikacija celuloznih filter papira može rezultirati učinkovitim i održivim membranama za PEMFC aplikacije nižih snaga.



Slika 6.15 Polarizacijske krivulje za celuloznu/RDP membranu s (a) bez tretmana (b) limunskom kiselinom (c) fosfornom kiselinom (d) miješanim kiselinama (e) miješanim kiselinama u okruženju kisika (f) usporedba performansi maksimalne snage za odgovarajući MEA (g) usporedba performansi snage kao odnos temperature za svaki MEA [138]

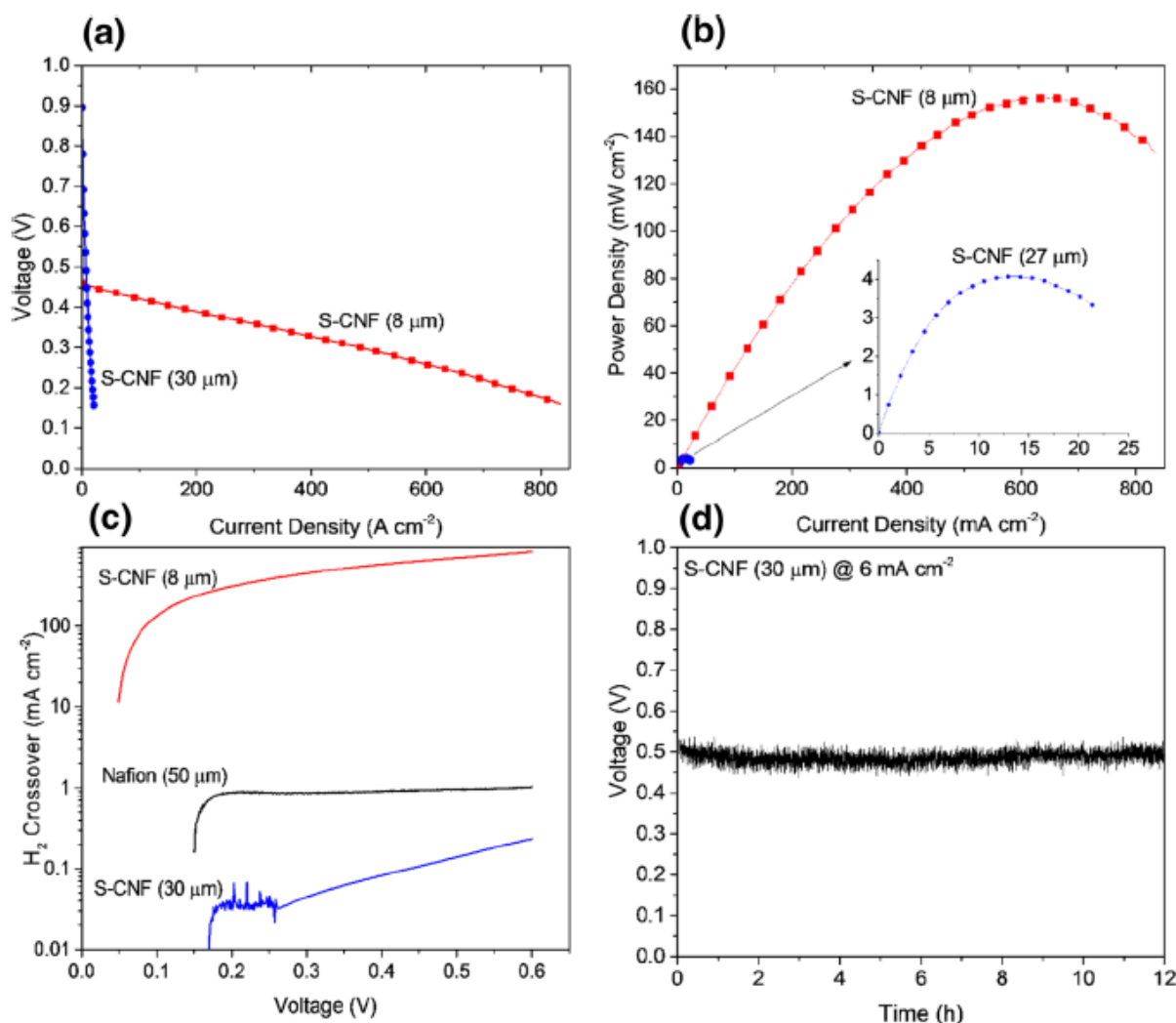
6.2.2 Celulozna nanovlakna

Celulozna nanovlakna (CNF) se obično proizvode putem mehaničke obrade biljne biomase koja se najprije tretira natrijevim hidroksidom i natrijevim hipokloritom kako bi se odvojila od hemiceluloze i lignina. Metode od gore prema dolje (*engl. Top-down methods*) kao što je homogenizacija visokim tlakom, mikrofluidizacija, rafiniranje i mljevenje uvode smični stres koji defibrilira preostala celulozna mikrovlakna što rezultira nanovlaknima s promjerima u rasponu od 10 do 200 nm i duljine u par mikrona [139]. CNF se također može proizvesti s metodom odozdo prema gore (*engl. Bottom-up method*) kroz hidrolizu elektropredenog celuloznog acetata koja ima dodatnu prednost proizvodnje duljih vlakana u usporedbi s ranije spomenutom metodom [140]. CNF zadržava povoljna mehanička svojstva celuloze uz kemijsku modifikaciju koju daju njegove hidroksilne skupine koje tvore umreženu strukturu koja može djelovati kao matrica za podršku u kompozitnim sustavima.



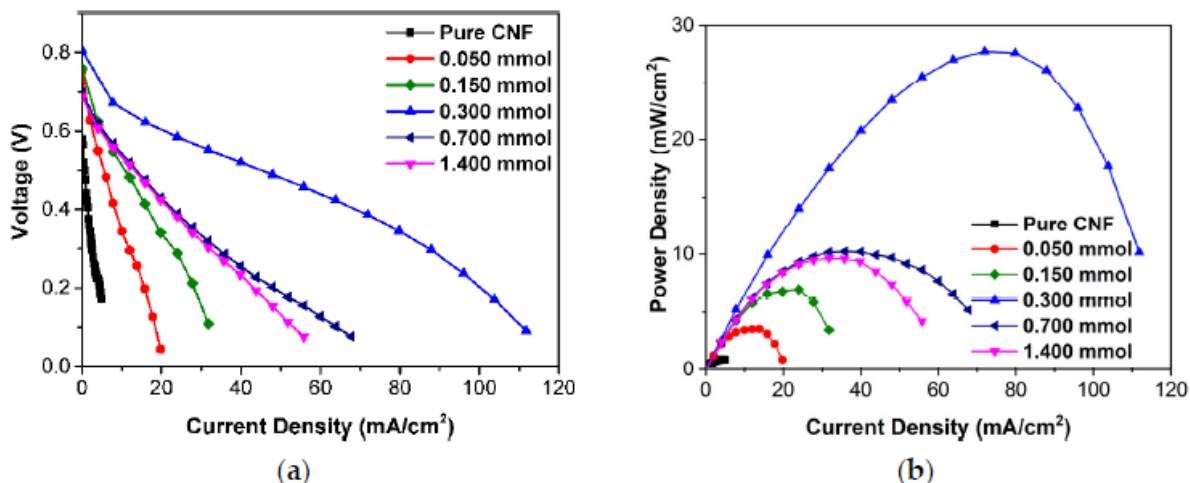
Slika 6.16 Stvaranje CNF-a putem (a) metodom odozgo prema dolje kao što je mljevenje i (b) metodom odozdo prema gore kao što je elektropredenje i hidroliza [13]

Bayer i sur. [141] istraživali su biopolimerne membrane na bazi sulfoniranih celuloznih nanovlakana (S-CNF) kao alternativa skupim fluoropolimernim membranama poput Nafiona. Korištene su tri vrste membrana: obična nanoceluloza (CNF), kristalinična nanoceluloza (CNC) i sulfonirana nanoceluloza (S-CNF). CNF je pokazala izvrsnu mehaničku čvrstoću, ali nisku protonsku vodljivost, dok je CNC imala veću vodljivost, ali lošu mehaničku stabilnost. S-CNF membrane imale su protonsku vodljivost od $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ i znatno nižu propusnost vodika od Nafiona, čime su pokazale potencijal za gorivne članke. Jedna membrana je izrađena postupkom naprskavanja, pri čemu se sulfonirana nanocelulozna suspenzija ravnomjerno nanosi direktno na elektrokatalitički sloj, u procesu sličnom 3D printanju. Tanke membrane ($8 \mu\text{m}$) izrađene ovim postupkom omogućile su visoku gustoću struje ($>0.8 \text{ A cm}^{-2}$) i snagu od 156 mW cm^{-2} . Glavni izazovi su nizak otvoreni napon zbog eventualnih mikropukotina u membrani te potreba za optimizacijom procesa. Ipak, izuzetno niska cijena ($50 \$ \text{ m}^{-2}$) i biorazgradivost čine ovu tehnologiju obećavajućom za komercijalne i jednokratne primjene.



Slika 6.17 Polarizacijske krivulje i krivulje gustoće snage gorivnih članaka s membranom: (a) S-CNF debljine 30 μm , (b) S-CNF debljine 8 μm , (c) Usporedba vodikove propusne gustoće struje za Nafion i biopolimerne membrane na bazi S-CNF, (d) Test trajnosti gorivnog članka s S-CNF membranom debljine 30 μm [141]

Li i sur. [142] istraživali su biopolimerne membrane izrađene od celuloznih nanovlakana (CNF) dobivenih iz drvene pulpe. Korištene su četiri vrste membrana: CNF-1 (bez umrežavanja limunskom kiselinom), CNF-2 i CNF-4 (niski i visoki udio limunske kiseline) te CNF-3 (optimalno umrežavanje limunskom kiselinom, 0.300 mL 1M limunske kiseline). Najbolje performanse pokazala je CNF-3, s vodljivošću od 9.4 mS cm^{-1} i gustoćom snage od 27.7 mW cm^{-2} pri 80°C , što je 30 puta više od neumrežene membrane (CNF-1). Postupak izrade uključuje TEMPO oksidaciju drvene pulpe i umrežavanje s limunskom kiselinom, nakon čega slijedi sušenje i termičko prešanje. Umrežavanje limunskom kiselinom povećalo je mehaničku fleksibilnost, smanjilo poroznost i poboljšalo protonsku vodljivost zahvaljujući formiranju esterskih veza i dodatnim karboksilnim skupinama. Rezultati pokazuju da su ovakve biljne membrane održiva i učinkovita alternativa za PEM gorivne članke.

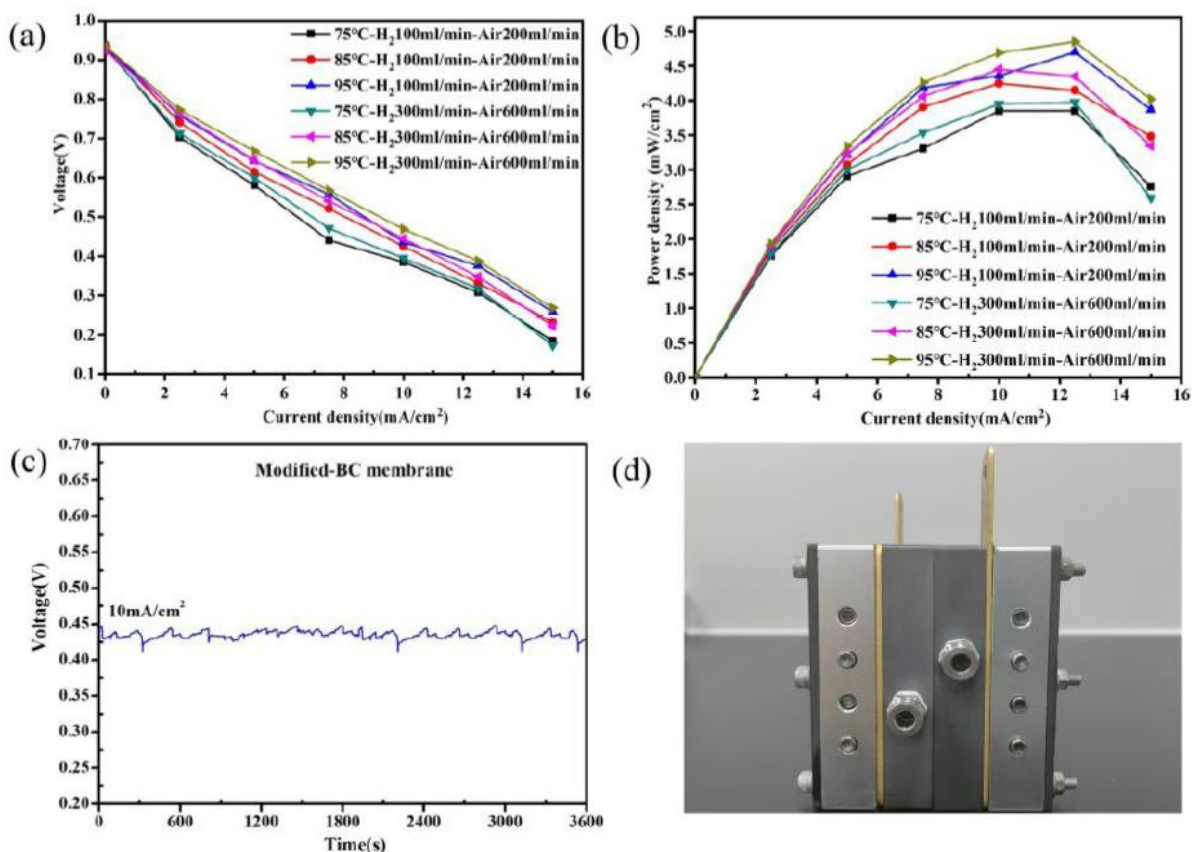


Slika 6.18 (a) Polarizacijske krivulje i (b) krivulje gustoće snage svih membrana [142]

6.2.3 Bakterijska celuloza

Bakterijska celuloza (BC) je vrlo kristalna ekstracelularna tvar koju čine više vrsta bakterija uključujući one iz rodova *Gluconacetobacter* i *Komagataeibacter*, s vrstama visokog prinosa kao što je *Gluconacetobacter xylinus* (također poznat kao *Acetobacter xylinum* i *Komagataeibacter xylinus*) koji pokazuje obećavajući potencijal za upotrebu u industrijskoj proizvodnji [143]. Nanovlaknasta 3D struktura je 100 puta tanja od biljne celuloze te ima veću vlačnu čvrstoću, indeks kristalnosti i sposobnost zadržavanja vode [144]. Također je omiljena zbog svoje visoke čistoće, gdje su lignin i hemiceluloza koji se obično nalaze u biljnoj celulozi odsutni. Reaktivne hidroksilne skupine prisutne u strukturi celuloze omogućuju kemijske modifikacije kao što je pričvršćivanje funkcionalnih skupina koje omogućuju ionsku provodljivost.

Yang i sur. [145] istražili su dvije vrste biopolimernih membrana na bazi bakterijske celuloze: nemodificirana membrana (Unmodified-BC) i modificirana membrana (Modified-BC) s 3-aminopropiltriethoxysilanom (*engl. 3-aminopropyltriethoxysilane*, APTES). Nemodificirana membrana pokazala je vrlo slabu vodenu stabilnost i nisku protonsku vodljivost, dok je modificirana membrana pokazala znatno poboljšana svojstva. Najveća protonska vodljivost Modified-BC membrane iznosila je 62.2 mS/cm pri 95 °C i 100% relativne vlažnosti, a maksimalna snaga u gorivnom članku iznosila je 4.85 mW/cm². Otvoreni napon gorivnog članka bio je 0.92 V, a membrana je pokazala stabilan rad tijekom jednog sata pri konstantnom opterećenju. Membrana je pripremljena metodom lijevanja iz otopine nakon što je APTES prethodno hidroliziran i kemijski vezan za površinu bakterijske celuloze. Unatoč nižoj snazi u odnosu na Nafion, prednosti ove membrane uključuju visoku mehaničku čvrstoću (86 MPa), kemijsku stabilnost i deset puta nižu cijenu, što je čini prikladnom za biorazgradive i jednokratne vodikove gorivne članke.

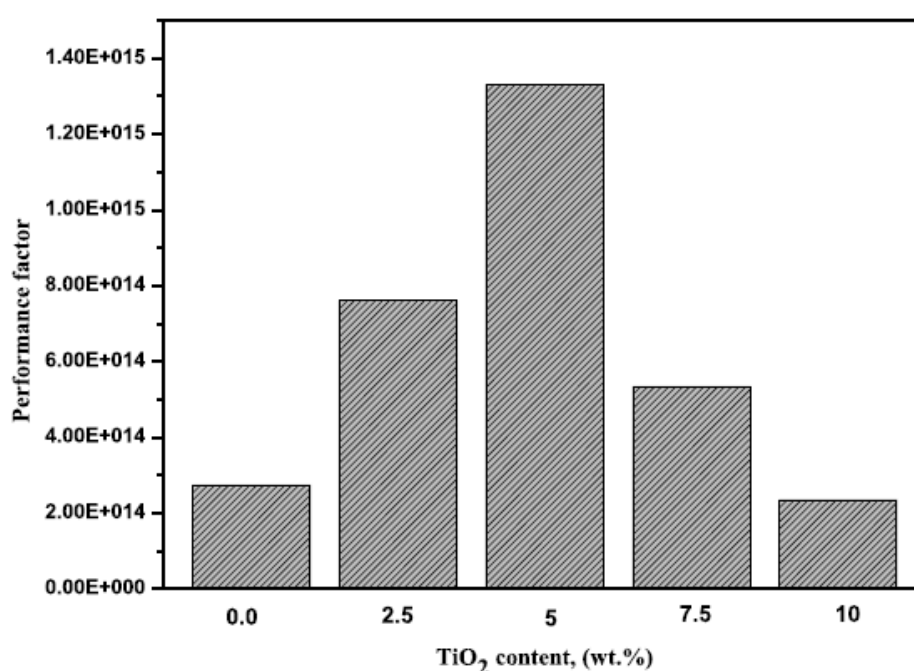


Slika 6.19 (a) Polarizacijske krivulje jediničnog gorivnog članka pri 100% RH, (b) krivulje gustoće snage pri 100% RH, (c) stabilnost izlaznog napona pri 100% RH i 85 °C za gustoću struje 10 mA/cm², (d) fotografija jediničnog gorivnog članka korištenog za ispitivanja [145]

6.2.4 Celulozni acetat

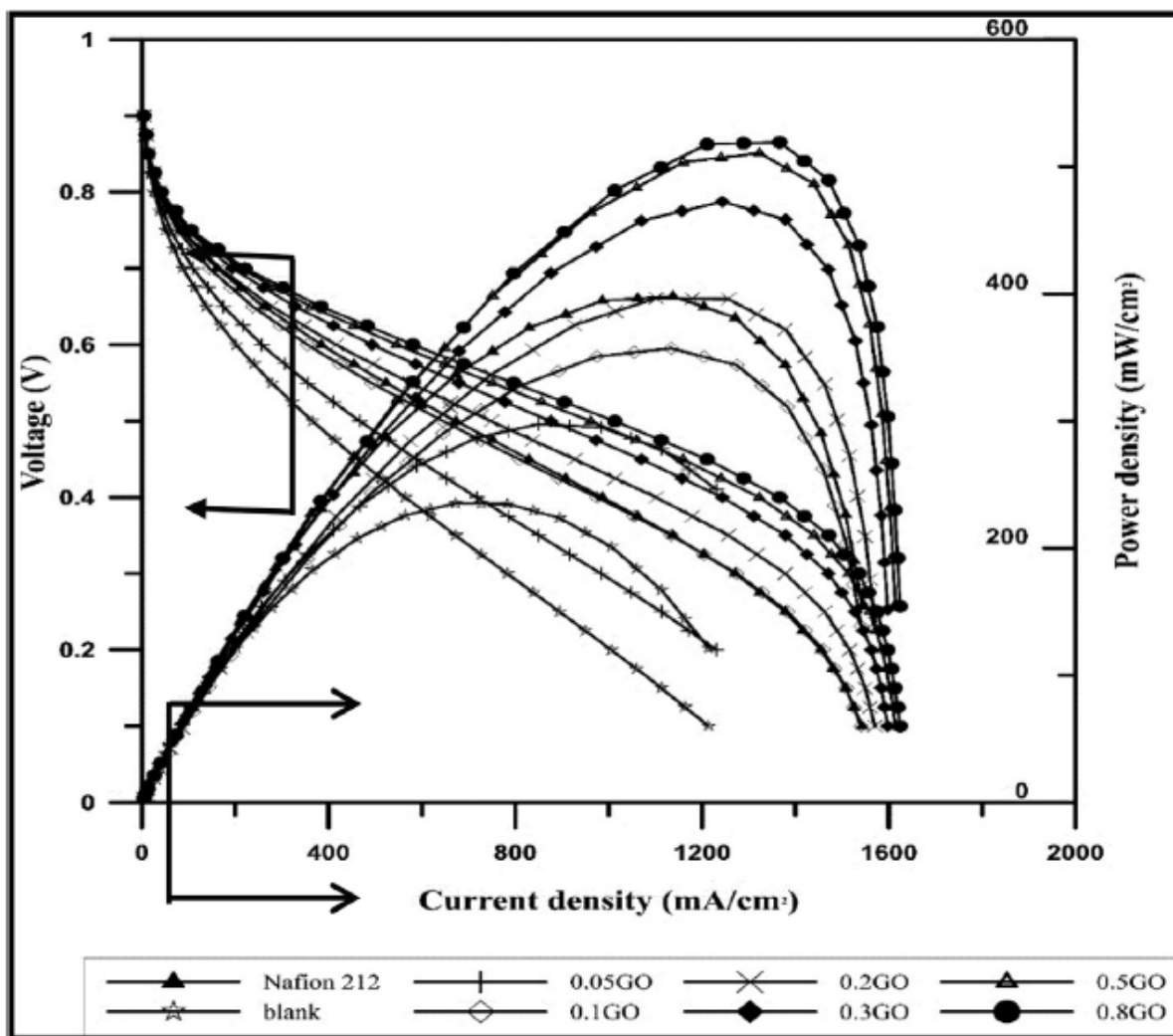
Celulozni acetat (CA) je derivat celuloze u kojem se tri hidroksilne skupine u svakoj anhidroglukoznoj jedinici mogu zamijeniti acetilnim skupinama. Stupanj supstitucije (DS) diktira je li CA klasificiran kao monoacetat ($DS < 2.2$), diacetat ($DS = 2.2-2.7$) ili triacetat ($DS = 2.7-3.0$) [146]. Zamjena hidroksila s acetilima remeti kristalnost celuloze i omogućuje topljivost u uobičajenim organskim otapalima. Celulozni diacetat, na primjer, topljiv je u acetonu, dok celuloza nije, što omogućuje preoblikovanje kroz pređenje i druge procese oblikovanja. Jedan od najčešćih načina pripreme CA je reakcija celuloze s anhidridom octene kiseline u bezvodnoj otopini octene kiseline sa sumpornom kiselinom kao katalizatorom. Reakcija se izvodi u suvišku kako bi se proizveo celulozni triacetat koji se zatim hidrolizira da bi se djelomično uklonile acetilne skupine i postigao željeni stupanj supstitucije. Prije svega, hidrofilnost celulozne strukture smanjuje se kako se više hidroksila supstituira s acetilima [147].

Khalifa i sur. [148] razvili su biopolimerne membrane na bazi fosforilirane celulozne acetatne matrice (Ph-CA) s dodatkom nanočestica titanijeva dioksida (TiO_2) u različitim udjelima (0, 2.5, 5, 7.5 i 10% masenog udjela). Korištene su membrane označene kao $\text{TiO}_2/\text{Ph-CA-x}$, pri čemu je “x” maseni udio TiO_2 . Najbolje performanse postignute su s 5% masenog udjela TiO_2 , pri čemu je membrana pokazala najveći IEC (1.13 meq/g na 25 °C i 2.01 meq/g na 80 °C) te najnižu metanolску propusnost ($0.98 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$), što je znatno bolje od Nafiona ($1.14 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$). Mehanička čvrstoća membrane s 7.5% masenog udjela TiO_2 iznosila je 58 MPa, dok je kontaktni kut pokazivao dobru hidrofilnost do 5% masenog udjela. Dodavanje više od 5% TiO_2 dovelo je do smanjenja ionske izmjenjivačke sposobnosti i hidrofilnosti zbog aglomeracije čestica. Membrane su pokazale dobru termičku stabilnost (do 541 °C) i kemijsku otpornost na Fenton-ovu otopinu. Zaključno, optimalan udio TiO_2 bio je 5% masenog udjela, pri kojem su postignute najbolje ukupne performanse za primjenu u DMFC-u.



Slika 6.20 Faktor učinka kao funkcija sadržaja TiO_2 nanočestica [148]

Madih i sur. [149] razvili su biopolimerne membrane na bazi celuloznog acetata (CA) ojačane nanočesticama grafen oksida (GO) u različitim udjelima (od 0.05 do 0.8% masenog udjela). Testirano je sedam vrsta membrana, označenih kao CA-GO-X, gdje X označava postotni udio GO. Membrana s najvećim udjelom GO (0.8%) pokazala je najbolja svojstva: protonsku vodljivost od 15.5 mS/cm i gustoću snage od 519 mW/cm² pri temperaturi od 60 °C i relativnoj vlažnosti od 100%, što je više od Nafiona 212 (401 mW/cm²). Povećanje udjela GO poboljšalo je ionski kapacitet (IEC do 1.18 meq/g), sposobnost upijanja vode (do 24%) i mehaničku čvrstoću (do 58 MPa), ali je smanjilo toplinsku stabilnost. Čista CA membrana imala je znatno nižu vodljivost (1.21 mS/cm) i snagu (235 mW/cm²), dok su međufazne membrane pokazivale postupna poboljšanja s povećanjem GO udjela. Membrane s 0.3–0.5% masenog udjela GO-a također su ostvarile konkurentne performanse uz balansirana mehanička i elektrokemijska svojstva. Ove rezultate čini posebno značajnima činjenica da su membrane izrađene jednostavnim lijevanjem iz otopine, što ukazuje na njihov potencijal za ekološki prihvatljivu i jeftinu proizvodnju za PEM gorivne članke.



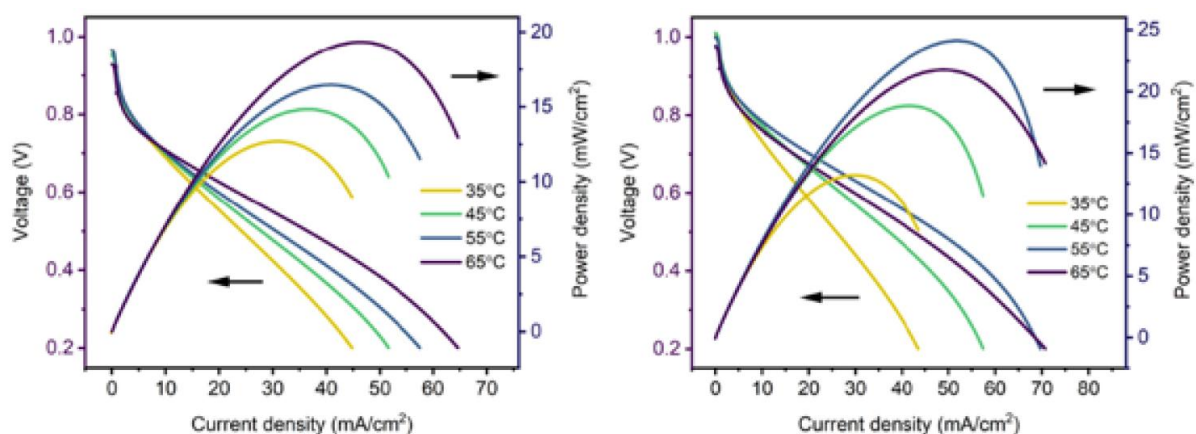
Slika 6.21 Polarizacijske krivulje i krivulje gustoće snage za čistu CA membranu, CA/GO nanokompozitne membrane i Nafion 212 [149]

Khalaf i sur. [150] pripremili su fosforilirane PEM membrane na bazi poli(vinil alkohola) (PVA) i celuloznog acetata (CA) za primjenu u DMFC-u. Membrane su sintetizirane tehnikom izlivanja otopine, a njihova svojstva ispitivana su ovisno o udjelu CA, koncentraciji ortofosforne kiseline (*engl. Ortho phosphoric acid*, OPA) i glutaraldehida (*engl. Glutaraldehyde*, GA). Rezultati su pokazali da fosforilirane PVA/CA membrane postižu protonsku vodljivost od 0.035 S/cm na 25 °C i 0.05 S/cm na 70 °C, uz ionski izmjenjivački kapacitet (IEC) od 2.1 meq/g. Osim toga, membrane su pokazale nisku propusnost za metanol (1.08×10^{-10} cm²/s), što je značajno niže u usporedbi s Nafion 117 membranama. Fosforilacija je poboljšala protonsku vodljivost i mehanička svojstva, dok je dodavanje CA smanjilo bubrenje i poboljšalo stabilnost. Ove membrane predstavljaju obećavajuću jeftinu alternativu za komercijalne membrane u DMFC aplikacijama.

6.3 Keratin

Keratin je biopolimer na bazi proteina poznat po svojim robusnim mehaničkim svojstvima i sposobnosti samosastavljanja [151]. Keratini su klasificirani kao "tvrdi", koji proizlaze iz dlake i "meki", koji potječu iz epitelno tkiva. Tvrdi keratini su obično povezani s višim sadržajem cisteinskog ostatka, dajući veće stupnjeve na bazi sumpornog umrežavanja [152]. Dakle, kao vlaknasti protein, keratini su vrlo stabilni polimeri i netopljivi. Također, keratini se dijele na α -keratine i β -keratine. α -keratini imaju strukturu u obliku čvrsto zamotane desnokretne spirale s 3.6 aminokiselina po zavoju. Ova tercijska struktura uspostavlja se preko vodikovih veza u bočnim lancima. Općenito, β -keratin je primarni materijal u kosi i vuni stabiliziran vodikovom vezom između karboksilne i amino skupine. β -keratin se obično nalazi u gmazovima i pticama i znatno je izazovan za izvlačenje [153]. Za energetske primjene, keratini su nevjerojatno korisni zbog svoje prisutnosti dušikovih atoma koji pospješuju aktivaciju ugljika za transport iona kao i svojstva biopolimera kao što je biorazgradivost [154].

Miserez i sur. [155] istražili su uporabu keratinskih membrana dobivenih iz industrijskog otpada kokošjeg perja za primjenu u gorivnim člancima. Membrane su pripremljene ekstrakcijom keratina, formiranjem amiloidnih vlakana toplinskom obradom te oksidativnom modifikacijom za povećanje protonске vodljivosti. Rezultati su pokazali da modificirane keratinske membrane (Keratin-M) postižu ionski izmjenjivački kapacitet od 1.56 meq/g i protonsku vodljivost od 6.3 mS/cm u vodi, što je značajno više u usporedbi s neobrađenim membranama. Dodatno, membrane su pokazale 3 puta manju propusnost za metanol u odnosu na Nafion, što ih čini obećavajućim kandidatima za DMFC. Također, testiranje u jediničnom gorivnom članku pokazalo je snagu od 25 mW/cm² pri 55 °C, dok su membrane također uspješno korištene u protonskim tranzistorima i elektrolizatorima za proizvodnju vodika. Ovi rezultati ističu potencijal keratinskih membrana kao jeftine i održive alternative komercijalnim PEM membranama.



Slika 6.22 Performanse jediničnog gorivnog članka s keratinskim membrana s vodikom i zrakom (slika lijevo), vodikom i kisikom (slika desno) [155]

Gustian i sur. [156] istražili su protonski vodljive membrane na bazi bakterijske celuloze i keratina iz ljudskih noktiju, pripremljene u različitim masenim omjerima (4.5:0.5, 4.3:0.7 i 4:1). Analize su potvrdile interakcije između bakterijske celuloze i keratina kroz vodikove veze te pokazale da membrane imaju polukristalnu strukturu, što doprinosi njihovoj mehaničkoj čvrstoći. Najveća protonska vodljivost postignuta je za membranu s omjerom 4:1 (4.572×10^{-5} S/cm pri 25 °C), dok je stupanj bubrenja iznosio 32.50%. Ovi rezultati upućuju na to da dodavanje keratina poboljšava protonsku vodljivost zahvaljujući prisutnosti amino skupina, koje olakšavaju prijenos protona. Iako su performanse membrana još uvijek niže u usporedbi s Nafionom, ova istraživanja ističu potencijal bakterijske celuloze i keratina kao jeftinih i održivih alternativa za primjenu u gorivnim člancima. Dodatno, membrane su pokazale dobru toplinsku stabilnost i mehanička svojstva, što ih čini obećavajućim materijalima za daljnji razvoj.

6.4 Kolagen

Kolagen je polimer na bazi proteina koji služi kao primarna strukturna proteinskim komponentama u biološkim sustavima [157]. Kolagen je poznat po svom vlaknastom, hijerarhijskom sastavu što u konačnici daje trostruku zavoju za kvaternarnu strukturu poznatu kao tropokolagen. Ti se tropokolageni zatim povezuju u snopove i formiraju kolagenska vlakna. Ovaj novi dizajn polimera osigurava izvrsna mehanička svojstva kolagena uključujući elastičnost i čvrstoću [158]. Slično prethodnim polimerima, kolagen je bogat raznim atomima kao što su dušik, kisik, a posebno ugljik. To se pretvara u aplikacije za doping kako bi se dodatno potaknula elektrokemijska svojstva u biopolimerima [159]. Zanimljivo, kolagen za električne primjene često potječe iz kožnog otpada, naglašavajući važnost ponovne upotrebe u ovoj potrazi za održivim energetske rješenjima [160].

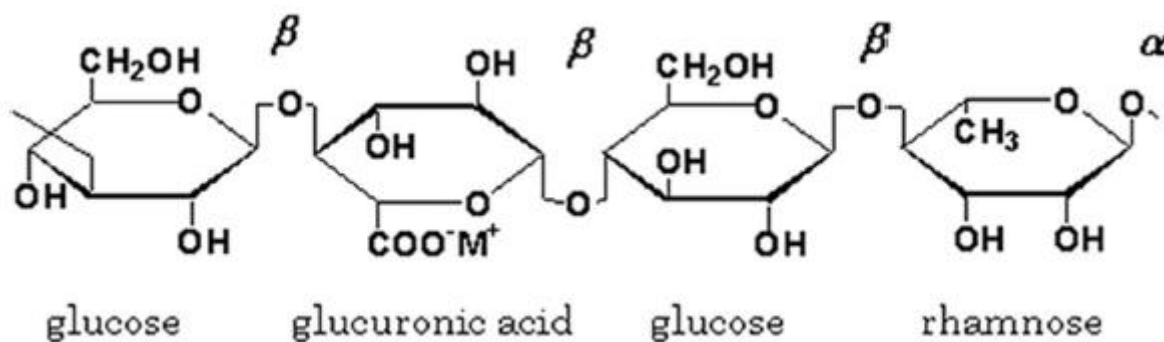
Furuseki i sur. [161] istražili su biopolimerne membrane sastavljene od kolagena i imidazola s ciljem postizanja anhidrovodne protonske vodljivosti, tj. vodljivosti bez potrebe za vlagom. Ispitivane su dvije vrste membrana: čisti kolagen i imidazol-kolagen kompozit, pri čemu je koncentracija imidazola varirana ($n = 0$ do 4.0). Optimalna protonska vodljivost postignuta je kod kompozita s koncentracijom imidazola $n = 2.0$, gdje je izmjerena vodljivost iznosila oko 1×10^{-3} S/m pri 200 °C. Ova vrijednost nadmašuje druge biološke anhidrovodne vodiče poput hidroksiapatit-kolagen membrana. Eksperimentalna mjerenja pokazala su da vodljivost raste s povećanjem udjela imidazola do $n = 2.0$, nakon čega opada zbog inhibicije rotacije imidazola, što onemogućuje prijenos protona. Pokazano je da vodljivost okomito na smjer kolagenskih vlakana iznosi deset puta više nego paralelno na njih, što potvrđuje model prijenosa protona putem prekidanja i ponovne uspostave vodikovih veza između imidazola i bočnih lanaca kolagena. Ova anhidrovodljiva biomembrana pokazuje potencijal za primjenu u PEM gorivnim člancima na visokim temperaturama bez potrebe za dodatnim ovlaživanjem.

Ali i sur. [162] razvili su četiri vrste biopolimernih membrana sastavljene od kolagena, hitozana i ionske tekućine s različitim količinama poli(etilen-glikola) (engl. *Polyethylene glycol*, PEG) kao plastifikatora. Sve membrane su pripremljene metodom lijevanja iz otopine, a cilj je bio poboljšati protonsku vodljivost i elastičnost membrana za primjenu u PEM gorivnim člancima. Prva membrana (bez PEG-a) imala je najnižu vodljivost od 6.2×10^{-5} S/cm, dok je četvrta membrana s najvišim udjelom PEG-a (0.5 g) postigla najveću vodljivost od 1.173×10^{-3} S/cm. Dodavanje PEG-a poboljšalo je vodljivost jer potiče disocijaciju ionskih parova, dok su sve membrane pokazale visoku elastičnost. Ipak, vodljivost je i dalje niža od Nafiona (0.1 S/cm), pa je predloženo dodatno optimizirati sastav, posebno količinu IL-a i hitozana. Autori također predlažu ispitivanja hidratiziranih membrana i njihovu stabilnost na povišenim temperaturama, kako bi se poboljšala njihova primjenjivost u visokotemperaturnim PEM sustavima.

6.5 Gelan guma

Gelan guma (*engl. Gellan gum*) je topljivi u vodi anion polisaharid, kojeg proizvodi bakterija, *Sfingomona elodeja* [163]. Može se koristiti samostalno ili se može koristiti s drugim proizvodima za dobivanje različitih svojstava, uključujući termoreverzibilne membrane (koje pokazuju reverzibilna svojstva pri zagrijavanju i hlađenju). S obzirom na kemijsku strukturu, gelan guma je heteropolisaharid sastavljen od složenih tetrasaharida ponavljajućih jedinica koje se sastoje od α -L-ramnoze (Rha), β -D-glukoze (Glc) i β -D-glukuronske kiseline (GlcA) u omjeru 1:2:1. Slika 6.23 prikazuje strukturu gelan gume. Sadrži dobru količinu skupine -OH, na koju se može vezati kation bilo koje soli za povećanje nosioca naboja. Dostupna je kao niski acil koji stvara tvrde, lomljive gelove i visoki acil koji stvara meke, elastične, nelomljive gelove. Jedinstveno svojstvo gelan gume je njena sposobnost proizvodnje otopine niske viskoznosti. Također ima visoku toplinsku stabilnost do 120 °C zbog čega se može primijeniti u elektrokemijskim uređajima [164].

Naachiyar i sur. [165] razvili su biopolimerne membrane na bazi gelan gume dopirane s različitim koncentracijama amonijeva tiocijanata (*engl. Ammonium thiocyanate*, NH_4SCN), i to u udjelima od 0.8 do 1.2 M % masenog udjela. Sve membrane su pripremljene metodom lijevanja iz otopine, a optimalne elektrokemijske karakteristike pokazala je membrana s 1.1 M % masenog udjela NH_4SCN . Ova membrana imala je najvišu protonsku vodljivost od $1.41 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, najnižu kristalnost (8.85%) i nisku temperaturu staklastog prijelaza (42.98 °C), što ukazuje na visok stupanj amorfности pogodnog za prijenos protona. Najbolja membrana korištena je u konstrukciji jediničnog PEM gorivnog članka koji je postigao izlazni napon od 580 mV. Također, ista membrana iskorištena je za izradu protonske baterije s otvorenim naponom od 1.62 V i trajanjem pražnjenja od 60 sati pri niskom opterećenju. Ovi rezultati pokazuju velik potencijal gelan gume kao održivog i učinkovitog materijala za primjenu u elektrokemijskim uređajima.

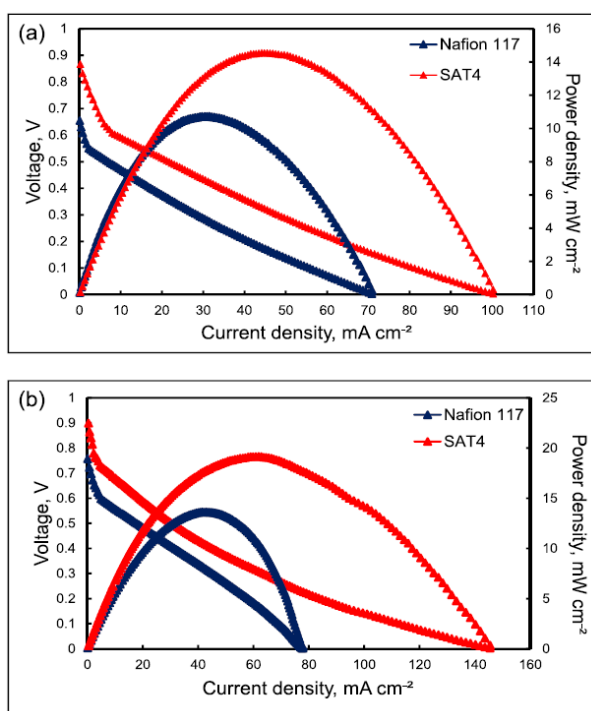


Slika 6.23 Struktura gelan gume [165]

6.6 Natrijev alginat

Natrijev alginat (*engl. Sodium alginate*, SA) je hidrofilni anionski polisaharid koji se dobiva iz smeđih algi, koje pripadaju obitelji Laminariaceae. Glavni izvori su alge *Laminaria hyperborea*, *Macrocystis pyrifera* i *Ascophyllum nodosum* [166]. SA je razgranat polimer, a kemijski sastav sastoji se od β -(1 $\rightarrow$ 4)-vezane-D-manuronske kiseline i α -(1 $\rightarrow$ 4)-povezani ostaci L-guluronske kiseline. SA je biorazgradiv, biokompatibilan, manje toksičan, dobro želirajuće i stabilizirajuće sredstvo. Stoga se koristi u medicinske svrhe, obradu hrane, kozmetici i raznim drugim područjima. Međutim, čiste SA membrane imaju neke nedostatke kao što je veliko bubrenje i loša mehanička svojstva [167].

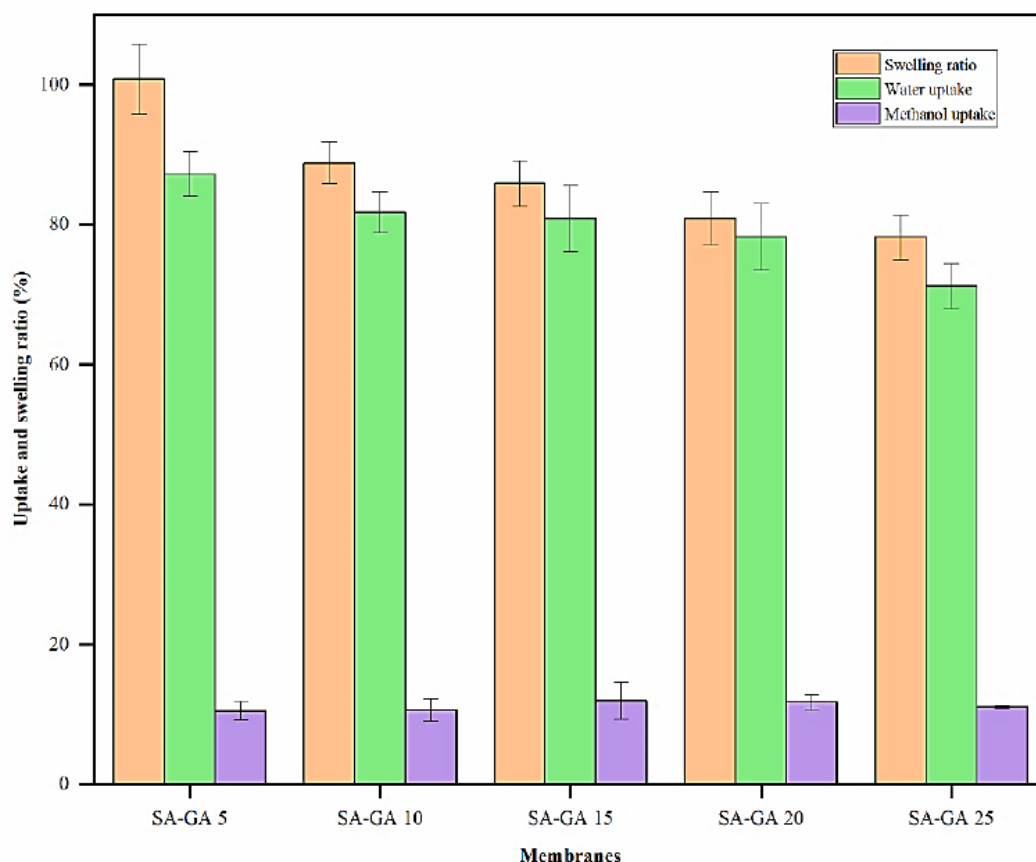
Shaari i sur. [168] razvili su biopolimerne membrane na bazi natrijeva alginata dopirane s različitim udjelima nanočestica titanijeva dioksida (TiO_2), i označene kao SAT1 do SAT5 (od 5 do 25% masenog udjela). Sve membrane su testirane u jediničnom DMFC-u, a najbolju izvedbu pokazala je SAT4 membrana s 20% masenog udjela TiO_2 . Ta je membrana imala najveću protonsku vodljivost od 16.8 mS/cm pri 30 °C, najnižu propusnost metanola ($1.95 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) i najveću selektivnost od $8.615 \times 10^4 \text{ S cm}^{-3}$. U jediničnom gorivnom članku SAT4 membrana je postigla maksimalnu gustoću snage od 19.13 mW/cm² na 60 °C, što je više od Nafiona 117 (13.63 mW/cm²) u istim uvjetima. Mehanička čvrstoća iznosila je 4.3 MPa, a membrana je pokazala i dobru kemijsku otpornost, ostavši netaknuta nakon 192 sata u 2 M metanolu pri 60 °C. Usporedbom s drugim biomembranama (npr. SA/glicerol, SA/SGO), SAT4 pokazuje najbolji balans između vodljivosti, stabilnosti i selektivnosti. Ovi rezultati potvrđuju da je SA/ TiO_2 biomembrana obećavajuća i održiva alternativa za komercijalne DMFC membrane.



Slika 6.24 Polarizacijske krivulje i krivulje gustoće snage dobivene za Nafion 117 i kompozitnu membranu SAT4 s koncentracijom metanola 4M pri temperaturi a) 30 °C i b) 60 °C [168]

Vijitha i sur. [169] razvili su četiri vrste biopolimernih membrana na bazi natrijeva alginata, sulfoniranih pomoću dvaju monomera: 2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonske kiseline (SA-g-AMPS) i natrijeva 4-vinilbenzensulfonata (SA-g-SVBS), koje su potom miješane s poli(vinil-alkoholom) (PVA). Rezultirajuće membrane su označene kao PSAAM i PSASB, dok su njihove kompozitne verzije s dodatkom 10 % fosfomolibdenske kiseline (*engl. Phosphomolybdic acid*, PMA) označene kao PSAAM-PMA i PSASB-PMA. Najveću protonsku vodljivost pokazala je membrana PSAAM-PMA s 59.23 mS/cm, dok je PSASB-PMA postigla 45.66 mS/cm. Metanolska propusnost obje kompozitne membrane također je bila niska (1.36×10^{-6} cm²/s i 1.61×10^{-6} cm²/s), znatno bolja u usporedbi s čistim membranama. Uspješne karakterizacije putem različitih analiza pokazale su dobru homogenost i stabilnost. Zahvaljujući niskoj propusnosti metanola, visokoj protonskoj vodljivosti i ekološki prihvatljivom sastavu, ove membrane pokazuju velik potencijal za primjenu u vodikovim gorivnim člancima.

Yusoff i sur. [170] istražili su biopolimerne membrane na bazi natrijeva alginata (SA), koje su umrežene glutaraldehydom (GA) i plastificirane s 5% glicerola kako bi se poboljšale njihove ionske i mehaničke karakteristike za primjenu u gorivnim člancima. Pripremljeno je pet različitih membrana (SA-5 do SA-25), koje sadrže između 5 i 25% GA. Najbolju protonsku vodljivost postigla je membrana SA-15 s vrijednošću od 8.28 mS/cm, dok je najvišu ionsku izmjenjivačku sposobnost (IEC) imala SA-25 (1.293 meq/g). S obzirom na mehaničke karakteristike, SA-25 membrana je imala najveću vlačnu čvrstoću (251.39 MPa), dok su SA-15 i SA-20 također pokazale dobru čvrstoću uz smanjenu elastičnost.



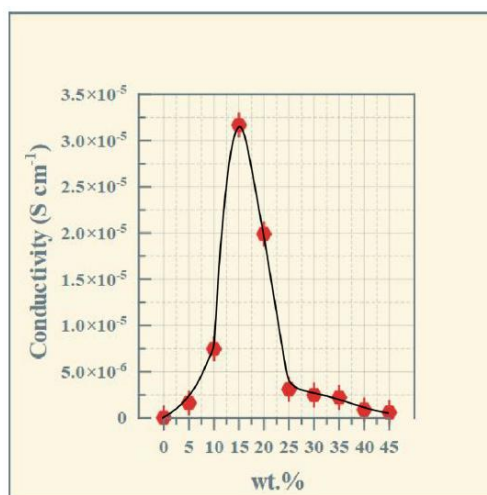
Slika 6.25 Stupanj bubrenja i upijanja vode umreženih SA membrana [170]

6.7 Škrob

Škrob, prirodni polisaharid dobiven iz biljaka, privukao je značajnu pozornost kao održiv i biorazgradivi materijal za razne primjene, posebno u uređajima za pohranu energije i elektrolitima [171]. Niska cijena i sposobnost oblikovanja fleksibilnih filmova čine ga idealnim kandidatom za upotrebu u čvrstim polimernim elektrolitima (*engl. Solid polymer electrolytes, SPE*) [172]. U kombinaciji sa solima poput natrijev hidrogensulfat (*engl. Sodium hydrogen sulfate, SHS*), elektroliti na bazi škroba očekuje se da će pokazati povećanu ionsku vodljivost i mehaničku stabilnost, što ih čini prikladnim za gorivne članke i ostale elektrokemijske uređaje [173].

Al-Othman i sur. [174] istraživali su kompozitne membrane na bazi škroba i hitozana za primjenu u vodikovim gorivnih članaka. Čista škrobna membrana postigla je protonsku vodljivost od 2.1×10^{-3} S/cm, ali je bila mehanički krhka. Dodatkom hitozana u omjerima od 23-48% masenog udjela, poboljšane su i protonska vodljivost i mehanička svojstva, pri čemu je optimalni omjer od 38% hitozana rezultirao vodljivošću od 2.8×10^{-3} S/cm. Također je ispitan utjecaj ionske tekućine diethylmethyllumonium methanesulfonate na svojstva membrana. Međutim, dodavanje ionske tekućine smanjilo je protonsku vodljivost za 45-65%, što ukazuje na negativan utjecaj na performanse. Istraživanje je ukazalo na potencijal škrob/hitozan membrana kao ekološki prihvatljive alternative, ali je potrebno daljnje poboljšanje svojstava, posebno u kombinaciji s ionskim tekućinama.

Hassan i sur. [175] istraživali su čvrste biopolimerne elektrolitske membrane na bazi škroba i natrijevog hidrogensulfata (SHS) pripremljene metodom lijevanja otopine. Čiste škrobne membrane bile su prozirne i mehanički nestabilne, dok je dodatak SHS-a u koncentracijama od 5 do 45% masenog udjela uzrokovao promjene u morfologiji i strukturi. Membrana s 15% SHS-a postigla je najveću ionsku vodljivost od 3.17×10^{-5} S/cm, što se pripisuje povećanju broja mobilnih iona i smanjenju kristalnosti. Međutim, daljnje povećanje koncentracije SHS-a (do 45%) dovelo je do smanjenja vodljivosti zbog agregacije iona i strukturnih promjena. SEM (*engl. Scanning electron microscope*) analiza pokazala je da dodatak SHS-a mijenja površinsku morfologiju, od glatke do hrapave i neravne, što utječe na mehanička svojstva. Druge analize su potvrdile interakcije između škroba i SHS te promjene u strukturi. Ove membrane pokazuju potencijal za primjenu u energetskim uređajima, ali je potrebno dodatno optimizirati njihova svojstva kako bi se postigla veća vodljivost i stabilnost.



Slika 6.26 Protonska provodljivost biopolimernih membrana na bazi škroba s različitim postotcima masenog udjela natrijevog hidrogensulfata (SHS) [175]

Tablica 6.1 Popis protonskih vodljivosti raznih biopolimernih membrana

Oznaka	σ [mS/cm]	Mjerni uvjeti	Ref
s-CS/PEO/s-GO (6 wt%)	111.11	80 °C/100% RH	[103]
	48.3	30 °C/100% RH	
CH5	19.4	65 °C/100% RH	[104]
	12.1	RT/100% RH	
CS/PGO (2.0)	36	/	[110]
PCS/N-CNT-5	45	80 °C/100% RH	[111]
Chitosan/Fly Ash 10%	6.863	/	[113]
CS-PAni/SiO ₂ -3	8.39	80 °C/100% RH	[114]
CS-WQAT-4	35.3	80 °C/100% RH	[118]
CS-HPA-PTA	12	70 °C/100% RH	[119]
CS-STA	4.88	25 °C/100% RH	[120]
M-10	12.4	25 °C/100% RH	[123]
CS/SO ₃ H-UiO-66@HNTs-10	46.2	80 °C/100% RH	[127]
	14.9	20 °C/100% RH	
CS/PS@CNT-5	26	RT/100% RH	[129]
CS/PD@CNT-5	25	RT/100% RH	[129]
CPCN@IL-3	2.152	70 °C/100% RH	[130]
	1.394	30 °C/100% RH	
ML-CNC-2	62.71	70 °C/100% RH	[134]
Cell-Im	0.214	RT	[135]
NCC-3/PVDF	0.0757	25 °C/100% RH	[136]
SPEEK-MCC-3	186	110 °C/100% RH	[137]
SPEEK-DAC-3	152	110 °C/100% RH	[137]
Cellulose_mixedacids_1M_RDP	11	90 °C/100% RH	[138]
	4	30 °C/100% RH	
S-CNF	2	120 °C/100% RH	[141]
CNF-3	9.4	80 °C/100% RH	[142]
Modified-BC	62.2	95 °C/100% RH	[145]
CA-GO-0.8	15.5	RT/80-85% RH	[149]
MK 14	50	70 °C/100% RH	[150]
	35	25 °C/100% RH	
Keratin-M	6.3	/	[155]

Composite 4:1	0.04572	25 °C/100% RH	[156]
Imidazole-Collagen (n = 2.0)	1	200 °C	[161]
0.1 g collagen:0.1 g chitosan + 0.2 g IL + 0.5 g PEG	1.173	/	[162]
1 g Gellan gum + 1 M wt% NH₄SCN	14.1	/	[165]
SAT4	70	30 °C/100% RH	[168]
	16.8	70 °C/100% RH	
PSAAM-PMA	59.23	30 °C/100% RH	[169]
PSASB-PMA	45.66	30 °C/100% RH	[169]
SA-15	8.28	RT/100% RH	[170]
Starch/Chitosan 38 wt%	2.8	/	[174]
Starch/SHS 15 wt%	0.0317	/	[175]

Tablica 6.2 Popis propusnosti metanola i selektivnosti raznih biopolimernih membrana

Oznaka	Propusnost metanola [cm^2/s]	Parametar selektivnosti [Ss/cm^3]	Mjerni uvjeti	Ref
CH5	0.93	2.1×10^4	65 °C/100% RH 2M CH_3OH	[104]
	4.5×10^{-7}	2.7×10^4	RT/100% RH 2M CH_3OH	
Chitosan/Fly Ash 10%	6.3×10^{-6}	1.1×10^3	/ 1M CH_3OH	[113]
M-10	5×10^{-8}	2.47×10^5	25 °C/100% RH 2M CH_3OH	[123]
CS/ SO_3H -UiO-66@HNTs-10	5×10^{-7}	2.92×10^4	20 °C/100% RH 2M CH_3OH	[127]
	3.2×10^{-6}	1.18×10^4	70 °C/100% RH 2M CH_3OH	
CPCN@IL-3	7.26×10^{-8}	1.92×10^4	RT/100% RH 2M CH_3OH	[130]
ML-CNC-2	4.5×10^{-6}	1.4×10^4	70 °C/100% RH 2M CH_3OH	[134]
Cell-Im	4.42×10^{-7}	4.838×10^2	70 °C/100% RH 2M CH_3OH	[135]
NCC-3/PVDF	2.69×10^{-9}	28.141×10^3	25 °C/100% RH 1M CH_3OH	[136]
TiO ₂ /Ph-CA-5	0.98×10^{-16}	/	25 °C/100% RH 2M CH_3OH	[148]
Ph-PVA/CA	1.08×10^{-10}	/	25 °C/100% RH 2M CH_3OH	[150]
SAT4	0.195×10^{-6}	8.615×10^4	30 °C/100% RH 2M CH_3OH	[168]
PSAAM-PMA	1.36×10^{-6}	/	30 °C/100% RH	[169]
PSASB-PMA	1.61×10^{-6}	/	30 °C/100% RH	[169]

Tablica 6.3. Popis postignutih maksimalnih gustoća snaga biopolimernih membrana i referentnih Nafion membrana testiranih u gorivnim člancima

Tip polimera	Gorivo	Dodatak	Max. gustoća snage [mW/cm ²]	Radni uvjeti	Ref
Hitozan	H ₂ /O ₂	5 wt% funkcionaliziranih višeslojnih ugljikovih nanocijevi (N-MWCNTs)	49.75	50 °C/100% RH	[111]
Hitozan	H ₂ /O ₂	/	27.31	50 °C/100% RH	[111]
Hitozan	2M CH ₃ OH/O ₂	3 wt% sulfoniranog polianilina (PAni) i silicijevog dioksida (SiO ₂)	56.27	80 °C/100% RH	[114]
Hitozan	2M CH ₃ OH/O ₂	4 wt% fosfovolframske kiseline (PTA) imobilizirane na jednodimenzionalni atapulgut (AT)	70.26	70 °C/100% RH	[118]
Hitozan	2M CH ₃ OH/O ₂	/	40.08	70 °C/100% RH	[118]
Nafion 212	2M CH ₃ OH/O ₂	/	79.87	70 °C/100% RH	[118]

Hitozan	1M CH ₃ OH/O ₂	Umrežen 30 sekundi s HPA te potom funkcionaliziran u otopini PTA/voda 24 sata	60	70 °C/100% RH	[119]
Hitozan	H ₂ /O ₂	Umrežen 30 sekundi sa STA te potom funkcionaliziran u otopini STA/voda 24 sata	370	25 °C/100% RH	[120]
Hitozan	2M CH ₃ OH/O ₂	10 wt% SO ₃ H-UiO-66 nanesenih na površinu nanotubula haloisita (HNTs)	84.5	70 °C/100% RH	[127]
Hitozan	2M CH ₃ OH/O ₂	10 wt% SO ₃ H-UiO-66 nanesenih na površinu nanotubula haloisita (HNTs)	84.5	70 °C/100% RH	[127]
Nafion 115	2M CH ₃ OH/O ₂	/	92.4	70 °C/100% RH	[127]
Hitozan	2M CH ₃ OH/O ₂	U mješavini CS i PVA omjera 10:90, dodano je 1.5 wt% MWCNTs te 0.05 ml IL	82	70 °C/100% RH	[130]
Nafion i celuloza	1M CH ₃ OH/zrak	Višeslojna membrana NR211/CNC/NR212/N R212 dobivena vrućim prešanjem pri sobnoj temperaturi	75.53	70 °C/100% RH	[134]

Celuloza i PVDF	1M CH ₃ OH/O ₂	Omjer NCC-a i PVDF-a je 1:1, dok je koncentracija sumporne kiseline pri hidrolizi bila 50%	8.65	25 °C/100% RH	[136]
Nafion 117	1M CH ₃ OH/zrak	/	19	25 °C/100% RH	[136]
Celuloza	H ₂ /O ₂	Miješavina limunske i fosforne kiseline te premaz RDP-om u omjeru Celuloza/RDP 2:1	34.3	60 °C/100% RH	[138]
	H ₂ /zrak		16.1		
Celuloza	H ₂ /zrak	Sulfonirana celulozna nanovlakna (30 µm)	4.1	80 °C/95% RH	[141]
		Sulfonirana celulozna nanovlakna (8 µm)	156		
Celuloza	H ₂ /O ₂	Celulozna nanovlakna umrežena s 0.300 mL 1 M limunske kiseline	27.7	80 °C/100% RH	[142]
Celuloza	H ₂ /zrak	Bakterijska celuloza modificirana s APTES-om	4.85	95 °C/100% RH	[145]
Celuloza	H ₂ /zrak	Celulozni acetat s 0.8% masenog udjela grafen oksida	519	60 °C/100% RH	[149]
Nafion 212	H ₂ /zrak	/	401	60 °C/100% RH	[149]
Keratin	H ₂ /O ₂	Miješanje keratinskih amiloidnih vlakana s glikoksilnom kiselinom, zatim toplinska obrada te uranjanje membrana u peroctenu kiselinu	25	55 °C/100% RH	[155]
	H ₂ /zrak		20	65 °C/100% RH	
Natrijev alginat	4M CH ₃ OH/zrak	20% masenog udjela TiO ₂ te umrežavanje glutaraldehidom i glicerolom	14.53	30 °C/100% RH	[168]
			19.13	60 °C/100% RH	

7. ZAKLJUČAK

Vodikovi gorivni članci imaju ključnu ulogu u budućnosti održive energetike jer omogućuju pretvorbu kemijske energije vodika u električnu energiju bez emisije štetnih plinova. Zbog svoje čistoće, visoke energetske gustoće i mogućnosti integracije s obnovljivim izvorima energije, vodik i gorivni članci predstavljaju jedno od najperspektivnijih rješenja za dekarbonizaciju energetskog sektora i transporta. Na početku ovog kvalifikacijskog rada opisan je princip rada vodikovog gorivnog članka i mehanizam provođenja protona kroz samu membranu te su detaljno objašnjena sva svojstva koja membrana za vodikove gorivne članke mora zadovoljavati, kao i metode za njihovo određivanje. Zatim je opisana struktura najraširenije komercijalne membrane, Nafion membrane te njezini glavni nedostaci, poput visokih troškova proizvodnje, niske protonske vodljivosti pri niskoj relativnoj vlažnosti i povišenim temperaturama, kao i slabe otpornosti na nečistoće u gorivu. U nastavku su detaljno prikazani različiti načini modifikacije Nafion membrane s ciljem poboljšanja performansi pri niskoj relativnoj vlažnosti i visokim radnim temperaturama PEM gorivnih članaka. Prvi pristup uključuje dodavanje anorganskih punila poput SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 ili funkcionalnih anorganskih materijala poput sulfatnih metalnih oksida. Drugi pristup temelji se na izravnom miješanju metalno-organskih okvira (MOF-ova) s Nafionom, dok treći pristup obuhvaća integraciju funkcionalnih ugljičnih nanočestica u Nafion. Kako bi se smanjio problem visokih troškova proizvodnje membrana za gorivne članke, što je jedan od glavnih razloga zbog kojih gorivni članci još uvijek nisu zamijenili motore s unutarnjim izgaranjem i baterije te u kontekstu sve strožih ekoloških propisa u mnogim zemljama koji potiču proizvodnju membrana od ekološki prihvatljivih materijala, posebna se pažnja posvećuje biopolimerima. Biopolimeri pokazuju značajan potencijal kao ekološki prihvatljivije i cjenovno povoljnije alternative komercijalnim membranama, koje se uglavnom proizvode iz naftnih derivata. Iako većina biopolimernih membrana još uvijek ne može u potpunosti zamijeniti Nafion u pogledu performansi, istraživački trendovi ukazuju na kontinuirano poboljšanje njihovih svojstava putem kemijske modifikacije, umrežavanja te dodavanja raznih anorganskih punila. Pregledom relevantne literature utvrđeno je da su hitozan i celuloza najviše istraživane biopolimerne alternative za membrane gorivnih članaka, dok su ostali biopolimeri, poput keratina, kolagena, škroba i drugih, još uvijek vrlo slabo zastupljeni u istraživanjima. Također, mali broj autora proveo je ispitivanja biopolimernih membrana u stvarnim uvjetima rada jediničnog gorivnog članka. Umjesto toga, najčešće se izvještavaju samo vrijednosti protonske vodljivosti, koja, iako predstavlja jedan od ključnih parametara za rad gorivnog članka, ne može zamijeniti eksperimentalno testiranje membrane u stvarnim radnim uvjetima. Analizom prijavljenih vrijednosti protonske vodljivosti u različitim istraživanjima uočen je veliki raspon rezultata među autorima. Stoga se predlaže da svi istraživači, uz svoje uzorke, testiraju i referentnu Nafion membranu pod istim uvjetima, kako bi se omogućila dosljedna i pouzdana usporedba performansi biopolimernih membrana. Iako je mali broj istraživača proveo ispitivanja performansi biopolimernih membrana u gorivnim člancima, čak i među tim istraživanjima usporedba rezultata je otežana zbog različitih mjernih uvjeta, korištenih materijala i koncentracija katalizatora. Stoga je nužno razviti jedinstveni eksperimentalni postav za ispitivanje svojstava i performansi, kao i standardizirane mjerne uvjete koje bi istraživači primjenjivali pri testiranju biopolimernih membrana. Na taj način omogućila bi se izravna usporedba rezultata, identifikacija najperspektivnijih materijala te usmjeravanje daljnjih istraživanja prema razvoju biopolimernih membrana s najboljim performansama.

LITERATURA

- [1] E. Stephens *et al.*, “Future prospects of microalgal biofuel production systems,” *Trends Plant Sci*, vol. 15, no. 10, pp. 554–564, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2010.06.003>.
- [2] A. Kumar, P. Singh, P. Raizada, and C. M. Hussain, “Impact of COVID-19 on greenhouse gases emissions: A critical review,” *Science of The Total Environment*, vol. 806, p. 150349, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150349>.
- [3] M. N. Bhukya, M. Kumar, A. Kant, and Punit, “Renewable Energy: Potential, Status, Targets and Challenges in Rajasthan,” *J Phys Conf Ser*, vol. 1854, no. 1, p. 12004, Apr. 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1854/1/012004.
- [4] T. Sadhasivam, H.-T. Kim, S. Jung, S.-H. Roh, J.-H. Park, and H.-Y. Jung, “Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH₂ for hydrogen storage applications: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 72, pp. 523–534, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.107>.
- [5] G. G. Gagliardi, A. Ibrahim, D. Borello, and A. El-Kharouf, “Composite polymers development and application for polymer electrolyte membrane technologies-a review,” 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/molecules25071712.
- [6] D. A. Cullen *et al.*, “New roads and challenges for fuel cells in heavy-duty transportation,” May 01, 2021, *Nature Research*. doi: 10.1038/s41560-021-00775-z.
- [7] A. Baroutaji, A. Arjunan, J. Robinson, T. Wilberforce, M. A. Abdelkareem, and A. G. Olabi, “PEMFC poly-generation systems: Developments, merits, and challenges,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 13, no. 21, Nov. 2021, doi: 10.3390/su132111696.
- [8] N. Mahato, H. Jang, A. Dhyani, and S. Cho, “Recent progress in conducting polymers for hydrogen storage and fuel cell applications,” Nov. 01, 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/polym12112480.
- [9] E. Lufrano, C. Simari, M. L. Di Vona, I. Nicotera, and R. Narducci, “How the morphology of nafion-based membranes affects proton transport,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 3, pp. 1–11, Feb. 2021, doi: 10.3390/polym13030359.
- [10] R. Auras, B. Harte, and S. Selke, “An overview of polylactides as packaging materials,” Sep. 16, 2004. doi: 10.1002/mabi.200400043.
- [11] S. Wang, A. Lu, and L. Zhang, “Recent advances in regenerated cellulose materials,” *Prog Polym Sci*, vol. 53, pp. 169–206, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.07.003>.
- [12] N. Shaari and S. K. Kamarudin, “Chitosan and alginate types of bio-membrane in fuel cell application: An overview,” *J Power Sources*, vol. 289, pp. 71–80, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.027>.
- [13] A. J. Samaniego and R. Espiritu, “Prospects on utilization of biopolymer materials for ion exchange membranes in fuel cells,” 2022, *Taylor and Francis Ltd*. doi: 10.1080/17518253.2022.2040599.
- [14] Frano. Barbir, *PEM fuel cells : theory and practice, second edition*. Academic Press, 2013.

- [15] Z. Zakaria, N. Shaari, S. K. Kamarudin, R. Bahru, and M. T. Musa, "A review of progressive advanced polymer nanohybrid membrane in fuel cell application," Sep. 01, 2020, *John Wiley and Sons Ltd.* doi: 10.1002/er.5516.
- [16] H. A. Elwan, M. Mamlouk, and K. Scott, "A review of proton exchange membranes based on protic ionic liquid/polymer blends for polymer electrolyte membrane fuel cells," *J Power Sources*, vol. 484, p. 229197, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229197>.
- [17] D. J. Kim, M. J. Jo, and S. Y. Nam, "A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 36–52, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.04.030>.
- [18] M. Taufiq Musa, N. Shaari, and S. K. Kamarudin, "Carbon nanotube, graphene oxide and montmorillonite as conductive fillers in polymer electrolyte membrane for fuel cell: an overview," Feb. 01, 2021, *John Wiley and Sons Ltd.* doi: 10.1002/er.5874.
- [19] Y. Chang, Y. Qin, Y. Yin, J. Zhang, and X. Li, "Humidification strategy for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review," *Appl Energy*, vol. 230, pp. 643–662, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.08.125>.
- [20] M. Vinothkannan, A. R. Kim, and D. J. Yoo, "Potential carbon nanomaterials as additives for state-of-the-art Nafion electrolyte in proton-exchange membrane fuel cells: A concise review," May 05, 2021, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d1ra00685a.
- [21] S. A. Chopade, S. So, M. A. Hillmyer, and T. P. Lodge, "Anhydrous Proton Conducting Polymer Electrolyte Membranes via Polymerization-Induced Microphase Separation," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 9, pp. 6200–6210, 2016, doi: 10.1021/acsami.5b12366.
- [22] A. Kusoglu and A. Z. Weber, "New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers," *Chem Rev*, vol. 117, no. 3, pp. 987–1104, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00159.
- [23] Y. Li, Z. Li, W. Wang, and J. Sun, "Self-healing and highly elastic fluorine-free proton exchange membranes comprised of poly(vinyl alcohol) derivative and phytic acid for durable fuel cells," *Sci China Mater*, vol. 63, no. 7, pp. 1235–1246, Jul. 2020, doi: 10.1007/s40843-020-1308-y.
- [24] D.-W. Lim, M. Sadakiyo, and H. Kitagawa, "Proton transfer in hydrogen-bonded degenerate systems of water and ammonia in metal–organic frameworks," *Chem. Sci.*, vol. 10, no. 1, pp. 16–33, 2019, doi: 10.1039/C8SC04475A.
- [25] L. Y. Zhu, Y. C. Li, J. Liu, J. He, L. Y. Wang, and J. Du Lei, "Recent developments in high-performance Nafion membranes for hydrogen fuel cells applications," Jun. 01, 2022, *China University of Petroleum Beijing*. doi: 10.1016/j.petsci.2021.11.004.
- [26] D. K. Paul, A. Fraser, and K. Karan, "Towards the understanding of proton conduction mechanism in PEMFC catalyst layer: Conductivity of adsorbed Nafion films," *Electrochem commun*, vol. 13, no. 8, pp. 774–777, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.04.022>.
- [27] Z. Li *et al.*, "Simple and universal synthesis of sulfonated porous organic polymers with high proton conductivity," *Mater. Chem. Front.*, vol. 4, no. 8, pp. 2339–2345, 2020, doi: 10.1039/D0QM00276C.

- [28] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9349–9384, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>.
- [29] H. S. Thiam *et al.*, "Performance of direct methanol fuel cell with a palladium–silica nanofibre/Nafion composite membrane," *Energy Convers Manag*, vol. 75, pp. 718–726, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.08.009>.
- [30] H. Ahmad, S. K. Kamarudin, U. A. Hasran, and W. R. W. Daud, "A novel hybrid Nafion-PBI-ZP membrane for direct methanol fuel cells," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 22, pp. 14668–14677, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.08.044>.
- [31] M. Vinothkannan, A. R. Kim, G. Gnana kumar, and D. J. Yoo, "Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high temperature and low humidity proton exchange membrane fuel cells," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 14, pp. 7494–7508, 2018, doi: [10.1039/C7RA12768E](https://doi.org/10.1039/C7RA12768E).
- [32] A. K. Sahu, K. Ketpang, S. Shanmugam, O. Kwon, S. Lee, and H. Kim, "Sulfonated Graphene-Nafion Composite Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Operating under Reduced Relative Humidity," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 29, pp. 15855–15866, Jul. 2016, doi: [10.1021/acs.jpcc.5b11674](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11674).
- [33] A. R. Kim, M. Vinothkannan, and D. J. Yoo, "Sulfonated fluorinated multi-block copolymer hybrid containing sulfonated(poly ether ether ketone) and graphene oxide: A ternary hybrid membrane architecture for electrolyte applications in proton exchange membrane fuel cells," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 27, no. 4, pp. 1247–1260, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.02.020>.
- [34] A. R. Kim, M. Vinothkannan, and D. J. Yoo, "Artificially designed, low humidifying organic–inorganic (SFBC-50/FSiO₂) composite membrane for electrolyte applications of fuel cells," *Compos B Eng*, vol. 130, pp. 103–118, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.07.042>.
- [35] K. Ketpang, K. Oh, S.-C. Lim, and S. Shanmugam, "Nafion-porous cerium oxide nanotubes composite membrane for polymer electrolyte fuel cells operated under dry conditions," *J Power Sources*, vol. 329, pp. 441–449, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.086>.
- [36] V. Tricoli and F. Nannetti, "Zeolite–Nafion composites as ion conducting membrane materials," *Electrochim Acta*, vol. 48, no. 18, pp. 2625–2633, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00306-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00306-2).
- [37] V. Mohanraj, A. Kim, G. kumar, and D. J. Yoo, "Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high temperature and low humidity proton exchange membrane fuel cells," *RSC Adv*, vol. 8, pp. 7494–7508, Mar. 2018, doi: [10.1039/C7RA12768E](https://doi.org/10.1039/C7RA12768E).
- [38] Md. A. Aziz and S. Shanmugam, "Zirconium oxide nanotube–Nafion composite as high performance membrane for all vanadium redox flow battery," *J Power Sources*, vol. 337, pp. 36–44, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.113>.
- [39] G. Rambabu and S. D. Bhat, "Simultaneous tuning of methanol crossover and ionic conductivity of sPEEK membrane electrolyte by incorporation of PSSA functionalized MWCNTs: A comparative study in DMFCs," *Chemical Engineering Journal*, vol. 243, pp. 517–525, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.030>.

- [40] G. Rambabu, S. Sasikala, and S. D. Bhat, "Nanocomposite membranes of sulfonated poly(phthalalizinone ether ketone)-sulfonated graphite nanofibers as electrolytes for direct methanol fuel cells," *RSC Adv*, vol. 6, no. 109, pp. 107507–107518, 2016, doi: 10.1039/c6ra23510g.
- [41] S. Neelakandan, N. J. K, P. Kanagaraj, R. M. Sabarathinam, A. Muthumeenal, and A. Nagendran, "Effect of sulfonated graphene oxide on the performance enhancement of acid–base composite membranes for direct methanol fuel cells," *RSC Adv*, vol. 6, no. 57, pp. 51599–51608, 2016, doi: 10.1039/C5RA27655A.
- [42] S. Neelakandan, P. Kanagaraj, A. Nagendran, D. Rana, T. Matsuura, and A. Muthumeenal, "Enhancing proton conduction of sulfonated poly (phenylene ether ether sulfone) membrane by charged surface modifying macromolecules for H₂/O₂ fuel cells," *Renew Energy*, vol. 78, pp. 306–313, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.01.001>.
- [43] S. Gahlot, P. P. Sharma, V. Kulshrestha, and P. K. Jha, "SGO/SPES-Based Highly Conducting Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Application," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, no. 8, pp. 5595–5601, 2014, doi: 10.1021/am5000504.
- [44] A. Ammar, A. M. Al-Enizi, M. A. AlMaadeed, and A. Karim, "Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, no. 2, pp. 274–286, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.07.006>.
- [45] Y. Devrim, H. Devrim, and I. Eroglu, "Polybenzimidazole/SiO₂ hybrid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 23, pp. 10044–10052, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.043>.
- [46] A. R. Kim, M. Vinothkannan, C. J. Park, and D. J. Yoo, "Alleviating the Mechanical and Thermal Degradations of Highly Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Blocks via Copolymerization with Hydrophobic Unit for Intermediate Humidity Fuel Cells," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 12, 2018, doi: 10.3390/polym10121346.
- [47] S. Gahlot, H. Gupta, P. K. Jha, and V. Kulshrestha, "Enhanced Electrochemical Performance of Stable SPES/SPANI Composite Polymer Electrolyte Membranes by Enriched Ionic Nanochannels," *ACS Omega*, vol. 2, no. 9, pp. 5831–5839, 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00687.
- [48] M. R. de Moura, F. A. Aouada, R. J. Avena-Bustillos, T. H. McHugh, J. M. Krochta, and L. H. C. Mattoso, "Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles," *J Food Eng*, vol. 92, no. 4, pp. 448–453, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.12.015>.
- [49] L. Liu, Y. Pu, Y. Lu, N. Li, Z. Hu, and S. Chen, "Superacid sulfated SnO₂ doped with CeO₂: A novel inorganic filler to simultaneously enhance conductivity and stabilities of proton exchange membrane," *J Memb Sci*, vol. 621, p. 118972, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118972>.
- [50] M. J. Parnian, S. Rowshanzamir, A. K. Prasad, and S. G. Advani, "Effect of ceria loading on performance and durability of sulfonated poly (ether ether ketone) nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cell applications," *J Memb Sci*, vol. 565, pp. 342–357, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.029>.
- [51] V. Di Noto, E. Negro, J.-Y. Sanchez, and C. Iojoiu, "Structure-Relaxation Interplay of a New Nanostructured Membrane Based on Tetraethylammonium

- Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid and Neutralized Nafion 117 for High-Temperature Fuel Cells,” *J Am Chem Soc*, vol. 132, no. 7, pp. 2183–2195, 2010, doi: 10.1021/ja906975z.
- [52] I. Nicotera, V. Kosma, C. Simari, S. Angioni, P. Mustarelli, and E. Quartarone, “Ion Dynamics and Mechanical Properties of Sulfonated Polybenzimidazole Membranes for High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 18, pp. 9745–9753, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b01067.
- [53] H. Zarrin, D. Higgins, Y. Jun, Z. Chen, and M. Fowler, “Functionalized Graphene Oxide Nanocomposite Membrane for Low Humidity and High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 42, pp. 20774–20781, 2011, doi: 10.1021/jp204610j.
- [54] F. Lu *et al.*, “Preparation and Characterization of Nonaqueous Proton-Conducting Membranes with Protic Ionic Liquids,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 5, no. 15, pp. 7626–7632, 2013, doi: 10.1021/am401940y.
- [55] Y. Fan, D. Tongren, and C. J. Cornelius, “The role of a metal ion within Nafion upon its physical and gas transport properties,” *Eur Polym J*, vol. 50, pp. 271–278, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.11.011>.
- [56] M. Vinothkannan, R. Hariprasad, S. Ramakrishnan, A. R. Kim, and D. J. Yoo, “Potential Bifunctional Filler (CeO₂–ACNTs) for Nafion Matrix toward Extended Electrochemical Power Density and Durability in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells Operating at Reduced Relative Humidity,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 7, no. 15, pp. 12847–12857, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b01757.
- [57] M. J. Parnian, S. Rowshanzamir, A. K. Prasad, and S. G. Advani, “Effect of ceria loading on performance and durability of sulfonated poly (ether ether ketone) nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cell applications,” *J Memb Sci*, vol. 565, pp. 342–357, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.029>.
- [58] M. J. Parnian, S. Rowshanzamir, A. K. Prasad, and S. G. Advani, “High durability sulfonated poly (ether ether ketone)-ceria nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cell applications,” *J Memb Sci*, vol. 556, pp. 12–22, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.083>.
- [59] D. Han, S. I. Hossain, B. Son, D. H. Lee, and S. Shanmugam, “Pyrochlore Zirconium Gadolinium Oxide Nanorods Composite Membrane for Suppressing the Formation of Free Radical in PEM Fuel Cell Operating Under Dry Condition,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 7, no. 19, pp. 16889–16899, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b04492.
- [60] A. M. Baker, L. Wang, W. B. Johnson, A. K. Prasad, and S. G. Advani, “Nafion Membranes Reinforced with Ceria-Coated Multiwall Carbon Nanotubes for Improved Mechanical and Chemical Durability in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 46, pp. 26796–26802, 2014, doi: 10.1021/jp5078399.
- [61] A. Bagheri, M. Javanbakht, H. Beydaghi, P. Salarizadeh, A. Shabanikia, and H. Salar Amoli, “Sulfonated poly(etheretherketone) and sulfonated polyvinylidene fluoride-: Co-hexafluoropropylene based blend proton exchange membranes for direct methanol fuel cell applications,” *RSC Adv*, vol. 6, no. 45, pp. 39500–39510, 2016, doi: 10.1039/c6ra00038j.

- [62] V. Parthiban and A. K. Sahu, "Performance enhancement of direct methanol fuel cells using a methanol barrier boron nitride-Nafion hybrid membrane," *New Journal of Chemistry*, vol. 44, no. 18, pp. 7338–7349, May 2020, doi: 10.1039/d0nj00433b.
- [63] S. Mondal, S. Soam, and P. P. Kundu, "Reduction of methanol crossover and improved electrical efficiency in direct methanol fuel cell by the formation of a thin layer on Nafion 117 membrane: Effect of dip-coating of a blend of sulphonated PVdF-co-HFP and PBI," *J Memb Sci*, vol. 474, pp. 140–147, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.023>.
- [64] G. Rambabu and S. D. Bhat, "Sulfonated fullerene in SPEEK matrix and its impact on the membrane electrolyte properties in direct methanol fuel cells," *Electrochim Acta*, vol. 176, pp. 657–669, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.045>.
- [65] P. Velayutham and A. K. Sahu, "Graphitic Carbon Nitride Nanosheets—Nafion as a Methanol Barrier Hybrid Membrane for Direct Methanol Fuel Cells," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 38, pp. 21735–21744, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b06042.
- [66] R. Thimmappa *et al.*, "Proton-Conducting Graphene Membrane Electrode Assembly for High Performance Hydrogen Fuel Cells," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 7, no. 16, pp. 14189–14194, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b02917.
- [67] S. Gahlot and V. Kulshrestha, "Dramatic Improvement in Water Retention and Proton Conductivity in Electrically Aligned Functionalized CNT/SPEEK Nanohybrid PEM," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 264–272, 2015, doi: 10.1021/am506033c.
- [68] J. Choi *et al.*, "Multifunctional Nafion/CeO₂ Dendritic Structures for Enhanced Durability and Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 1, pp. 806–815, 2021, doi: 10.1021/acsami.0c21176.
- [69] D. Han, S. I. Hossain, B. Son, D. H. Lee, and S. Shanmugam, "Pyrochlore Zirconium Gadolinium Oxide Nanorods Composite Membrane for Suppressing the Formation of Free Radical in PEM Fuel Cell Operating Under Dry Condition," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 7, no. 19, pp. 16889–16899, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b04492.
- [70] R. P. Ramasamy, "Membrane-Electrode Assemblies Introduction to Membrane-Electrode Assembly."
- [71] C. Yin *et al.*, "Thermal annealing on free volumes, crystallinity and proton conductivity of Nafion membranes," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 120, pp. 71–78, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.04.028>.
- [72] R. Kuwertz, C. Kirstein, T. Turek, and U. Kunz, "Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion® membranes," *J Memb Sci*, vol. 500, pp. 225–235, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.022>.
- [73] S. P. Fernandez Bordín, H. E. Andrada, A. C. Carreras, G. E. Castellano, R. G. Oliveira, and V. M. Galván Josa, "Nafion membrane channel structure studied by small-angle X-ray scattering and Monte Carlo simulations," *Polymer (Guildf)*, vol. 155, pp. 58–63, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.09.014>.
- [74] L.-Y. Zhu, Y.-C. Li, J. Liu, J. He, L.-Y. Wang, and J.-D. Lei, "Recent developments in high-performance Nafion membranes for hydrogen fuel cells applications," *Pet Sci*, vol. 19, no. 3, pp. 1371–1381, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.11.004>.

- [75] K. Scott and A. K. Shukla, "Polymer electrolyte membrane fuel cells: Principles and advances," *Rev Environ Sci Biotechnol*, vol. 3, no. 3, pp. 273–280, 2004, doi: 10.1007/s11157-004-6884-z.
- [76] M. Soniat and F. A. Houle, "Swelling and Diffusion during Methanol Sorption into Hydrated Nafion," *J Phys Chem B*, vol. 122, no. 34, pp. 8255–8268, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b03169.
- [77] M. Branchi, M. Sgambetterra, I. Pettiti, S. Panero, and M. A. Navarra, "Functionalized Al₂O₃ particles as additives in proton-conducting polymer electrolyte membranes for fuel cell applications," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 42, pp. 14757–14767, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.030>.
- [78] K. T. Adjemian *et al.*, "Function and Characterization of Metal Oxide–Nafion Composite Membranes for Elevated-Temperature H₂/O₂ PEM Fuel Cells," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 9, pp. 2238–2248, 2006, doi: 10.1021/cm051781b.
- [79] B. Krishnakumar, R. Velmurugan, and M. Swaminathan, "TiO₂–SO₄²⁻ as a novel solid acid catalyst for highly efficient, solvent free and easy synthesis of chalcones under microwave irradiation," *Catal Commun*, vol. 12, no. 5, pp. 375–379, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.10.015>.
- [80] L. Mazzapioda, S. Panero, and M. A. Navarra, "Polymer electrolyte membranes based on Nafion and a superacidic inorganic additive for fuel cell applications," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 5, May 2019, doi: 10.3390/polym11050914.
- [81] X. Zhang, T. Ai, Y. Huang, Y. Zhao, L. Han, and J. Lu, "Mesoporous Silica Nanospheres Impregnated with 12-Phosphotungstic Acid as Inorganic Filler of Nafion Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 19, no. 1, pp. 98–104, Oct. 2018, doi: 10.1166/jnn.2019.16433.
- [82] J. L. Pineda-Delgado, C. K. B. Gutierrez, S. Rivas, N. Arjona, L. G. Arriaga, and A. U. Chávez-Ramirez, "Synthesis and evaluation of HfO₂ as a prospective filler in inorganic-organic hybrid membranes based on Nafion for PEM fuel cells," *Nanotechnology*, vol. 30, no. 10, Jan. 2019, doi: 10.1088/1361-6528/aaf7c2.
- [83] T. Kitao, Y. Zhang, S. Kitagawa, B. Wang, and T. Uemura, "Hybridization of MOFs and polymers," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 11, pp. 3108–3133, 2017, doi: 10.1039/C7CS00041C.
- [84] R. Semino, J. C. Moreton, N. A. Ramsahye, S. M. Cohen, and G. Maurin, "Understanding the origins of metal–organic framework/polymer compatibility," *Chem. Sci.*, vol. 9, no. 2, pp. 315–324, 2018, doi: 10.1039/C7SC04152G.
- [85] L. Zhu *et al.*, "Enhanced proton conductivity of Nafion membrane induced by incorporation of MOF-anchored 3D microspheres: a superior and promising membrane for fuel cell applications," *Chem. Commun.*, vol. 58, no. 17, pp. 2906–2909, 2022, doi: 10.1039/D2CC00160H.
- [86] J. Liu *et al.*, "A simple MOF constructed using Pb(II) with strong polarizing force: a filler of Nafion membrane to increase proton conductivity," *Dalton Trans.*, vol. 52, no. 45, pp. 16650–16660, 2023, doi: 10.1039/D3DT02911E.
- [87] H. Wang *et al.*, "Proton Conduction of Nafion Hybrid Membranes Promoted by NH₃-Modified Zn-MOF with Host-Guest Collaborative Hydrogen Bonds for H₂/O₂ Fuel Cell Applications," *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:231820765>

- [88] H. Wang *et al.*, “High Proton Conductivity in Nafion/Ni-MOF Composite Membranes Promoted by Ligand Exchange under Ambient Conditions,” *Inorg Chem*, vol. 60, no. 14, pp. 10492–10501, 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c01107.
- [89] V. Parthiban, S. Akula, and A. K. Sahu, “Surfactant templated nanoporous carbon-Nafion hybrid membranes for direct methanol fuel cells with reduced methanol crossover,” *J Memb Sci*, vol. 541, pp. 127–136, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.081>.
- [90] G. Rambabu, N. Nagaraju, and S. D. Bhat, “Functionalized fullerene embedded in Nafion matrix: A modified composite membrane electrolyte for direct methanol fuel cells,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 306, pp. 43–52, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.032>.
- [91] F. Mahdi, L. Naji, and A. Rahmanian, “Fabrication of membrane electrode assembly based on nafion/sulfonated graphene oxide nanocomposite by electroless deposition for proton exchange membrane fuel cells,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 23, p. 100925, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100925>.
- [92] M. Vinothkannan, A. R. Kim, S. Ramakrishnan, Y. T. Yu, and D. J. Yoo, “Advanced Nafion nanocomposite membrane embedded with unzipped and functionalized graphite nanofibers for high-temperature hydrogen-air fuel cell system: The impact of filler on power density, chemical durability and hydrogen permeability of membrane,” *Compos B Eng*, vol. 215, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.108828.
- [93] M. H. U. Rehman, L. Coppola, E. Lufrano, I. Nicotera, and C. Simari, “Enhancing Water Retention, Transport, and Conductivity Performance in Fuel Cell Applications: Nafion-Based Nanocomposite Membranes with Organomodified Graphene Oxide Nanoplatelets,” *Energies (Basel)*, vol. 16, no. 23, 2023, doi: 10.3390/en16237759.
- [94] I. Nicotera, L. Coppola, and C. Simari, “Novel Nafion nanocomposite membranes embedded with TiO₂-decorated MWCNTs for high-temperature/low relative humidity fuel cell systems,” *Mater Renew Sustain Energy*, Dec. 2024, doi: 10.1007/s40243-024-00266-7.
- [95] S. S. Vedula and G. D. Yadav, “Chitosan-based membranes preparation and applications: Challenges and opportunities,” *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 98, no. 2, p. 100017, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100017>.
- [96] M. Qureshi, F. Khatoon, and S. Ahmed, “An Overview on Wounds Their Issues and Natural Remedies for Wound Healing,” *Biochem Physiol*, vol. 4, Jun. 2015, doi: 10.4172/2168-9652.1000165.
- [97] J. V. Schaffer, K. N. Lupatini, B. Machado, E. S. Silva, R. J. Ferracin, and H. J. Alves, “Parameters effect on proton conductivity to obtain chitosan membranes for use as electrolytes in PEMFC,” *Int J Energy Res*, vol. 42, no. 3, pp. 1381–1385, Mar. 2018, doi: 10.1002/er.3933.
- [98] H. Liu *et al.*, “Chitosan/silica coated carbon nanotubes composite proton exchange membranes for fuel cell applications,” *Carbohydr Polym*, vol. 136, pp. 1379–1385, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.085>.
- [99] S. Abouricha *et al.*, “Biopolymers-Based Proton Exchange Membranes For Fuel Cell Applications: A Comprehensive Review,” *ChemElectroChem*, vol. 11, no. 9, p. e202300648, 2024, doi: <https://doi.org/10.1002/celec.202300648>.

- [100] T. Chakrabarty, M. Kumar, and V. K. Shahi, "Chitosan Based Membranes for Separation, Pervaporation and Fuel Cell Applications: Recent Developments," in *Biopolymers*, M. Elnashar, Ed., Rijeka: IntechOpen, 2010, ch. 10. doi: 10.5772/10263.
- [101] S. Dimassi, N. Tabary, F. Chai, N. Blanchemain, and B. Martel, "Sulfonated and sulfated chitosan derivatives for biomedical applications: A review," *Carbohydr Polym*, vol. 202, pp. 382–396, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.011>.
- [102] W. Tan, J. Zhang, X. Zhao, F. Dong, Q. Li, and Z. Guo, "Synthesis and antioxidant action of chitosan derivatives with amino-containing groups via azide-alkyne click reaction and N-methylation," *Carbohydr Polym*, vol. 199, pp. 583–592, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.056>.
- [103] J. Kalaiselvimary and M. R. Prabhu, "Influence of sulfonated GO/sulfonated biopolymer as polymer electrolyte membrane for fuel cell application," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 7, pp. 5525–5535, Apr. 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8521-6.
- [104] M. Nasirinezhad, S. R. Ghaffarian, and M. Tohidian, "Eco-friendly polyelectrolyte nanocomposite membranes based on chitosan and sulfonated chitin nanowhiskers for fuel cell applications," *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, vol. 30, no. 4, pp. 355–367, Apr. 2021, doi: 10.1007/s13726-020-00895-5.
- [105] H. Wu, W. Hou, J. Wang, L. Xiao, and Z. Jiang, "Preparation and properties of hybrid direct methanol fuel cell membranes by embedding organophosphorylated titania submicrospheres into a chitosan polymer matrix," *J Power Sources*, vol. 195, no. 13, pp. 4104–4113, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.079>.
- [106] J. Zeng, B. He, K. Lamb, R. De Marco, P. K. Shen, and S. P. Jiang, "Phosphoric acid functionalized pre-sintered meso-silica for high temperature proton exchange membrane fuel cells," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 41, pp. 4655–4657, Apr. 2013, doi: 10.1039/c3cc41716f.
- [107] T. Itoh, K. Hirai, M. Tamura, T. Uno, M. Kubo, and Y. Aihara, "Anhydrous proton-conducting electrolyte membranes based on hyperbranched polymer with phosphonic acid groups for high-temperature fuel cells," *J Power Sources*, vol. 178, no. 2, pp. 627–633, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.030.
- [108] G.-B. Jung, C.-C. Tseng, C.-C. Yeh, and C.-Y. Lin, "Membrane electrode assemblies doped with H₃PO₄ for high temperature proton exchange membrane fuel cells," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 18, pp. 13645–13651, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.054>.
- [109] F. J. Nores-Pondal, M. P. Buera, and H. R. Corti, "Thermal properties of phosphoric acid-doped polybenzimidazole membranes in water and methanol-water mixtures," *J Power Sources*, vol. 195, no. 19, pp. 6389–6397, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.04.009.
- [110] S. Ahmed *et al.*, "One-step phosphorylation of graphene oxide for the fabrication of nanocomposite membranes with enhanced proton conductivity for fuel cell applications," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 14, pp. 13056–13066, Jul. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01667-5.
- [111] S. Ahmed, Z. Tao, H. Zhang, N. Ahmed, H. Gulzar, and J. Wang, "Tuning the Performance of Nanofiller Reinforced Phosphorylated Chitosan-Based Proton Exchange

- Membrane,” *J Electrochem Soc*, vol. 170, no. 2, p. 024501, Feb. 2023, doi: 10.1149/1945-7111/acb613.
- [112] A. Pokprasert and S. Chirachanchai, “Proton conductivity and dimensional stability of proton exchange membrane: A dilemma solved by chitosan aerogel framework,” *Electrochim Acta*, vol. 441, p. 141764, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141764>.
- [113] G. Handika, A. Ilham Ghazali, M. Purwanto, and B. Hilal Saga, “Synthesis and Characterization of Electrolyte Membrane Based Biopolymer Chitosan and Fly Ash Combinations for Fuel Cell Application,” 2018.
- [114] V. Vijayakumar and D. Khastgir, “Hybrid composite membranes of chitosan/sulfonated polyaniline/silica as polymer electrolyte membrane for fuel cells,” *Carbohydr Polym*, vol. 179, pp. 152–163, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.09.083.
- [115] F. Cui *et al.*, “Enhanced Performance of the Chitosan Proton Exchange Membrane via Anatase Titania Anchored GO and Sodium Ligninsulfonate Constructing Proton Transport Channels,” *Energy & Fuels*, vol. 34, no. 3, pp. 3867–3876, 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c00367.
- [116] G. Cavallaro, S. Micciulla, L. Chiappisi, and G. Lazzara, “Chitosan-based smart hybrid materials: a physico-chemical perspective,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 9, no. 3, pp. 594–611, 2021, doi: 10.1039/D0TB01865A.
- [117] W. Nimir *et al.*, “Approaches towards the development of heteropolyacid-based high temperature membranes for PEM fuel cells,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 17, pp. 6638–6656, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.174>.
- [118] W. C. Tsen, “Composite proton exchange membranes based on chitosan and phosphotungstic acid immobilized one-dimensional attapulgite for direct methanol fuel cells,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 9, pp. 1–15, Sep. 2020, doi: 10.3390/nano10091641.
- [119] A. Zaffora, F. Di Franco, E. Gradino, and M. Santamaria, “Methanol and proton transport through chitosan-phosphotungstic acid membranes for direct methanol fuel cell,” *Int J Energy Res*, vol. 44, no. 14, pp. 11550–11563, Nov. 2020, doi: 10.1002/er.5777.
- [120] F. Di Franco, A. Zaffora, G. Burgio, and M. Santamaria, “Performance of H₂-fed fuel cell with chitosan/silicotungstic acid membrane as proton conductor,” *J Appl Electrochem*, vol. 50, no. 3, pp. 333–341, Mar. 2020, doi: 10.1007/s10800-019-01394-z.
- [121] G. Mahmodi *et al.*, “From microporous to mesoporous mineral frameworks: An alliance between zeolite and chitosan,” *Carbohydr Res*, vol. 489, p. 107930, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.107930>.
- [122] H. Wu, B. Zheng, X. Zheng, J. Wang, W. Yuan, and Z. Jiang, “Surface-modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell,” *J Power Sources*, vol. 173, no. 2, pp. 842–852, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.020>.
- [123] J. R. Shang *et al.*, “Preparation of chitosan-modified core-shell SiO₂-acidic polymer multiple crosslinked membranes,” *J Appl Polym Sci*, vol. 137, no. 13, Apr. 2020, doi: 10.1002/app.48494.
- [124] E. E. R. Gómez, J. H. M. Hernández, and J. E. D. Astaiza, “Development of a Chitosan/PVA/TiO₂ nanocomposite for application as a solid polymeric electrolyte in fuel cells,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 8, Aug. 2020, doi: 10.3390/POLYM12081691.

- [125] X.-M. Li and J. Gao, "Recent advances of metal–organic frameworks-based proton exchange membranes in fuel cell applications," *SusMat*, vol. 2, no. 5, pp. 504–534, 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/sus2.88>.
- [126] J. Wang *et al.*, "Proton exchange membrane based on chitosan and solvent-free carbon nanotube fluids for fuel cells applications," *Carbohydr Polym*, vol. 186, pp. 200–207, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.032>.
- [127] S. Zhao *et al.*, "Fabrication of composite polymer electrolyte membrane using acidic metal-organic frameworks-functionalized halloysite nanotubes modified chitosan," *Polymer (Guildf)*, vol. 226, Jun. 2021, doi: [10.1016/j.polymer.2021.123800](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123800).
- [128] N. M. Nurazzi *et al.*, "Mechanical Performance and Applications of CNTs Reinforced Polymer Composites—A Review," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 9, 2021, doi: [10.3390/nano11092186](https://doi.org/10.3390/nano11092186).
- [129] S. Ahmed *et al.*, "Novel sulfonated multi-walled carbon nanotubes filled chitosan composite membrane for fuel-cell applications," *J Appl Polym Sci*, vol. 136, no. 22, Jun. 2019, doi: [10.1002/app.47603](https://doi.org/10.1002/app.47603).
- [130] R. Murmu, D. Roy, S. Jena, and H. Sutar, "Development of chitosan-based hybrid membrane modified with ionic-liquid and carbon nanotubes for direct methanol fuel cell operating at moderate temperature," *Polymer Bulletin*, vol. 80, no. 4, pp. 3949–3980, Apr. 2023, doi: [10.1007/s00289-022-04246-7](https://doi.org/10.1007/s00289-022-04246-7).
- [131] D. Trache *et al.*, "Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications," May 06, 2020, *Frontiers Media S.A.* doi: [10.3389/fchem.2020.00392](https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00392).
- [132] X. He *et al.*, "Cellulose and cellulose derivatives: Different colloidal states and food-related applications," *Carbohydr Polym*, vol. 255, p. 117334, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117334>.
- [133] C. Ni *et al.*, "Nanocrystalline cellulose reinforced sulfonated fluorenyl-containing polyaryletherketones for proton exchange membranes," *Solid State Ion*, vol. 297, pp. 29–35, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.09.027>.
- [134] M. Hosseinpour, M. Sahoo, M. Perez-Page, S. R. Baylis, F. Patel, and S. M. Holmes, "Improving the performance of direct methanol fuel cells by implementing multilayer membranes blended with cellulose nanocrystals," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 57, pp. 30409–30419, Nov. 2019, doi: [10.1016/j.ijhydene.2019.09.194](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.194).
- [135] A. Bagus Pambudi, A. Priyanga, D. Hartanto, and L. Atmaja, "Fabrication and characterization of modified microcrystalline cellulose membrane as proton exchange membrane for direct methanol fuel cell," in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2020, pp. 1855–1859. doi: [10.1016/j.matpr.2021.01.431](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.431).
- [136] S. A. Muhmed *et al.*, "Improvement in properties of nanocrystalline cellulose/poly (vinylidene fluoride) nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell application," *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 4, Aug. 2021, doi: [10.1016/j.jece.2021.105577](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105577).
- [137] M. A. Ben Moussa *et al.*, "Performance of high sulfonated poly(ether ether ketone) improved with microcrystalline cellulose and 2,3-dialdehyde cellulose for proton exchange membranes," *Mater Renew Sustain Energy*, Dec. 2024, doi: [10.1007/s40243-024-00267-6](https://doi.org/10.1007/s40243-024-00267-6).
- [138] A. Raut *et al.*, "Designing a micro-cellulose membrane for hydrogen fuel cells," *RSC Sustainability*, 2025, doi: [10.1039/d4su00728j](https://doi.org/10.1039/d4su00728j).

- [139] Y. B. Pottathara and S. Thomas, *Nanocellulose Based Composites for Electronics*. 2020. doi: 10.1016/C2018-0-05530-9.
- [140] Y.-L. Hsieh, “4 Cellulose Nanofibers: Electrospinning and Nanocellulose Self-Assemblies,” 2018.
- [141] T. Bayer *et al.*, “Spray deposition of sulfonated cellulose nanofibers as electrolyte membranes in fuel cells,” *Cellulose*, vol. 28, no. 3, pp. 1355–1367, Feb. 2021, doi: 10.1007/s10570-020-03593-w.
- [142] S. Li *et al.*, “Sustainable Plant-Based Biopolymer Membranes for PEM Fuel Cells,” *Int J Mol Sci*, vol. 23, no. 23, Dec. 2022, doi: 10.3390/ijms232315245.
- [143] C. Zhong, “Industrial-Scale Production and Applications of Bacterial Cellulose,” Dec. 22, 2020, *Frontiers Media S.A.* doi: 10.3389/fbioe.2020.605374.
- [144] D. A. Gregory *et al.*, “Bacterial cellulose: A smart biomaterial with diverse applications,” Jul. 01, 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.msar.2021.100623.
- [145] X. Yang, L. Huang, Q. Deng, and W. Dong, “A Sustainable and Eco-Friendly Membrane for PEM Fuel Cells Using Bacterial Cellulose,” *Polymers (Basel)*, vol. 16, no. 21, Nov. 2024, doi: 10.3390/polym16213017.
- [146] P. Fei, L. Liao, B. Cheng, and J. Song, “Quantitative analysis of cellulose acetate with a high degree of substitution by FTIR and its application,” *Analytical Methods*, vol. 9, no. 43, pp. 6194–6201, Nov. 2017, doi: 10.1039/c7ay02165h.
- [147] P. Beek, K. Koelemeijer, D. J. Zuilichem, M. P. Reinders, and H. F. T. Meffert, “Encyclopedia of food sciences and nutrition,” *Transport logistics of food*, pp. 5835–5851, Jun. 2003.
- [148] R. E. Khalifa, A. M. Omer, M. H. Abd Elmageed, and M. S. Mohy Eldin, “Titanium Dioxide/Phosphorous-Functionalized Cellulose Acetate Nanocomposite Membranes for DMFC Applications: Enhancing Properties and Performance,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 27, pp. 17194–17202, Jul. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c00568.
- [149] K. Madih, A. H. El-Shazly, M. F. Elkady, A. N. Aziz, M. E. Youssef, and R. E. Khalifa, “A facile synthesis of cellulose acetate reinforced graphene oxide nanosheets as proton exchange membranes for fuel cell applications,” *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 26, no. 2, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.jscs.2022.101435.
- [150] M. Khalaf, A. M. Saeed, A. I. Ali, E. A. Kamoun, and A. Fahmy, “Polyelectrolyte membranes based on phosphorylated-PVA/cellulose acetate for direct methanol fuel cell applications: synthesis, instrumental characterization, and performance testing,” *Sci Rep*, vol. 13, no. 1, Dec. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-40035-6.
- [151] S. Feroz, N. Muhammad, J. Ratnayake, and G. Dias, “Keratin - Based materials for biomedical applications,” *Bioact Mater*, vol. 5, no. 3, pp. 496–509, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.04.007>.
- [152] P. Hill, H. Brantley, and M. Van Dyke, “Some properties of keratin biomaterials: Keratines,” *Biomaterials*, vol. 31, no. 4, pp. 585–593, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.09.076>.
- [153] B. Wang, W. Yang, J. McKittrick, and M. A. Meyers, “Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration,” *Prog Mater Sci*, vol. 76, pp. 229–318, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.001>.

- [154] P. Sinha *et al.*, “Keratin-derived functional carbon with superior charge storage and transport for high-performance supercapacitors,” *Carbon N Y*, vol. 168, pp. 419–438, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.007>.
- [155] A. Miserez *et al.*, “Renewable Energy from Livestock Waste Valorization: Amyloid-Based Feather Keratin Fuel Cells,” Jun. 12, 2023. doi: 10.21203/rs.3.rs-2816640/v1.
- [156] I. Gustian, A. Simalango, D. A. Triawan, A. M. Hadi Putranto, and Asdim, “Synthesis and characterization of proton-conducting membranes based on bacterial cellulose and human nail keratin,” *E-Polymers*, vol. 23, no. 1, Jan. 2023, doi: 10.1515/epoly-2023-0040.
- [157] S. Lo and M. B. Fauzi, “Current Update of Collagen Nanomaterials—Fabrication, Characterisation and Its Applications: A Review,” *Pharmaceutics*, vol. 13, no. 3, 2021, doi: 10.3390/pharmaceutics13030316.
- [158] Z. Bazrafshan and G. K. Stylios, “Spinnability of collagen as a biomimetic material: A review,” *Int J Biol Macromol*, vol. 129, pp. 693–705, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.024>.
- [159] J. Lei *et al.*, “Novel collagen waste derived Mn-doped nitrogen-containing carbon for supercapacitors,” *Electrochim Acta*, vol. 285, pp. 292–300, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.174>.
- [160] B. Telay Mekonnen, A. Meiyazhagan, M. Ragothaman, C. Kalirajan, and T. Palanisamy, “Bi-functional iron embedded carbon nanostructures from collagen waste for photocatalysis and Li-ion battery applications: A waste to wealth approach,” *J Clean Prod*, vol. 210, pp. 190–199, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.319>.
- [161] T. Furuseki, S. Teranishi, and Y. Matsuo, “Study on Anhydrous Proton Conduction in Imidazole–Collagen Composite,” *Journal of Composites Science*, vol. 6, no. 12, Dec. 2022, doi: 10.3390/jcs6120360.
- [162] A. A. Ali, A. Al-Othman, M. Tawalbeh, and F. Almomani, “Collagen Based Biomaterials as Membranes for PEM Fuel Cells Applications,” in *Advances in Science and Engineering Technology International Conferences, ASET*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2024. doi: 10.1109/ASET60340.2024.10708699.
- [163] S. Ramaiah, T. M. P. Kumar, and V. Ravi, “Studies on Biopolymers for Ophthalmic Drug Delivery,” *Journal of Macromolecular Science, Part A*, vol. 44, no. 2, pp. 229–234, 2007, doi: 10.1080/10601320601031416.
- [164] J. Shah, D. Jani, and J. Parikh, “Gellan Gum and Its Applications – A Review,” *Pharm Rev*, Jul. 2007.
- [165] R. M. Naachiyar, M. Ragam, S. Selvasekarapandian, M. V. Krishna, and P. Buvaneshwari, “Development of biopolymer electrolyte membrane using Gellan gum biopolymer incorporated with NH₄SCN for electro-chemical application,” *Ionics (Kiel)*, vol. 27, no. 8, pp. 3415–3429, Aug. 2021, doi: 10.1007/s11581-021-04095-w.
- [166] S. Eswaramma and K. S. V. K. Rao, “Synthesis of dual responsive carbohydrate polymer based IPN microbeads for controlled release of anti-HIV drug,” *Carbohydr Polym*, vol. 156, pp. 125–134, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.023>.
- [167] S. Jabeen, O. A. Chat, M. Maswal, U. Ashraf, G. M. Rather, and A. A. Dar, “Hydrogels of sodium alginate in cationic surfactants: Surfactant dependent modulation of encapsulation/release toward Ibuprofen,” *Carbohydr Polym*, vol. 133, pp. 144–153, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.111>.

- [168] N. Shaari, S. K. Kamarudin, and Z. Zakaria, "Potential of sodium alginate/titanium oxide biomembrane nanocomposite in DMFC application," *Int J Energy Res*, vol. 43, no. 14, pp. 8057–8069, Nov. 2019, doi: 10.1002/er.4801.
- [169] R. Vijitha *et al.*, "Fabrication of eco-friendly polyelectrolyte membranes based on sulfonate grafted sodium alginate for drug delivery, toxic metal ion removal and fuel cell applications," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 19, Oct. 2021, doi: 10.3390/polym13193293.
- [170] Y. N. Yusoff, N. Shaari, M. A. Mohamed, K. S. Loh, and S. K. Kamarudin, "Enhanced proton conductivity and mechanical stability of crosslinked sodium alginate as a biopolymer electrolyte membrane in fuel cell application," in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Institute of Physics, 2024. doi: 10.1088/1755-1315/1372/1/012104.
- [171] S. Bhuniya, T. S. Demina, and T. A. Akopova, "Advances in Applications of Polysaccharides and Polysaccharide-Based Materials," Jun. 01, 2024, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/ijms25126482.
- [172] J. Ding *et al.*, "Recent Advances in Biopolymer-Based Hydrogel Electrolytes for Flexible Supercapacitors," Apr. 12, 2024, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsenergylett.3c02567.
- [173] J. K. Chauhan, M. Kumar, M. Yadav, T. Tiwari, and N. Srivastava, "Effect of NaClO₄ concentration on electrolytic behaviour of corn starch film for supercapacitor application," *Ionics (Kiel)*, vol. 23, no. 10, pp. 2943–2949, Oct. 2017, doi: 10.1007/s11581-017-2136-4.
- [174] A. Al-Othman, M. Tawalbeh, A. Ka'ki, S. Mohamad, M. F. Hassan, and F. Almomani, "Strach/Chitosan Membranes for PEM Fuel Cells Applications," in *2023 Advances in Science and Engineering Technology International Conferences, ASET 2023*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2023. doi: 10.1109/ASET56582.2023.10180456.
- [175] M. Faiz Hassan, M. I. Johar, M. Zulhasnan, M. Zahari, and C. K. Sheng, "Utilizing sodium salt complexed with biopolymer as ionic-conducting electrolyte membrane: a study of morphology, structure and ionic conductivity," 2034, doi: 10.1007/s12034-025-03419-0S.

POPIS KRATICA

APTES	3-aminopropiltrietoksisilan (<i>engl. 3-aminopropyltriethoxysilane</i>)
ATMP	Aminotris(metilenfosfonska kiselina) (<i>engl. Aminotris(methylenephosphonic acid)</i>)
BC	Bakterijska celuloza (<i>engl. Bacterial cellulose</i>)
CA	Celulozni acetat (<i>engl. Cellulose acetate</i>)
CCG	Plinsko-propusni sloj premazan katalizatorom (<i>engl. Catalyst-coated gas diffusion layer</i>)
CCM	Membrana premazana katalizatorom (<i>engl. Catalyst-coated membrane</i>)
CCS	Supstrat premazan katalizatorom (<i>engl. Catalyst-coated substrate</i>)
CL	Katalitički sloj (<i>engl. Catalyst layer</i>)
CNC	Nanokristalna celuloza (<i>engl. Nanocrystalline cellulose</i>)
CNF	Celuložno nanovlakno (<i>engl. Cellulose nanofiber</i>)
CNT	Ugljikova nanocijev (<i>engl. Carbon nanotube</i>)
CS	Hitozan (<i>engl. Chitosan</i>)
DMA	Dinamički mehanički analizator (<i>engl. Dynamic mechanical analyzer</i>)
DMFC	Izravni metanolski gorivni članak (<i>engl. Direct methanol fuel cell</i>)
DSC	Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (<i>engl. Differential scanning calorimetry</i>)
ECSA	Površina elektrokemijskog djelovanja (<i>engl. Electrochemical surface area</i>)
EIS	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (<i>engl. Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)
GA	Glutaraldehid (<i>engl. Glutaraldehyde</i>)
GDL	Plinsko-difuzijski sloj (<i>engl. Gas diffusion layer</i>)
HMSN	Šuplje mezoporozne silicijeve nanosfere (<i>engl. Hollow mesoporous silica nanosphere</i>)
HPA	Heteropolna kiselina (<i>engl. Heteropoly acid</i>)
HPW	Fosfovolframova kiselina (<i>engl. Phosphotungstic acid</i>)
IEC	Kapacitet izmjene iona (<i>engl. Ion-exchange capacity</i>)
IEM	Membrana za ionsku izmjenu (<i>engl. Ion exchange membrane</i>)

IEMFC	Membrana za ionsku izmjenu u gorivnom članku (<i>engl. Ion exchange membrane fuel cell</i>)
IL	Ionska tekućina (<i>engl. Ionic liquid</i>)
LSV	Linearna voltametrija (<i>engl. Linear sweep voltammetry</i>)
MCC	Mikrokristalna celuloza (<i>engl. Microcrystalline cellulose</i>)
MEA	Membransko elektrodni sklop (<i>engl. Membrane electrode assembly</i>)
MOF	Metalno-organski okvir (<i>engl. Metal-organic framework</i>)
MWCNT	Višeslojna ugljikova nanocijev (<i>engl. Multi Walled Carbon Nanotube</i>)
OPA	Ortofosforna kiselina (<i>engl. Ortho phosphoric acid</i>)
PCM	Poliakrilat-karboksilna mikrosfera (<i>engl. Polyacrylate carboxyl microsphere</i>)
PEG	Poli(etilen-glikol) (<i>engl. Polyethylene glycol</i>)
PEM	Protonski provodljiva membrana (<i>engl. Proton exchange membrane</i>)
PEMFC	Gorivni članak s protonski provodljivom membranom (<i>engl. Proton exchange membrane fuel cell</i>)
PEO	Polietilen oksid (<i>engl. Polyethylene oxide</i>)
PMA	Fosfomolibdenska kiselina (<i>engl. Phosphomolybdic acid, PMA</i>)
PTFE	Poli (tetrafluoroetilen) (<i>engl. Polytetrafluoroethylene</i>)
PVDF	Polivinil fluorid (<i>engl. Poly (vinylidene fluoride)</i>)
RDP	Resorcinol bis(difenil fosfat) (<i>engl. Resorcinol bis(diphenyl phosphate)</i>)
RH	Relativna vlažnost (<i>engl. Relative humidity</i>)
SA	Natrijev alginat (<i>engl. Sodium alginate</i>)
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija (<i>engl. Scanning electron microscope</i>)
SHS	Natrijev hidrogensulfat (<i>engl. Sodium hydrogen sulfate</i>)
SPE	Čvrsti polimerni elektrolit (<i>engl. Solid polymer electrolyte</i>)
SPEEK	Sulfonirani poli(eter eter keton) (<i>engl. Sulfonated poly (ether ether ketone)</i>)
SR	Omjer bubrenja (<i>engl. Swelling ratio</i>)
T _g	Temperatura staklastog prijelaza (<i>engl. Glass transition temperature</i>)
TGA	Termogravimetrijska analiza (<i>engl. Thermogravimetric analysis</i>)
UTM	Univerzalni ispitni stroj (<i>engl. Universal test machine</i>)
WU	Upijanje vode (<i>engl. Water uptake</i>)

POPIS OZNAKA

$(C_6H_{10}O_5)_n$	Celuloza
A	Površina poprečnog presjeka membrane, ovisno o vrsti mjerenja
C	Ugljik
CeO_2	Cerijev (IV) oksid
CH_3OH	Metanol
CO	Ugljikov monoksid
CO_2	Ugljikov dioksid
COF_2	Karbonil-fluorid
$COOH$	Karboksilna skupina
F	Faraday-eva konstanta
Fe_3O_4	Željezov (II,III) oksid (poznat i kao magnetit)
$FeSO_4$	Željezov (II) sulfat
G	Vodljivost PEM-a
H_2	Vodik
H_2O	Voda
H_2O_2	Vodikov peroksid
H_3O^+	Hidronijev ion
HF	Vodikov fluorid
HfO_2	Hafnijev dioksid
i_{lim}	Granična struja dobivena iz LSV-a
KOH	Kalijev hidroksid
L	Udaljenost između elektroda u članku (fiksna, ali ovisna o korištenom članku za mjerenje provodljivosti)
L_{dry}	Duljina suhog PEM-a
L_{wet}	Duljina mokrog PEM-a
M_{dry}	Težina suhog PEM-a
M_{wet}	Težina mokrog PEM-a
n	Broj elektrona uključenih u reakciju
NH_2	Amino skupina

NH_3	Amonijak
O_2	Kisik
OH	Hidroksilna skupina
Pb	Olovo
PO_3H_3	Fosforilna skupina
Pt	Platina
R	Izmjereni otpor membrane
Ru	Rutenij
S	Sumpor
SiF_4	Silicijev tetrafluorid
SiO_2	Silicijev dioksid
SO_2	Sumporov dioksid
SO_3H	Sulfonska skupina
$\text{SO}_3\text{H-UGNF}$	Sulfonirana grafitna nanovlakna
T_{dry}	Debljina suhog PEM-a
TiO_2	Titanijev (IV) oksid
$\text{TiO}_2\text{-SO}_4$	Sulfatni titanijev oksid
T_{wet}	Debljina mokrog PEM-a
ZrO_2	Cirkonijev (IV) oksid
λ	Hidratacijski broj
σ	Protonska provodljivost
$\sigma_{(E)}$	Električna vodljivost

SAŽETAK

Ovim kvalifikacijskim radom obrađeni su najnoviji pristupi u razvoju kompozitnih Nafion membrana s ciljem smanjenja nedostataka čistih Nafion membrana, kao što su niska protonska vodljivost pri povišenim temperaturama i niskoj relativnoj vlažnosti, te visoka propusnost metanola u primjenama izravnih metanolskih gorivnih članaka. Jedan od glavnih izazova kod današnjih komercijalnih membrana za vodikove gorivne članke su visoki troškovi proizvodnje te slaba razgradivost u okolišu, budući da se većina membrana izrađuje od sintetičkih polimera. Zbog toga su u radu razmotrene i biopolimerne alternative koje su biorazgradive i znatno jeftinije za proizvodnju. Njihov glavni nedostatak je niska protonska vodljivost, pa su prikazani različiti postupci kemijske i fizikalne modifikacije s ciljem poboljšanja vodljivosti do razine usporedive s Nafion membranama. Iako biopolimerne membrane još uvijek ne dosežu protonske vodljivosti komercijalnih membrana, dijelom zbog toga što je znanstvena zajednica dosad bila više usmjerena na razvoj sintetičkih polimera, sve veći broj istraživanja u ovom području doprinosi stalnom unaprjeđenju njihovih performansi. Time se otvara mogućnost da biopolimerni materijali u budućnosti zamjene sintetičke polimere kao nove, jeftinije i ekološki prihvatljivije membrane za vodikove gorivne članke.

ABSTRACT

This qualifying paper deals with the latest approaches in the development of composite Nafion membranes with the aim of reducing the disadvantages of pure Nafion membranes, such as low proton conductivity at elevated temperatures and low relative humidity, and high permeability of methanol in direct methanol fuel cell applications. One of the main challenges with today's commercial hydrogen fuel cell membranes is high production costs and low environmental degradability, as most membranes are made of synthetic polymers. That is why the paper also considers biopolymer alternatives that are biodegradable and significantly cheaper to produce. Their main disadvantage is low proton conductivity, so various chemical and physical modification procedures are presented with the aim of improving conductivity to a level comparable to Nafion membranes. Although biopolymer membranes still do not reach the proton conductivity of commercial membranes, partly because the scientific community has so far been more focused on the development of synthetic polymers, an increasing number of research in this area contributes to the continuous improvement of their performance. This opens up the possibility that biopolymer materials will replace synthetic polymers in the future as new, cheaper and more environmentally friendly membranes for hydrogen fuel cells.