



STIMPEX S.A.
BUCUREȘTI
STRADA NICOLAE TECLU 46-48
SECTOR 3; COD POȘTAL 032368

NECLASIFICAT
Exemplar nr. _____

Nr. 1560/05.12.2022



RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC

privind implementarea proiectului

**“Celule de combustie cu anozii fără metale nobile, alimentate cu bioetanol, pentru dispozitive portabile”
(Acronim: BioEnergCell)**

Cod: PN-III-P2-2.1-PTE-2021-0592

Nr. proiect: 96PTE/2022

ETAPĂ UNICĂ 2022: IUNIE 2022 – DECEMBRIE 2022

Director de proiect,
Dr. ing. Vasile Șomoghi

Parteneri implicați în proiect:

CO – S.C. Stimpex S.A.

P1 – Institutul Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Fizica Materialelor RA

Responsabil proiect: Dr. habil. Mihaela Florea

P2 – Institutul de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu” al Academiei Române

Responsabil proiect: Dr. Simona Șomăcescu

I. Rezumatul etapei

Conform Planului de realizare al proiectului **BioEnergCell**, în cadrul Etapei 1 denumită generic „**Elaborarea tehnologiei de fabricație a prototipului industrial BEC și pregătirea execuției lotului prototip industrial BEC**” s-au desfășurat următoarele activități de cercetare:

A1.1 *Analiza tehnologiei de fabricație a modelului experimental și stabilirea cerințelor pentru trecerea la nivel industrial*

A1.2 *Elaborarea specificației de fabricație prototip industrial BEC și stabilirea necesarului de utilaje, echipamente și materiale pentru realizarea instalației pilot industrial*

A1.3 *Prepararea electrocatalizatorilor pentru anod la scală de 10 g, 100 g și 500 g*

A1.4 *Realizarea instalației tehnologice de obținere a prototipului industrial (pilot)*

A1.5 *Diseminarea rezultatelor cercetării. Raport de analiză experimentală a caracteristicilor structurale, texturale și de chimia suprafeței ale anozilor. Crearea unei pagini web, realizarea de contacte profesionale și seminarii*

În cadrul acestui raport științific vor fi redată succint rezultatele obținute până în prezent din desfășurarea acestor activități aferente proiectului BioEnergCell.

Introducere

Obiectivul principal al proiectului este de a dezvolta un prototip industrial (denumit generic **BEC**) - celula de combustie PEMFC alimentată cu bioetanol, cu anod oxidic și fără metale nobile, competitivă din punct de vedere economic și dedicată alimentării cu energie electrică a dispozitivelor portabile. **Celule de combustie cu anodi fără metale nobile, alimentate cu bioetanol, pentru dispozitive portabile** sunt echipamente ce vor asigura, în prima etapă, piața generatoarelor de energie portabile concepute pentru scopuri personale ușoare, în aer liber, dar și necesarul de energie al militarilor aflați în misiune, pentru alimentarea sistemelor individuale de comunicații.

Prin definiție, celulele de combustie sunt dispozitive electrochimice care transformă căldura de ardere a unui combustibil (hidrogen, gaz natural, metanol, etanol, hidrocarburi, etc) direct în energie electrică. Combustibilul este oxidat electrochimic la anod, în timp ce oxidantul (oxigenul din aer) este redus la catod (vezi **Figura 1**).

PEMFC (Celulele de combustie cu electrolit membrană polimer/Celulele de combustie cu electrolit membrana schimbătoare de protoni) sunt celule de combustie în care electrolitul este confecționat dintr-un polimer organic care este bun purtător de protoni, atunci când se găsește în prezența unei soluții de apă. Singurul lichid existent în acest tip de celulă este apa și, prin urmare, problema coroziunii este minimă. Managementul apei în celule PEMFC este însă extrem de important. Faptul că membrana trebuie să fie întotdeauna în soluție de apă, va limita temperatura de funcționare a celulei la temperatura de vaporizare a apei, pentru a se evita uscarea membranei și nu va permite co-generarea de energie prin energia termică disipată. Eficiența întregului proces este de 50% până la 60%.

Hidrogenul pur și gazele bogate în hidrogen sunt folosite drept combustibil pentru PEMFC, deoarece acestea permit eficiența electrică cea mai ridicată. Marile dezavantaje ale acestor celule sunt producerea, depozitarea și distribuția de hidrogen, care încă are foarte multe limitări în dezvoltarea unei asemenea tehnici.

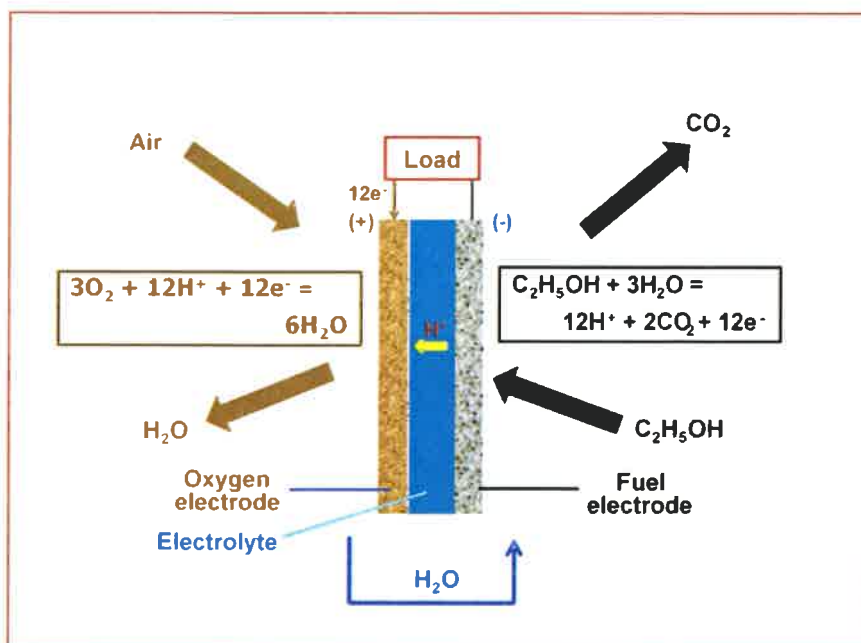


Figura 1. Reprezentarea schematica a celulelor de combustie PEM cu bioetanol

În acest context, utilizarea unor purtători de hidrogen, cum ar fi alcoolii (metanol, etanol, etc.), într-o celulă de combustie apare ca o alternativă viabilă din două motive principale: ele sunt lichide (deci permit stocarea ușoară), și masele lor teoretice și densitatea de energie sunt destul de mari (6.1 și 8.0 kWh kg⁻¹ pentru metanol și respectiv etanol), apropiată de cea a benzinei (10.5 kWh kg⁻¹).

Recent, celule de combustie pe bază de alcool au fost recunoscute ca o alternativă promițătoare pentru dispozitivele generatoare de energie electrică la contextul și cererea actuală a omenirii. În comparație cu o celulă de H₂, combustibilul celulelor de combustie pe bază de alcool poate fi obținut din biomasa obținută majoritar din fermentarea unei varietăți largi de materii prime care au la bază plante ce sunt folosite de către oameni (cel mai adesea materii prime celulozice precum reziduuri agricole sau forestiere, iarbă și copaci care cresc foarte rapid). Folosirea dimetil eterului sau bioetanolului ca sursă de hidrogen pentru celulele de combustie prezintă o serie de avantaje, în primul rând pentru că acesta nu este toxic și utilizarea lui este foarte sigură.

Pilele de combustie care lucrează cu etanol, la temperatură scăzută, sunt considerate posibile surse de energie pentru automobile și dispozitivele electronice portabile în viitor.

Componenta principală a unei celule de combustie pe bază de alcool este membrana schimbătoare de protoni, pe fețele căreia se depun catalizatorii (ce reprezintă catodul și anodul) și interfețele de difuzie. Pentru ca o membrană să poată fi folosită drept conductor de protoni într-o celulă combustie, ea ar trebui să prezinte următoarele proprietăți:

1. stabilitate chimică și electrochimică în condițiile de funcționare ale celulei de combustie;
2. conductibilitate crescută a protonilor pentru susținerea curenților mari, cu pierderi rezistive minime și conductivitate electronică zero;
3. să asigure o evacuare bună a apei la temperaturi ridicate de aproximativ 100 °C;
4. stabilitate termică și hidrolitică;
5. proprietăți chimice compatibile cu cerințele de lipire ale ansamblului electrod-membrană;
6. permeabilitate extrem de redusă la speciile de reactanți pentru a maximiza eficiența celulei;
7. rezistența mecanică și stabilitate în condiții de funcționare (membrana trebuie să fie rezistentă la mediul reducător al anodului, precum și la mediul oxidativ dur al catodului);

8. rezistența la transportul combustibilului prin aceasta (aceasta proprietate este importantă mai ales în cazul celulelor DMFC, în care are loc trecerea metanolului și oxidarea lui la catod. Rezistența la transport reduce tensiunea celulară prin formarea unui potențial mixt la catod);
9. stabilitate/durabilitate ridicată;
10. facilitarea cineticii rapide a electrozilor;
11. flexibilitate în ceea ce privește operarea cu o gamă largă de combustibili;
12. cost de producție compatibil cu cerințele comerciale ale celulei de combustie.

Pe lângă aceste proprietăți, hidratarea membranei (gestionarea apei) și grosimea cât mai mică au un rol important în ceea ce privește afectarea performanței globale a celulelor de combustie.

La momentul actual, cele mai utilizate membrane sunt membranele polimerice de tip Nafion[®], ale căror structură chimică este reprezentată grafic în **Figura 2**.

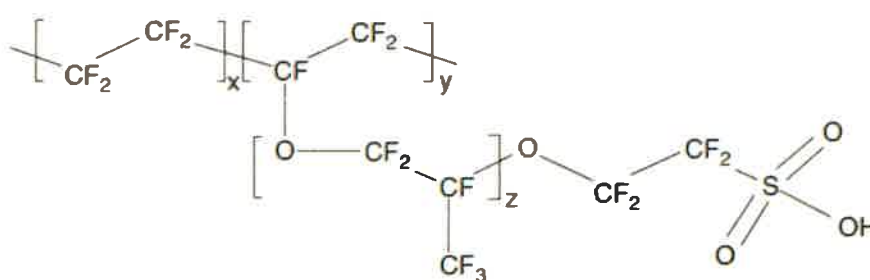


Figura 2. Structura chimică a Nafionului.

Având în vedere aceste aspecte, în urma parcurgerii activităților aferente etapei I din 2022, echipele de lucru ale proiectului au analizat tehnologia de fabricație a modelului experimental, au stabilit cerințele pentru trecerea la nivel industrial, a fost elaborată specificația de fabricație prototip industrial, a fost stabilit necesarul de echipamente și materiale necesare realizării instalației pilot industrial și a fost realizată instalația tehnologică de obținere a prototipului industrial (pilot).

II. Descrierea științifică și tehnică

A1.1 Analiza tehnologiei de fabricație a modelului experimental și stabilirea cerințelor pentru trecerea la nivel industrial

Scopul acestei activități a fost acela de a dezvolta noi anozii prin înlocuirea metalelor nobile cu un metal nenobil precum nichelul. Ni este un element superior diverselor metale nenobile datorită gamei variate de aplicații în domeniul energiei. Electrocatalizatorii pe bază de nichel sunt materiale excepționale pentru aplicații precum supercondensator¹ și evoluția hidrogenului². Cercetătorii au studiat efectul diferiților parametri precum efectul suportului, influența temperaturii și modificării morfologice precum și structuri nucleu-cochilie de Ni(OH)₂ pentru aplicații ca și supercapacitori³. Alte compuși care conțin Ni, cum ar fi oxidul de nichel sau cobaltita de nichel s-au dovedit, de asemenea, a fi materiale performante pentru aplicații în energie⁴.

Performanța celulei de combustie care utilizează anozii fără metale nobile pe bază de nichel depinde în mare măsură de modul în care acești electrocatalizatori sunt obținuți. Procesele de sinteză

¹ Gund GS, Dubal DP, Shinde SS, Lokhande CD, *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 7255–7261;

² Gong M, Wang D-Y, Chen C-C, Hwang B-J, Dai H, *Nano Res.* **2015**, *9*, 28–46;

³ Dubal DP, Gund GS, Lokhande CD, Holze R, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2446–2454; Gund GS, Dubal DP, Jambure SB, Shinde SS, Lokhande CD, *J. Mater. Chem.* **2013**, *1*, 4793; Dubal DP, Fulari VJ, Lokhande CD, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *151*, 511–516; Wolfart F, Dubal DP, Vidotti M, Gomez-Romero P, *RSC. Adv.* **2016**, *6*, 15062–15070;

⁴ Gund GS, Dubal DP, Shinde SS, Lokhande CD, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 3176–3188; Dubal DP, Gomez-Romero P, Sankapal BR, Holze R, *Nano Energy* **2015**, *11*, 377–399;

pentru suporturile catalitice precum și interacția Ni cu acestea reprezintă factori majori și definesc activitatea electrocatalitică. Abordări diferite au fost încercate cu succes de comunitatea științifică pentru a obține electrocatalizatori de Ni și alte aliaje metalice nobile/non-nobile/nanoparticule compozite pentru reacția de electro-oxidare a etanolului. Oxidarea bioetanolului în celulele de combustie pe catalizatori adecvați îmbunătățește performanța și scade costurile legate de obținerea catalizatorilor, așa cum este evidențiat în **Schema 1**.



Schema 1. Avantajele utilizării anozilor pe bază de Ni în electrooxidarea bioetanolului

Având aceste aspecte și pornind de la modelul experimental al proiectului, s-a trebuit mai departe la analiza tehnologiei de fabricație a acestui model experimental și s-au stabilit cerințele pentru trecerea la nivel industrial. Astfel, în ceea ce urmează se vor prezenta succint lista componentelor principale ale celulelor de combustie alimentate cu bioetanol și se vor defini etapele procesului tehnologic de realizare a prototipului industrial BEC.

Lista componentelor principale

Celulele de combustie alimentate cu bioetanol (DEFC) se compun din următoarele componente principale:

- Plăci de capăt cu colectoare de curent;
- Placă monopolară pentru anod cu sistem de alimentare și distribuție a bioetanolului;
- Ansamblu membrană electrozi (MEA) compus din:
 - o Strat conductiv de difuzie a etanolului către catalizatorul anodic;
 - o Catalizator pentru anod depus pe membrana de schimb de protoni;
 - o Membrană schimbătoare de protoni;
 - o Catalizator pentru catod din platină/ruteniu pe suport de carbon, depus pe membrana schimbătoare de protoni;
 - o Strat conductiv de difuzie a aerului către catalizatorul catodic;
- Placă monopolară pentru catod cu sistem de alimentare și distribuție a aerului;
- Garnituri de etanșare și separare a fluxurilor de bioetanol și aer.

Pentru realizarea stivelor de celule de combustie cu elemente înseriate mai sunt necesare plăci bipolare cu sisteme de alimentare și distribuție a reactanților și ansambluri membrană electrozi, pentru fiecare celulă de combustie elementară adăugată în stivă.

Procesul tehnologic de fabricație

Procesul tehnologic de fabricație pentru catalizatorul anodic este prezentat în livrabilele D4 și D5. Etapele procesului tehnologic de realizare a prototipului industrial BEC sunt :

a. Pregătirea membranei electrolitice polimerice

Membrana de electrolit polimeric utilizată cel mai frecvent în celulele de combustie la temperatură joasă este Nafion[®], care este o peliculă subțire, transparentă, care trebuie tăiată la dimensiunea adecvată pentru designul celulei de combustibil. Se prepară prin scufundarea în mai multe soluții încălzite de apă DI, peroxid de hidrogen și acid sulfuric diluat pentru a activa grupările de acid sulfonic din membrană. O secvență tipică pentru tratarea membranei include scufundarea în soluții încălzite la 80 °C în pahare de sticlă. Fiecare pahar ține filmul PEM timp de o oră în secvență, după cum urmează:

1. Apă distilată pentru a hidrata membrana și a dizolva contaminanții de suprafață;
2. Soluție de peroxid de hidrogen pentru a îndepărta contaminanții organici de pe suprafața PEM;
3. Acid sulfuric diluat pentru a îndepărta contaminanții cu ioni metalici de pe suprafața PEM și sulfonați suprafața PEM;
4. Apă distilată pentru a clăti acidul sulfuric de la suprafață și pentru a hidrata PEM;
5. Apă distilată pentru clătirea și hidratarea PEM din nou;
6. Apă distilată pentru clătirea și hidratarea finală.

Pe timpul tratării membranei aceasta trebuie să fie complet scufundată în orice moment, astfel încât să fie uniform hidratată. Temperatura soluției trebuie monitorizată pentru că temperatura să rămână constant la 80 °C. După ce membrana a fost supusă acestui tratament, aceasta trebuie uscată într-un loc curat.

b. Electrozi și pregătire MEA

Electrozii sunt pregătiți prin aplicarea unui strat de cerneală catalitică pe un suport de electrod folosit ca strat de difuzie a gazelor sau direct pe membrana schimbătoare de protoni.

Pregătirea cernelii catalitice

Există diverse tehnici pentru prepararea electrozilor. Cu toate acestea, majoritatea dintre ele implică utilizarea cernelii catalitice. Această cerneală conține particule de catalizator în suspensie într-un amestec de solvent organic și apă. Pentru a crește zona catalitică, este de preferat o dimensiune mai mică a particulelor. Acesta este motivul pentru care particulele de catalizator sunt măcinate și sitate.

Stratul catalitic trebuie să conțină o anumită cantitate de Nafion[®]. Soluția de Nafion[®] este adăugată pentru a ajunge la procentul dorit din greutatea catalizatorului (de regulă, 10%).

Cerneala catalitică va fi preparată prin amestecarea cantității de catalizator necesar pentru un electrod cu 5 mL de apă deionizată și 5 mL de etanol sau izopropanol. Apoi se adaugă soluție Nafion[®] 5% astfel încât masa de Nafion[®] să fie 10% din masa catalizatorului. Cerneala se omogenizează în baia ultrasonică timp de 3 ore.

Avertisment: etanolul și izopropanolul sunt solvenții organici cel mai frecvent utilizați în pregătirea cernelii catalitice pentru DEFC. Ei pot reacționa violent cu catalizatori (mai ales Pt și Pt/Ru Black) și pot iniția o reacție de ardere. Pentru a preveni orice risc, atunci când este pregătită cerneala, catalizatorul va fi amestecat mai întâi cu apă înainte de adăugarea alcoolului.

Cerneala catalitică va fi depusă fie direct pe membrana schimbătoare de protoni, fie pe pânza din fibră de carbon ce este utilizată ca strat de difuzie a gazelor (GDL), prin pulverizare în câmp electrostatic.

În timpul funcționării celulei de combustie, protonii formați trebuie transferați cât mai repede posibil la catod. Aceasta implică o continuitate bună între Nafionul[®] conținut în stratul catalitic și membrană. Pentru a realiza acest lucru, electrozii și membrana sunt presate împreună la temperaturi ridicate. Ansamblul membrană electrozi se obține prin presare electrozilor depuși pe GDL pe ambele fețe ale membranei de Nafion[®] la temperatura de 135 °C și presiunea de 2 tone/cm².

c. Confecționarea plăcilor monopolare și bipolare

Ansamblul membrană electrozi este inima celulei de combustie, dar, nu poate fi folosit singur. Plăcile monopolare și bipolare sunt utilizate drept colector de curent, precum și ca un distribuitor de combustibil. Pe suprafața lor, este prelucrată o rețea de canale. Etanolul este alimentat la electrodul în contact cu canalul, în timp ce electronii sunt transferați de la electrod la placa unde sunt în contact direct. Aerul este furnizat stratului catalitic de la catod într-un mod similar. Confecționarea plăcilor monopolare și bipolare se face din grafit prin prelucrare pe dispozitive cu comandă numerică. După prelucrare, plăcile sunt hidrofobizate cu soluție de teflon prin electrodepunere.

d. Asamblarea celulei de combustie

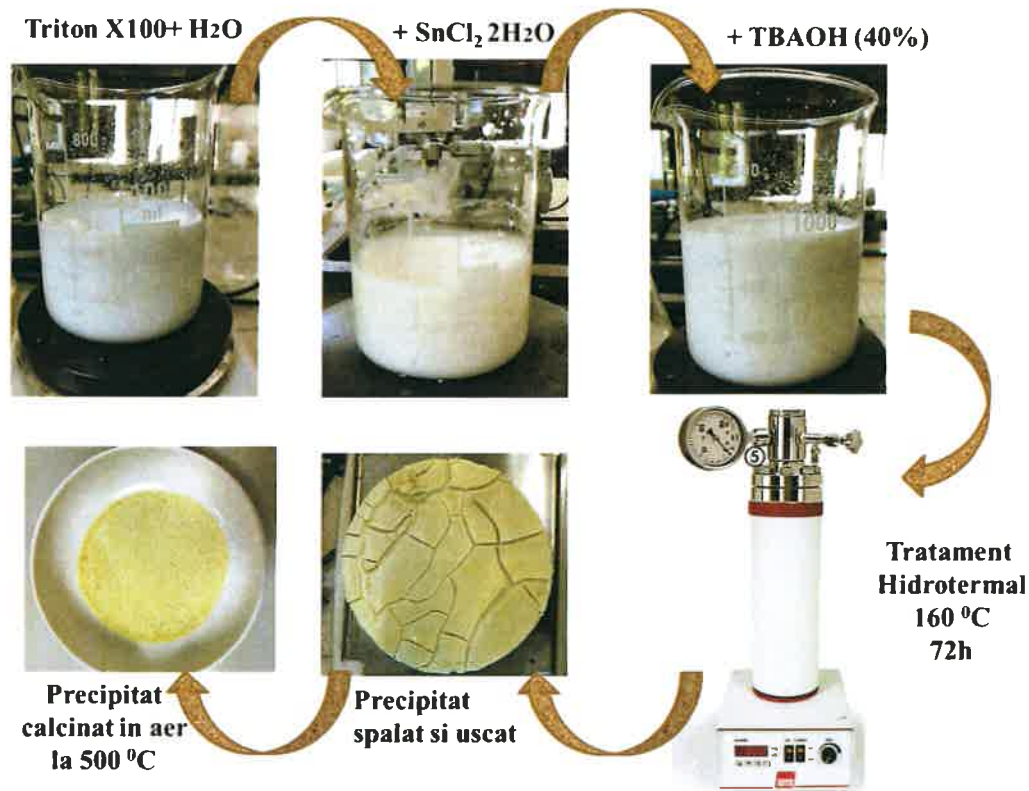
Garniturile de teflon cu grosime adecvată sunt utilizate pe fiecare parte a membranei. Ele trebuie să fie la fel de groase ca electrozii pentru a preveni scurgerile, dar nu prea groase, astfel încât să se păstreze bine contactul electric între electrozi și plăcile bipolare. Plăcile monopolare și bipolare sunt etanșate prin garnituri de cauciuc de plăcile de capăt. Aceste plăci sunt fixate cu șuruburi strânse cu cheia dinamometrică pentru a ține totul împreună.

În urma desfășurării acestei activități de cercetare a rezultat livrabilul *DI Raport de analiză a tehnologiei de fabricație a celulelor de combustie la nivel industrial*, prevăzut în planul de realizare al proiectului, în conformitate cu cererea de finanțare. Livrabilul asociat acestei activități de cercetare are caracter confidențial și este înregistrat la coordonator.

A1.2 Elaborarea specificației de fabricație prototip industrial BEC și stabilirea necesarului de utilaje, echipamente și materiale pentru realizarea instalației pilot industrial

Alegerea materialelor din care se realizează produsul se face pe baza condițiilor de calitate impuse prin standardele și normativele aflate în vigoare, a certificatelor de calitate, declarațiilor de conformitate și a buletinelor de analiză. Materialele folosite la realizarea prototipului industrial BioEnergCell trebuie însoțite de certificate de calitate, buletine de analiza sau fișe tehnice ale firmei producătoare. Dacă furnizorii de materiale și reactivi sunt certificați de un organism acreditat conform legislației în vigoare sau ISO 9001:2008, nu este obligatorie testarea acestora înainte de introducerea în procesul tehnologic de fabricație.

Supporturile catalitice de tip SnO_2 cu structuri de mezopori au fost obținute printr-un proces de sinteză hidrotermală folosind un surfactant neionic ca agent de direcționare structurală. Surfactantul Triton X100 (6 mL) se dispersează foarte bine în apă distilată (100 mL) pentru formarea unei soluții micelare, după care se adaugă $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5 g) dizolvată în apă (50 mL). Procesul se desfășoară sub agitare energetică. După dispersarea Sn în soluția micelară, pH-ul a fost reglat la valoarea 3 folosind soluție apoasă de hidroxid de tetrabutilamoniu. Amestecul se lasă sub agitare până a doua zi, la temperatura camerei, menținând agitatea puternică. Amestecul obținut este transferat într-o autoclavă iar tratamentul hidrotermal are loc la 160 °C pentru 24 ore. Precipitatul este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la 80 °C și calcinat în aer la 500 °C. **Schema 2** prezintă procesul tehnologic de obținere a suportului mezoporos.



Schema 2. Schema procesului tehnologic de obținere a suporturilor mezoporoși

Folosind aceeași tehnologie de preparare s-au obținut suporturi cu structuri de mezopori de tip SnO_2 dopat cu Ni. Scopul a fost de a încorpora 4% mol. Ni în matricea oxidică în scopul de a crea defecte structurale care îmbunătățesc performanța electrocatalitică în oxidarea bioetanolului.

Procesul tehnologic de fabricație al anozilor fără metale nobile

Fabricarea anozilor fără metale nobile presupune parcurgerea a 3 etape de lucru:

1. Fabricarea suportilor de tip SnO_2 cu structuri de mezopori;
 2. Depunerea Ni folosind tehnologii de depunere diferite;
 3. Depunerea anozilor de tip Ni/ SnO_2 – material carbonic (grafena nanofolii sau perle de carbon).
- a) Depunere prin reducere folosind hidrazina ca agent reducător. O soluție apoasă de azotat de Ni (0.8 g azotat de Ni dizolvat în 2 mL apă distilată) care a fost adăugată peste 2 g pulberea mezoporoasă de SnO_2 . După ultrasonicare timp de 3 minute, pentru a asigura o dispersie bună a Ni, agentul reducător – hidrazina (3 mL) a fost adăugat peste pulberea impregnată. Amestecul obținut a fost de asemenea ultrasonicat timp de 3 minute și lăsat la temperatura camerei până a doua zi. A urmat un proces de uscare la 40 °C timp de 48 ore și apoi la 60 °C timp de 48 ore. Fluxul tehnologic a urmat ulterior un tratament termic la 200 °C timp de 5 ore. Schema procesului tehnologic de de depunere a Ni pe suport oxidic mezoporos este prezentată mai jos.



Schema 3. Schema procesului tehnologic de depunere a Ni pe suportul SnO₂ mezoporos

- b) Depunere prin reducere folosind borohidruara de sodiu ca agent reducător. O soluție apoasă de azotat de nichel (0.4 g azotat de nichel dizolvat în 2.5 mL apă distilată) se adaugă peste 1 g SnO₂ mezoporos. După 30 minute se adaugă 0.7 g borohidruară de sodiu. Culoarea variază de la verde la negru în urma unei reacții exoterme. Amestecul se filtrează și se spală cu apă distilată pentru îndepărtarea ionilor de sodiu și se usucă la temperatura camerei.

Necesarul de materiale pentru obținerea anozilor fără metale nobile

Necesarul de materiale pentru realizarea procesului tehnologic de obținere a anozilor fără metale nobile este prezentat în **Tabelul 1**.

Tabelul 1. Necesar de materiale pentru procesul tehnologic de obținere a anozilor Ni/SnO₂

Nr. Crt.	Materie primă		Condiții tehnice
1	Triton X100	surfactant neionic	Formula: $t\text{-Oct-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$, $x=9-10$ Masa molară: 647 g mol^{-1} Densitate: 1.07 g cm^{-3} Punct de fierbere: $270 \text{ }^\circ\text{C}$ ($518 \text{ }^\circ\text{F}$; 543 K) Solubilitate în apă: solubil
2.	Clorura de Staniu (II) $2\text{H}_2\text{O}$	Puritate >98%	Este un solid cristalin (albicios și inodor). Solubilitate: are o valoare de solubilitate în apa de 1190 g L^{-1} la $20 \text{ }^\circ\text{C}$.
3.	Hidroxid de tetrabutilamoniu	soluție apoasă de concentrație 40%	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N(OH)}$ Masa molară: $259.478 \text{ g mol}^{-1}$ Solubilitate în apă: solubil Solubilitate: în mulți solvenți organici
4.	Hârtie de pH	Domeniul de analiza 0–14	Domeniul de analiza 0–7 / 7–14
5.	Borohidruară de sodiu	Puritate >98%	Formula: NaBH_4 Masa molară: 37.83 g mol^{-1}

			Densitate: 1.0740 g cm ⁻³
			Punct de fierbere: 500 °C
			Solubilitate - amoniac, amine, piridine
			Formula: N ₂ H ₄
			Masa molară: 32.37 g mol ⁻¹
6.	Hidrazina	Puritate >98%	Densitate: 1.01 g cm ⁻³
			Punct de fierbere: 236 °F 760 de tori
			Solubilitate - amoniac, amine, piridine
			Formula: Ni(NO ₃) ₂
			Masa molară: 290.79 g mol ⁻¹ (hexahidrat)
7.	Azotat de nichel hexahidratat	Puritate >97%	Densitate: 2.05 g cm ⁻³
			Punct de fierbere: 136.7 °C (hexahidrat)
			Solubilitate – 94.2 g/100 mL (20 °C) și 158 g/100 mL (60 °C) în apă; solubil în etanol

Necesarului de utilaje, echipamente și materiale pentru realizarea instalației pilot industrial

Pentru realizarea prototipului industrial BEC, tipul de Nafion® ce va fi utilizat va fi cel de tip Nafion® 117, membrană de ionomer de acid perfluorosulfonic (PFSA) cu lanțuri copolimerice lungi, sau de tip Solvay Aquivion® E98-15S cu lanțuri copolimerice scurte, membrana respectivă fiind supusă unui proces etapizat de pretratare înainte de realizarea fizică a ansamblurilor electrod-membrană. Această etapă de pretratare/activare este extrem de importantă, ea fiind practic determinantă în asigurarea unei bune permitivități protonice în timpul funcționării celulei.

Pentru realizarea ansamblurilor electrod-membrană, se prepară o cerneală de catalizator și carbon, care, ulterior, se depune pe o suprafața delimitată a membranei de Nafion (cca. 5 cm²). Pentru anod vor fi utilizați catalizatorii preparați în cadrul proiectului, și anume Ni/SnO₂ iar pentru catod va fi utilizată pulbere de platina/rutheniu 50/50 pe carbon.

În livrabilele 4 și 5 este prezentat procesul tehnologic cu etapele de obținere a pulberii catalitice anodice.

Realizarea ansamblului electrod - membrană împreună cu stratul de difuzie a gazelor se face prin presarea la cald pe ambele părți a membranei. Ansamblul membrană electrozi se assemblează într-o celulă de combustie simplă, sau se poate insera într-o stivă de celule de combustie.

În ceea ce urmează, va fi prezentat necesarul de utilaje, echipamente și materiale pentru realizarea instalației pilot industrial BEC. Astfel, instalația pilot conține următoarele:

1. Sistem de depunere catalizator prin pulverizare

Sistemul este destinat realizării de acoperiri foarte durabile, uniforme, de cerneluri catalizatoare pe baza de carbon, pe membrane schimbătoare de protoni (PEM), cum ar fi Nafion, fără deformarea membranei sau pe materiale poroase folosite la fabricarea GDL (Gas Diffusion Layer - țesătura de fibra de carbon sau hârtie de carbon), ce vor fi utilizate la realizarea de celule de combustie. Acoperirile uniforme de catalizator sunt depuse utilizând suspensii care conțin cerneluri de negru de

fum, liant PTFE, suspensii ceramice, oxizi metalici, platina și alte metale prețioase (cu o dimensiune de particula de 0,1-0,3 micron). Soluțiile de catalizator nu vor înfunda duza de pulverizare, permițând acoperiri uniforme și omogene ale catalizatorului pentru celule de combustie, cu dimensiuni controlate ale picăturilor de la debit ultra-scăzut la debite mari.

Produsul este alcătuit din următoarele componente majore:

- Incinta de depunere;
- Platforma de depunere substrat cu element de încălzire și sistem mecanic de deplasare controlată;
- Cap de pulverizare;
- Sursa de înaltă tensiune;
- Sistem de omogenizare și pompare a suspensiilor de catalizator;
- Modul electronic de comandă și control.

2. Presă termică cu sertar

Necesară obținerii ansamblurilor MEA prin presarea la cald a electrozilor depuși pe substratul de difuzie a gazelor, împreună cu membrana schimbătoare de protoni.

- Suprafața plană, min 35cm × 35cm;
- Platanul de lucru cu suprafața teflonată și cu folie de Teflon® interschimbabilă;
- Setarea manuală a presiunii;
- Temperatura maximă – 220 °C.

3. Etuvă cu ventilație forțată

- necesară uscării stratului catalitic depus pe GDA sau Nafion® și în procesul tehnologic de sinteză a catalizatorului;
- domeniul de temperatură – temperatura ambiantă ÷ 250 °C;
- volum interior – 50 litri/100 litri.

4. Cuptor de calcinare

- necesar în procesul tehnologic de sinteză a catalizatorului;
- volumul interior – min 3 L;
- Temperatura de lucru – max 1100 °C.

5. Autoclavă pentru sinteză hidrotermală

- volum util – min. 250 mL;
- temperatura max. 300 °C;
- incintă cilindrică din Teflon®.

6. Aparatură, sticlărie și consumabile de laborator

- Pahare Berzelius de diverse capacități volumice;
- Agitatoare magnetice;
- Pâlnii de filtrare Büchner;
- Băi de ultrasunete;
- Pipete, spatule, pensete etc.;
- Balanță analitică 4 zecimale;
- Balanță tehnică 2 zecimale.

În urma desfășurării acestei activități de cercetare au rezultat livrabilele *D2 Necesari de tehnologie pentru realizarea liniei pilot și a lotului prototip industrial*, *D3 Documentație de execuție și specificație de fabricație prototip industrial*, *D4 Tehnologie de obținere a suporturilor oxidice cu suprafață specifică mare* și *D5 Tehnologie de sinteză a anozilor fără metale nobile*, prevăzute în

planul de realizare al proiectului, în conformitate cu cererea de finanțare. Livrabilele asociate acestei activități de cercetare au caracter confidențial și sunt înregistrate la coordonator.

A1.3 *Prepararea electrocatalizatorilor pentru anod la scală de 10 g, 100 g și 500 g*

Supportul mezoporos obținut prin procesul tehnologic care implică tratamentul hidrotermal a fost preparat în mai multe loturi. Astfel, menționăm ca în urma procesului tehnologic de obținere, așa cum a fost descris mai sus, s-au obținut 2.6 grame pulbere mezoporoasă de SnO₂ per lot. Procedeu de obținere a fost efectuat pentru mai multe loturi de material astfel încât s-au putut atinge mai multe scale, în speță, de 10.4 g, 96.2 g și 475.8 g. Aceste materiale au fost folosite pentru depunerea a 5% în greutate Ni, astfel obținându-se până la 499.6 g material catalitic.

A1.4 *Realizarea instalației tehnologice de obținere a prototipului industrial (pilot)*

După parcurgerea primelor trei activități ale etapei 1 a proiectului, echipele de lucru au achiziționat echipamentele necesare realizării instalației de obținere a prototipului industrial BEC și a început montarea acestora pe fluxul de fabricație. Având în vedere creșterea masivă a costurilor pentru unele echipamente, consorțiul a decis realizarea acestora de către parteneri, în cooperare. De remarcat este interconectivitate aproape „simbiotică” dintre activităților de cercetare A1.1–A1.4 desfășurate. Totodată, după parcurgerea acestor activități s-a ajuns la concluzia că, pentru a întruni toate cerințele pentru partea anodică a celulei de combustie, anodul trebuie să aibă o porozitate adecvată, să aibă o cantitate suficientă de Ni distribuită pe matricea oxidică poroasă și să prezinte o conductivitate electronică bună. În ceea ce privește porozitatea materialului anodic obținut, acesta a prezentat o structură mezoporoasă ordonată cu o distribuție a dimensiunilor porilor în jur de 10 nm, fapt confirmat de măsurătorile de adsorbție/desorbție de azot (BET). Ni detectat pe suprafață în specii chimice diferite a fost de asemenea confirmat de chimia suprafeței evaluată prin spectroscopie de fotoelectroni de raze X (XPS). Pentru procesul tehnologic de depunere a stratului anodic partenerul P2 a recomandat folosirea unui material carbonic de tip nanofolii de grafenă în formă redusă sau perle de carbon în raport masic oxid/material carbonic de 9:1. Având în vedere cercetările anterioare ale echipei de lucru în proiect în domeniul electrochimiei, acest raport s-a dovedit a fi optim pentru asigurarea unei conducții electronice suficiente în procesul de oxidare a bioetanolului.

A1.5 *Diseminarea rezultatelor cercetării. Raport de analiză experimentală a caracteristicilor structurale, texturale și de chimia suprafeței ale anozilor. Crearea unei pagini web, realizarea de contacte profesionale și seminarii.*

Rezultatele cercetării au fost diseminate în cadrul unui simpozion la o conferință națională. Responsabilul de proiect pentru partenerul P2 a primit o invitație pentru o prezentare în cadrul Simpozionului național de chimie care s-a desfășurat la Craiova în data de 28 Octombrie 2022. Toți autorii lucrării prezentate sunt membrii în echipele de lucru ale proiectului (CO și P1).

Electrocatalizatori de tip compozit pe bază de oxizi metalici pentru pilele de combustie alimentate cu etanol, Tanta Spataru¹, Niculae Spataru¹, Daniela Culita¹, Izabela Dascalu¹, Mihaela Florea², Florentina Neațu², Ștefan Neațu², Nicoleta Petrea^{3,4}, Vasile Somoghi⁴, **Simona Somacescu^{1*}**
SIMPOZIONUL NAȚIONAL DE CHIMIE EDIȚIA a XIV-a 28 Octombrie 2022, Craiova –
Prezentare invitată

Rezultatele cercetării au fost de asemenea diseminate și în cadrul conferinței internaționale EmergeMAT (5th *International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering*)

desfășurat între 20 și 21 octombrie 2022 în București. Autorii și titlul prezentării sunt prezentați mai jos:

SnO₂ mesoporous based materials as electrocatalysts, Florentina Neațu, Ștefan Neațu, Victor C. Diculescu, Mihaela M. Trandafir, Simona Somacescu, Frank Krumeich, Amy J. Knorpp, Jeroen A. Van Bokhoven, **Mihaela Florea**, EmergeMAT 2022, Octombrie 2022, București – **Prezentare orală**

Tot în cadrul acestei etape s-a realizat și analiza experimentală a caracteristicilor structurale, texturale și de chimia suprafeței ale anozilor fără metale nobile. Aceste date constituie baza livrabilului *D6 Raport de analiză experimentală a caracteristicilor structurale, texturale și de chimia suprafeței ale anozilor*, prevăzut în planul de realizare al proiectului, în conformitate cu cererea de finanțare. Livrabilul asociat acestei activități de cercetare are caracter neconfidențial și este înregistrat la coordonator.

În mod concret, determinarea caracteristicilor structurale, texturale și de chimia suprafeței ale anozilor fără metale nobile (Ni/SnO₂) s-a realizat utilizând diverse tehnici de analiză, cum ar fi: spectroscopia de fotoelectroni de raze X (XPS), difracția de raze X pe pulberi (XRD), măsurători de izoterme de adsorbție/desorbție Brunauer-Emmett-Teller (BET) ale azotului și spectroscopia Raman.

Astfel, pentru măsurătorile XPS s-a folosit un spectrometru PHI Quantera II care utilizează radiația Al K α (1486.6 eV) produsă de o sursă de raze X la un vid de aproximativ 10⁻⁹ tori, iar rezoluția totală a energiei a fost estimată la 0.65 eV pe toată FWHM a liniei fotoelectronului Au 4f_{7/2} (84 eV). Deși efectul de încărcare a fost minimizat prin utilizarea unui fascicul dublu (electroni și ioni de Ar) ca neutralizator, spectrele au fost calibrate folosind linia C 1s (BE = 284.8 eV) a hidrocarburii adsorbite pe suprafața probei (C-C sau (CH)).

Măsurătorile XRD au fost efectuate utilizând un difractometru Shimadzu XRD-7000 care folosește o sursă de radiație Cu K α (0.1541 nm, 40 kV, 40 mA). Liniile de difracție au fost înregistrate cu o viteză de scanare de 0.10° min⁻¹ la un unghi 2 θ în intervalul 6–70°, cu o dimensiune a pasului de 0.02° și o rată de 2° min⁻¹. Pentru identificarea fazelor cristaline prezente în probe s-a folosit Fișierul de Difracție pe Pulberi de la Centrul Internațional de Date de Difracție (PDFICDD).

Analiza porozității și izotermele de adsorbție-desorbție Brunauer-Emmett-Teller (BET) ale N₂ au fost efectuate folosind un instrument Micromeritics (ASAP 2010) cu adsorbție de N₂ la temperatura nominală a azotului lichid (77 K) și la o presiune relativă variind de la 0.01 la 0.995. Înainte de fiecare analiză, probele au fost degazate la 150 °C timp de 5 ore folosind He.

Spectrele Raman au fost înregistrate în intervalul cuprins între 200 și 1000 cm⁻¹, folosind un spectrometru de evoluție HORIBA Jobin-Yvon LabRAM HR echipat cu un CCD răcit cu aer și un laser He-Ne cu o lungime de undă de 633 nm. Spectrele au fost înregistrate în modul de scanare extinsă cu un timp de achiziție de 5 × 60 s.

Chimia suprafeței evaluată prin XPS a evidențiat prezența pe suprafață a speciilor diferite de Ni. Astfel, anodul în care Ni a fost depus folosind borohidru de sodiu a prezentat pe suprafață următoarele specii chimice: Ni metalic, NiO și Ni(OH)₂, în timp ce pe anodul preparat cu hidrazină ca agent reductor au fost detectate numai specii chimice oxidate, precum: NiO și Ni₂O₃. Spectrele XPS ale anozilor de tipul Ni/SnO₂ sunt prezentate în **Figura 3**.

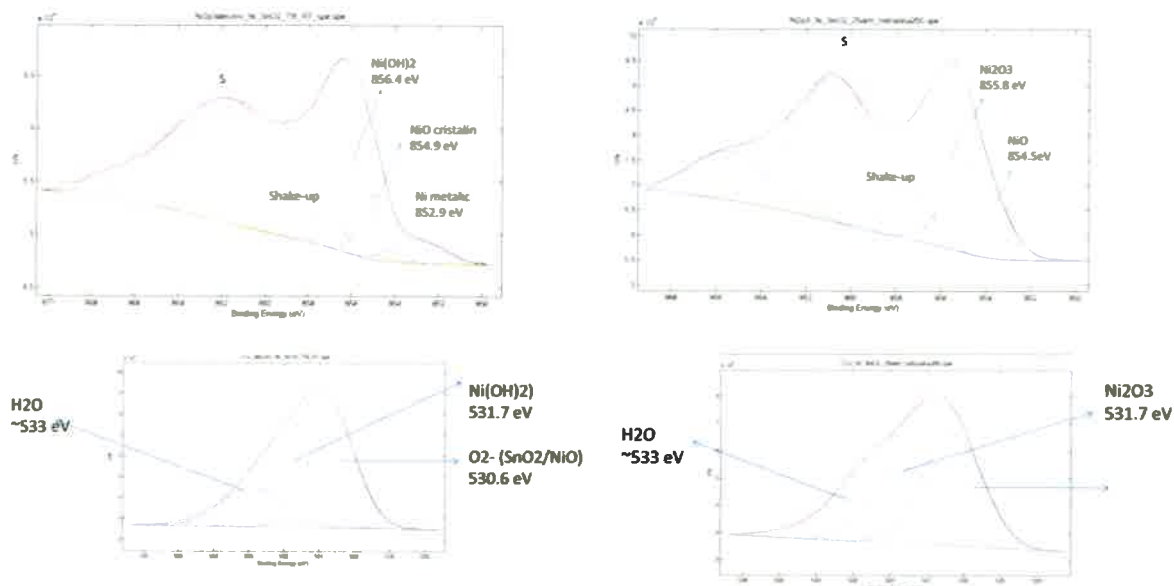
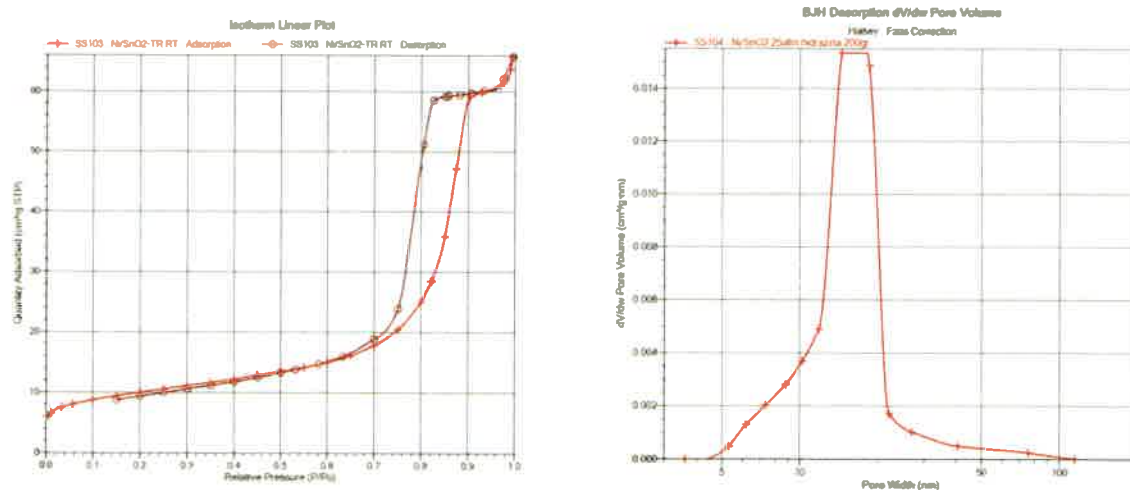


Figura 3. Ni 2p_{3/2} și O 1s deconvolute pentru anozii de tip Ni/SnO₂

Structura cristalină și structura poroasă au evaluate prin difracție de raze X (XRD) și respectiv adsorbție/desorbție de azot (BET). În ceea ce privește structura poroasă, izotermele de adsorbție/desorbție de azot au evidențiat formarea structurilor de mezopori. Forma izotermelor de adsorbție/desorbție de azot este o formă de tip IV în acord cu clasificarea IUPAC și se caracterizează prin inflexiunea specifică, caracteristică condensării capilare în mezopori în intervalul presiunilor parțiale P/P₀ cuprinse în intervalul 0.4–0.8. Un aspect foarte important de remarcat este că, în urma proceselor diferite de depunere a Ni, structura mezoporoasă nu este afectată. Izotermele de adsorbție/desorbție de azot ale Ni/SnO₂ sunt prezentate succint în **Figura 4**.



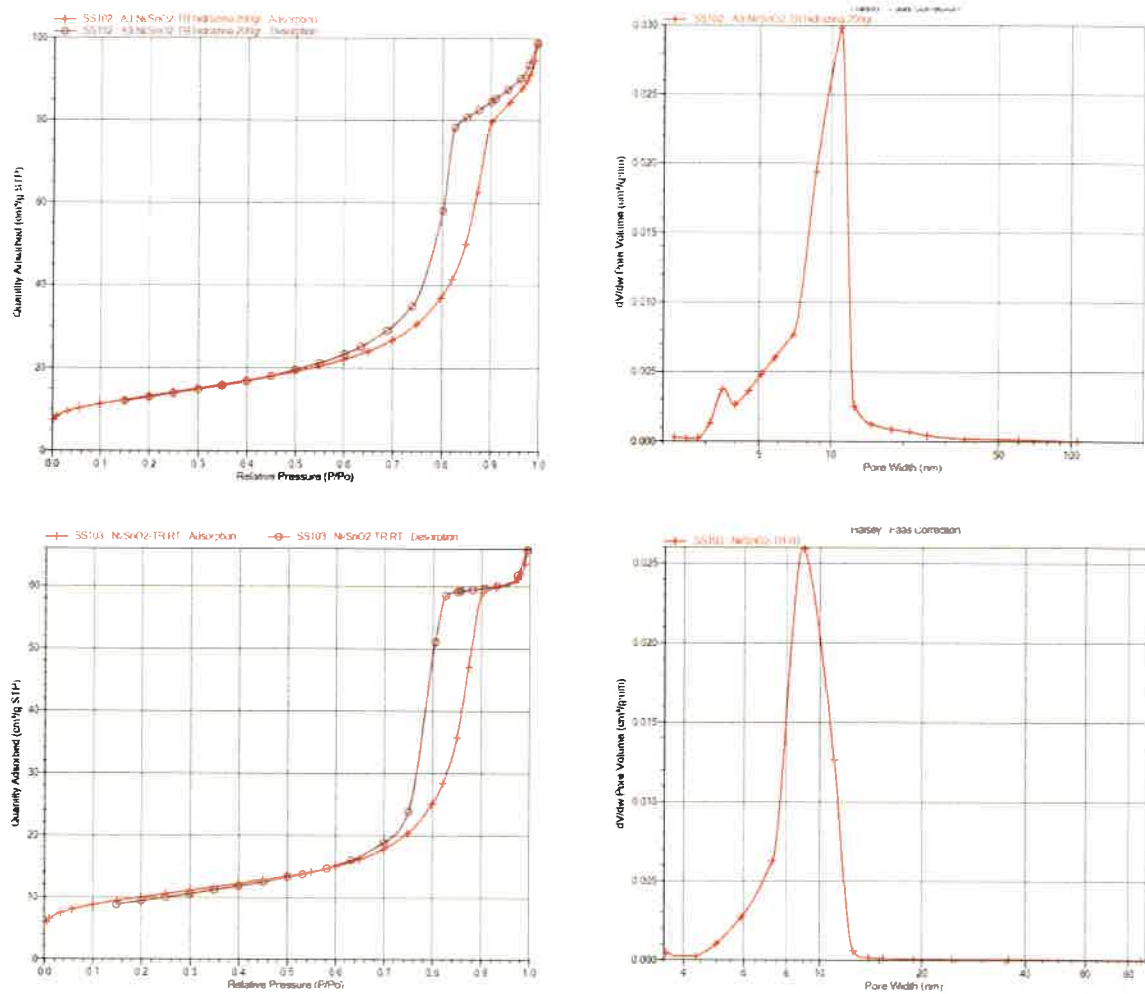


Figura 4. Izotermele de adsorbție/desorbție

Difractia de raze X a pus în evidență o structură cristalină robustă de tip casiterit caracteristică oxidului de staniu. Anodul obținut prin folosirea borohidruului de sodiu ca agent reducător prezintă și o fază metalică de Ni, dar într-o pondere mică. În ceea ce privește structura poroasă, izotermele de adsorbție/desorbție de azot au evidențiat formarea structurilor de mezopori. Difractogramele de raze X ale acestor materiale sunt prezentate în **Figura 5**.

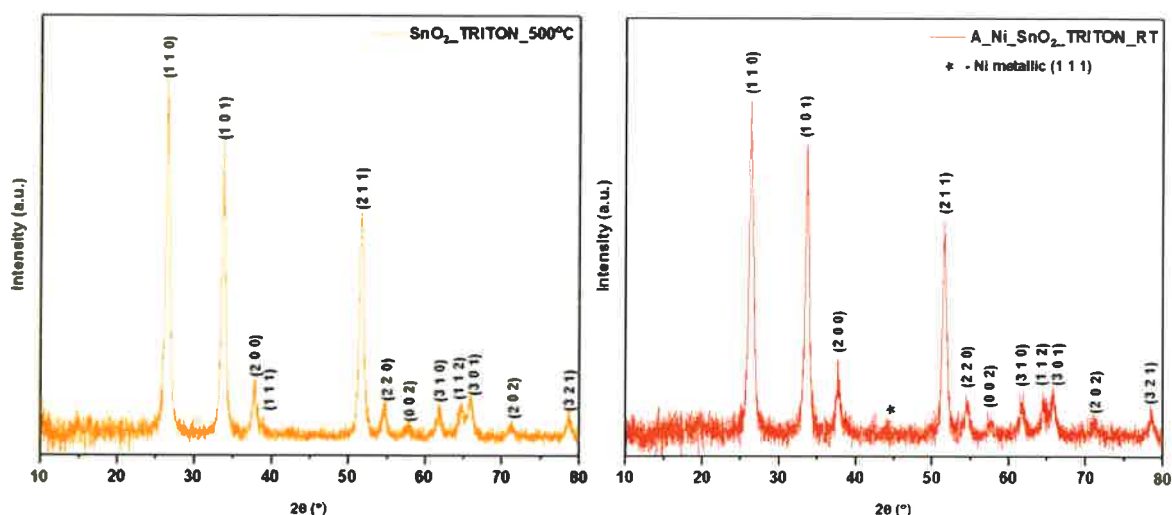


Figura 5. Difractogramele de raze X ale suportului oxidic SnO₂ și ale anodului Ni/SnO₂

Prezența vacanțelor de oxigen în SnO₂ datorită tratamentului termic sau dopajului poate fi evidențiată prin spectroscopie Raman. Teoretic, modurile de vibrație prezente în SnO₂ tetragonal de tip rutil sunt compuse din patru moduri Raman active la 633, 775, 782 și 477 cm⁻¹, care sunt atribuite A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} și, respectiv E_g, trei moduri interzise (A_{2g}, 2B_{1u}) și opt moduri IR, și anume 3Eu (TO) la 244, 293 și 618 cm⁻¹, 3Eu (LO) la 276, 366 și 770 cm⁻¹, și 2A_{2u} la 502 și 694 cm⁻¹ corespunzând modurilor TO și, respectiv, LO, care sunt în mod normal silențioase în Raman.

După cum se poate observa din **Figura 6**, pentru SnO₂ pur și Ni/SnO₂ tratate termic la temperatura de 200 °C, modurile active Raman A_{1g} și B_{1g} împreună cu modurile active IR A_{2u} (TO) (care ar trebui să fie silențioase) și un umăr la 440–450 cm⁻¹ sunt prezente. Apariția modurilor IR în spectru a fost corelată cu prezența anumitor tulburări ale rețelei și a unor defecte de suprafață din cauza vacanțelor de oxigen produse în timpul procesului de preparare. Acest comportament poate fi tradus prin modificările structurii cristaline perfecte împreună cu relaxarea regulilor k = 0 și activarea modurilor IR în Raman. Banda prezentă la 440–450 cm⁻¹ este asociată prezenței de vacanțe de oxigen mai profunde. Această bandă scade semnificativ la post-tratarea probelor la temperaturi mai ridicate (a se vedea **Figura 7**), de asemenea, în acord cu alte studii. Creșterea cantității de încărcare cu Ni până la 5 % în greutate produce modificări importante în structura SnO₂, așa cum se arată în **Figura 7**. De exemplu, se observă noi moduri active IR la 248 și 694 cm⁻¹, o nouă bandă largă la aproximativ 573 cm⁻¹ și o deplasare a poziției de vârf A_{1g}. Toate aceste modificări sunt asociate cu prezența atât a (sub)punțiilor, cât și a vacanțelor de oxigen de suprafață în plan, care apar în timpul depunerii de nichel în cantități de încărcare mai mari. Creșterea temperaturii de calcinare a probelor pe suport de SnO₂ de la 200 până la 600 °C duce la dispariția vacanțelor de oxigen de suprafață.

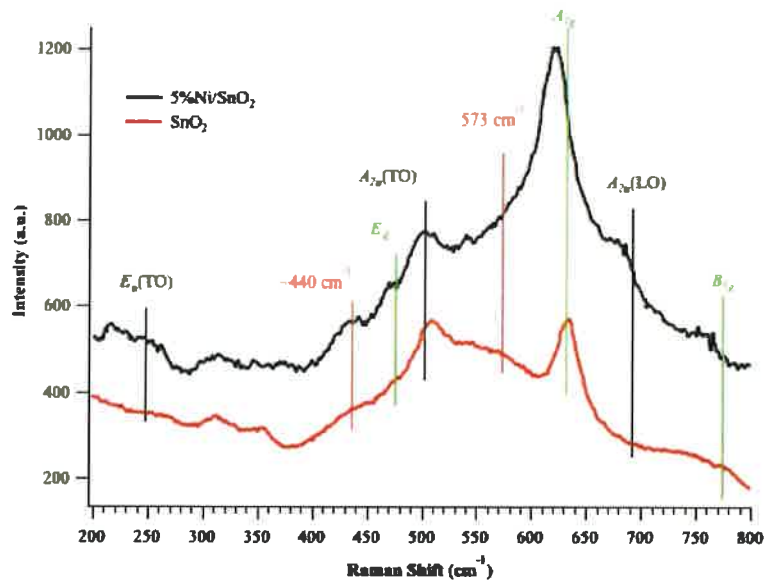


Figura 6. Spectrele Raman ale suportului oxidic SnO₂ și ale anozilor Ni/SnO₂ cu un conținut de nichel de 1 sau 5 % în greutate obținute utilizând un tratamentului termic efectuat la 200 °C.

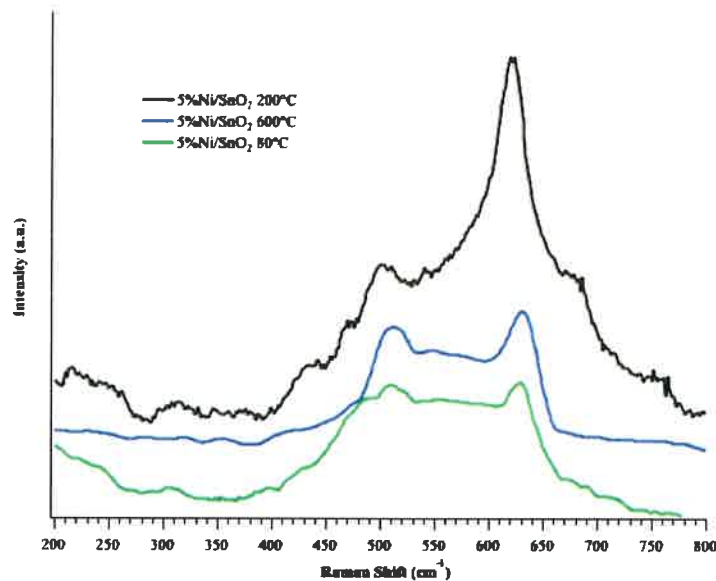


Figura 7. Spectrele Raman ale anozilor Ni/SnO₂ cu un conținut de nichel de 5 % în greutate la diverse temperaturi ale tratamentului termic (80, 200 și 600 °C).

III. Sumar al progresului

În urma derulării activităților de cercetare din Etapa I au rezultat următoarele livrabile, prevăzute în planul de realizare al proiectului, în conformitate cu cererea de finanțare:

- *D1 Raport de analiză a tehnologiei de fabricație a celulelor de combustie la nivel industrial* nr. 968/05.12.2022
- *D2 Necesari de tehnologie pentru realizarea liniei pilot și a lotului prototip industrial* v.0, nr. 969/05.12.2022
- *D3 Documentație de execuție și specificație de fabricație prototip industrial* v.0, nr. 970/05.12.2022
- *D4 Tehnologie de obținere a suporturilor oxidice cu suprafață specifică mare* nr. 971/05.12.2022
- *D5 Tehnologie de sinteză a anozilor fără metale nobile* nr. 972/05.12.2022

- D6 Raport de analiză experimentală a caracteristicilor structurale, texturale și de chimia suprafeței ale anozilor nr. 973/05.12.2022

O parte din livrabilele asociate acestei etape au caracter confidențial (D1 – D5) și toate sunt înregistrate la coordonator.

În concluzie, în urma parcurgerii activităților aferente etapei I din 2022, echipele de lucru ale proiectului au analizat tehnologia de fabricație a modelului experimental, au stabilit cerințele pentru trecerea la nivel industrial, a fost elaborată specificația de fabricație prototip industrial, a fost stabilit necesarul de echipamente și materiale necesare realizării instalației pilot industrial și a fost realizată instalația tehnologică de obținere a prototipului industrial (pilot).

În cadrul primei etape a proiectului BioEnergyCell au rezultat *Raportul de analiză a tehnologiei de fabricație a celulelor de combustie la nivel industrial, Necesarul de tehnologie pentru realizarea liniei pilot și a lotului prototip industrial, Documentația de execuție și specificație de fabricație prototip industrial, Tehnologia de obținere a suporturilor oxidici cu suprafață specifică mare, Tehnologia de sinteză a anozilor fără metale nobile și Raportul de analiză experimentală a caracteristicilor structurale, texturale și de chimia suprafeței ale anozilor*, în conformitate cu Planul de realizare a proiectului – Etapa I. Având în vedere rezultatele obținute în cadrul acestei etape a proiectului, precum și gradul de implementare atins, putem aprecia că activitățile de cercetare desfășurate au satisfăcut integral obiectivele propuse.

Consortiul proiectului BioEnergyCell s-a reunit de patru ori în cadrul acestei etape, atât prin videoconferință cât și în format fizic, scopul principal constând în discutarea cerințele pentru trecerea la faza de prototip industrial și organizarea lucrărilor viitoare.

IV. Rezumat executiv al activităților realizate în perioada de implementare

Conform Planului de realizare al proiectului BioEnergyCell, în cadrul Etapei 1 denumită generic „*Elaborarea tehnologiei de fabricație a prototipului industrial BEC și pregătirea execuției lotului prototip industrial BEC*” s-au desfășurat următoarele activități de cercetare:

A1.1 Analiza tehnologiei de fabricație a modelului experimental și stabilirea cerințelor pentru trecerea la nivel industrial;

A1.2 Elaborarea specificației de fabricație prototip industrial BEC și stabilirea necesarului de utilaje, echipamente și materiale pentru realizarea instalației pilot industrial;

A1.3 Prepararea electrocatalizatorilor pentru anod la scală de 10 g, 100 g și 500 g;

A1.4 Realizarea instalației tehnologice de obținere a prototipului industrial (pilot);

A1.5 Diseminarea rezultatelor cercetării. Raport de analiză experimentală a caracteristicilor structurale, texturale și de chimia suprafeței ale anozilor. Crearea unei pagini web, realizarea de contacte profesionale și seminarii.

În urma parcurgerii activităților aferente etapei I din 2022, s-a analizat tehnologia de fabricație a modelului experimental, au fost stabilite cerințele pentru trecerea la nivel industrial, a fost elaborată specificația de fabricație prototip industrial v0, a fost stabilit necesarul de echipamente și materiale necesare realizării instalației pilot industrial, au fost achiziționate echipamentele necesare realizării instalației tehnologice de obținere a prototipului industrial (pilot) și a început montarea acestora pe fluxul de fabricație.

În cadrul primei etape a proiectului BioEnergyCell au rezultat *Raportul de analiză a tehnologiei de fabricație a celulelor de combustie la nivel industrial, Necesarul de tehnologie pentru realizarea liniei pilot și a lotului prototip industrial, Documentația de execuție și specificație de fabricație prototip industrial, Tehnologia de obținere a suporturilor oxidici cu suprafață specifică mare, Tehnologia de sinteză a anozilor fără metale nobile și Raportul de analiză experimentală a caracteristicilor structurale, texturale și de chimia suprafeței ale anozilor*, în conformitate cu Planul

de realizare a proiectului – Etapa I. Toate acestea au fost integrate în cadrul a șase livrabile, o parte dintre ele având caracter confidențial.

Având în vedere rezultatele obținute în cadrul acestei etape a proiectului, precum și gradul de implementare atins, putem aprecia că activitățile de cercetare desfășurate au satisfăcut integral obiectivele propuse.

Director de proiect,
Dr. ing.


Vasile Șomoghi