



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

NECLASIFICAT
Exemplar nr. _____

Nr. 2088/04.12.2023

APROB
Director General

Ing.

Marcel Istrate



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 2023: IANUARIE 2023 – DECEMBRIE 2023

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 II denumită generic „Execuția lotului prototip industrial BEC” s-au desfășurat următoarele activități de cercetare:

A2.1 Caracterizarea avansată a anozilor preparați în A.1.3

A2.2 Întocmirea procedurilor tehnice de realizare a prototipului industrial BEC

A2.3 Pregătirea execuției lotului prototip industrial BEC

A2.4 Probe tehnologice pentru instalația pilot de fabricație. Execuția unui lot pre-prototip industrial

A2.5 Teste relevante cu lotul pre-prototip. Optimizarea funcțională și constructivă a instalației pilot în funcție de rezultatele testelor

A2.6 Actualizarea documentației de execuție și a specificației de fabricație

A2.7 Realizarea lotului prototip industrial BEC

A2.8 Diseminarea rezultatelor cercetării. Participarea la cel puțin o conferință pe tematica proiectului, prezentarea prototipului industrial la expoziții sau saloane de invenție, articol în revistă internațională. Actualizare pagină web.

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 (cunoscut sub numele de BEC) pentru o celulă de combustie PEMFC alimentată cu bioetanol, cu un anod oxidic și fără metale nobile. Această celulă de combustie este competitivă din punct de vedere financiar și este dedicată alimentării cu energie electrică a dispozitivelor portabile. Celulele de combustie cu anodi alimentate cu bioetanol pentru dispozitive portabile sunt echipamente care vor deschide în primul rând piața generatoarelor de energie portabile, care sunt concepute atât pentru utilizare personală în aer liber, cât și pentru nevoile de energie ale militarilor în misiune.

Celulele de combustie sunt dispozitive electrochimice care transformă direct căldura produsă de arderea unui combustibil specific (de exemplu, hidrogen, etanol, metanol, gaz natural și alte hidrocarburi) în energie electrică. În timp ce combustibilul este oxidat electrochimic la anod, oxidantul, care este oxigenul din aer, este redus la catod. Acest proces este ilustrat în **Figura 1**.

Celulele de combustie cu electrolit membrană polimer sau celulele de combustie cu electrolit membrana schimbătoare de protoni (PEMFC) sunt celule de combustie în care, atunci când sunt prezente în prezența unei soluții de apă, electrolitul este alcătuit dintr-un polimer organic care este bun purtător de protoni. Acest tip de celulă are o problemă minimă de coroziune, deoarece singurul ei lichid este apa. Cu toate acestea, managementul apei în celulele PEMFC este esențial. Pentru a evita uscarea membranei, membrana trebuie să fie întotdeauna în soluție de apă. Acest lucru va limita temperatura celulei la temperatura de vaporizare a apei și va împiedica co-generarea de energie prin energia termică disipată. 50% până la 60% eficiență totală a procesului.

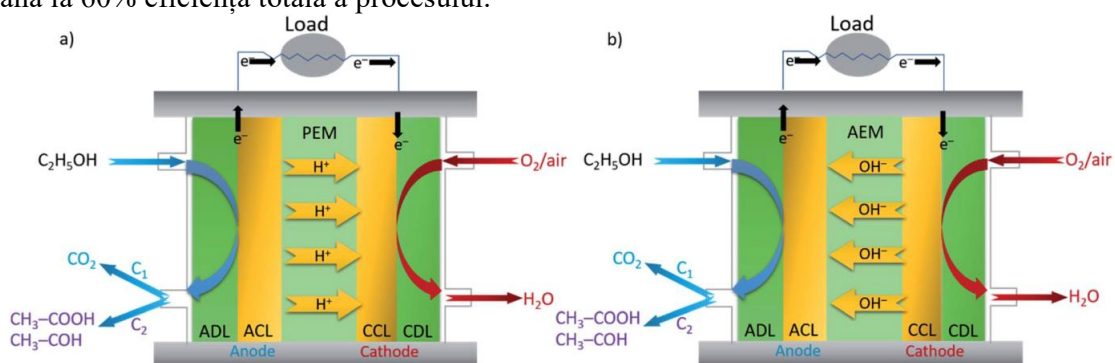


Figura 1. Schema de design a celulelor DEFC: proton exchange membrane fuel cell (PEM-DEFC) și anion exchange membrane fuel cell (AEM-DEFC). Există două moduri diferite de a realiza oxidarea directă a etanolului la anod. De notat este faptul că C₁ produce un număr mai mare de electroni decât calea C₂.

Deoarece gazele bogate în hidrogen și hidrogenul pur oferă cea mai mare eficiență electrică, acestea sunt folosite ca combustibil PEMFC. Producția, depozitarea și distribuția de hidrogen sunt principalele dezavantaje ale acestor celule, care încă se confruntă cu o serie de limitări în procesul de dezvoltare a acestei metode.

În aceste circumstanțe, utilizarea alcoolilor purtători de hidrogen (metanol, etanol, etc.) într-o celulă de combustie (denumită generic DEFC) pare a fi o alternativă viabilă din două motive principale: sunt lichide (deci permit stocarea ușoară) și au o masă și o densitate de energie destul de mari (6.1 și 8.0 kWh

kg⁻¹ pentru metanol și etanol, respectiv), mai mari decât cele ale benzinei (10.5 kWh kg⁻¹). În prezent, există două modele principale DEFC documentate pentru reacția de oxidare directă a etanolului (EOR). Acestea sunt celulele de combustibil proton-exchange membrane (PEM-DEFC) și celulele de combustibil anion-exchange membrane (AEM-DEFC). Aceste clase DEFC sunt reprezentate schematic în **Figura 1**.

Celule de combustie pe bază de alcool au fost recent recunoscute ca o alternativă promițătoare pentru dispozitivele generatoare de energie electrică, având în vedere contextul și cererea actuală a omenirii de energie electrică. În comparație cu o celulă de H₂, combustibilul celulelor de combustie pe bază de alcool poate fi obținut din biomasa care este obținută în principal din fermentarea unei varietăți largi de materii prime care au la bază plante care sunt folosite de oameni. Aceste materii prime celulozice includ materii prime forestiere sau agricole, iarbă și copaci care cresc foarte rapid. În primul rând, folosirea dimetil eterului sau bioetanolului ca sursă de hidrogen pentru celulele de combustie prezintă o serie de beneficii. Este foarte sigur să fie folosite. În viitor, pilele de combustie care funcționează cu etanol la temperatură scăzută ar putea servi drept sursă de energie pentru mașini și dispozitive electronice portabile.

O celulă PEM-DEFC folosește de obicei un ansamblu membrană-electrozi (MEA), care este format prin includerea PEM între un anod și un catod. Recunoscut drept „inima” PEMFC-urilor, MEA este format din cinci straturi: (i) un strat de difuzie anodic (ADL), care, ca majoritatea straturilor de difuzie, este format din două părți: un strat de backing (BL) care este făcut din hârtie de carbon și un strat microporos (MPL), care este de obicei o combinație formată dintr-un polimer hidrofobic (de obicei PTFE) și pulbere de carbon (utilizarea acestor straturi de difuzie permite transferul eficient al reactanților la stratul catalitic și evacuarea corespunzătoare a produșilor de reacție); (ii) o țesătură de catalizator anodic (ACL), care conține unui singur catalizator sau o combinație de catalizatori și ionomeri care furnizează așa numitul “triple phase boundaries” (TPB) pentru EOR; (iii) o membrană PEM, care este de obicei alcătuită din Nafion[®] 115 sau Nafion[®] 117- produse de firma DuPont, care ajută la transferul protonilor produși de la anod la catod și servește ca un separator fizic între anod și catod; (iv) un strat de catalizator catodic (CCL) care conține ionomeri și catalizatorul pentru realizarea reacției de reducere a oxigenului (ORR); și (v) un strat de difuzie catodic (CDL).

Ca și principii de bază al funcționării lor, în cazul DEFC, EOR are loc la ACL, producând electroni, protoni și diferiți produși ai reacției de electrooxidare. În conformitate cu ceea ce a fost menționat anterior, EOR este considerată a fi o reacție complexă cu mai multe etape care au loc printr-un mecanism dual cunoscut sub numele de C₁ și C₂. În conformitate cu acest lucru, mecanismul cu o putere mai mare de electro-eficiență (C₁) se referă la oxidarea totală a etanolului până la CO₂ și la generarea a douăsprezece electroni și protoni (vezi ecuația (1), în timp ce mecanismul C₂, care se caracterizează printr-o electro-eficiență mai mică, constă în oxidarea parțială a etanolului la acid acetic și/sau acetaldehidă și generarea a 4 și/sau 2 electroni/protoni, așa cum este redat în ecuațiile 2 și 3:



Este important de notat faptul că, cu utilizarea unor catalizatori obișnuiți, produșii de reacție ai reacției de oxidare directă a etanolului sunt de fapt un amestec de acid acetic, acetaldehidă și CO₂. Astfel, în mod teoretic, reacția anodică va urma calea descrisă în ecuația 4:



Cu toate acestea, în practică, cantitatea de acid acetic și acetaldehidă formată este întotdeauna mai mare decât cea de CO₂. Mai mult de atât, este comun acceptat faptul că oxidarea totală a etanolului ar putea fi aproape imposibil de realizat la temperaturi mai mici de 90 °C. De aceea, într-un mod realist și luând în calcul reacția de reducere a oxigenului de la catod, reacția efectivă totală în cazul celulelor PEM-DEFC va urma mai degrabă ecuația 5 în loc de reacția 6:



Așa cum a fost deja precizat, EOR este de fapt un proces complex care, cu scopul de a conferi o electro-eficiență și o performanță bună, necesită ruperea legăturii C–C (prin intermediul mecanismului C₁). Însă, pentru a realiza acest lucru în mediu acid este necesară utilizarea unui catalizator extrem de activ. Când discutăm despre catalizatorii utilizați la anod, este important de menționat faptul că Pt însăși suferă un proces de otrăvire rapidă din cauza speciilor adsorbite provenite în urma adsorbției disociative a moleculelor organice, îndepărtarea acestora necesitând folosirea de potențiale mai mari de 0.5–0.6 V. În acest sens, modificarea suprafeței electrodului în așa fel încât să-i crească gradul de acoperire cu specii oxigenate (cum ar fi grupările hidroxil adsorbite) este benefic pentru îndepărtarea speciilor de tip CO de pe suprafață.

Așa cum a fost precizat mai înainte, MEA este componenta principală a unei celule de combustie pe bază de alcool. Pe fețele sale se depun interfețele de difuzie și catalizatorii, care sunt reprezentați prin anodul și catodul, respectiv. Pentru ca o membrană să fie utilizată ca și conductoare de protoni într-o celulă de combustie, trebuie să aibă următoarele caracteristici:

1. stabilitate electrochimică și chimică în condițiile de funcționare a celulei de combustie;
2. conductibilitatea crescută a protonilor pentru susținerea curenților mari, cu pierderi minime de rezistență și zero conductivitate electronică;
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 (această 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.

Plecând de la aceste premise, în urma finalizării activităților legate de etapa II din 2023, echipele de lucru ale proiectului au realizat caracterizarea avansată a anozilor preparați în etapa I, au întocmit procedurile tehnice de realizarea a prototipului industrial, au trecut apoi la pregătirea execuției lotului prototip industrial, au desfășurat probe tehnologice pentru instalația pilot de fabricație, au executat un lot pre-prototip industrial, au realizat teste relevante cu acest lot pre-prototip. După realizarea acestor teste, echipele de lucru ale proiectului au trecut la optimizarea funcțională și constructivă a instalația pilot, au actualizat documentația de execuție și specificația de fabricație și, în final, au realizat lotul prototip industrial BEC.

II. Descrierea științifică și tehnică

A2.1 Caracterizarea avansată a anozilor preparați în A.1.3

I. Ni/SnO₂ – BP (Ni/SnO₂, cu suportii SnO₂ mezoporoși obținuți prin folosirea surfactanților anionici, Triton X100 și Brij35, ca agenți de direcționare structurală).

Evaluarea proprietăților texturale (analiza BET). Anozii preparați au fost caracterizați din punct de vedere fizico-chimic. Astfel, au fost efectuate evaluări din punct de vedere structural pentru evidențierea structurii mezoporoase precum și a distribuției dimensiunilor porilor. Măsurătorile de adsorbție-desorbție de azot (analiza BET) au confirmat prezența structurilor mezoporoase. În **Figura 2** a,b sunt prezentate izotermele de adsorbție-desorbție pentru materialul oxidic preparat-Ni/SnO₂ precum și pentru anodul dezvoltat prin amestecarea pulberii oxidice cu o cantitate mică de material carbonic (Perle de carbon), necesară pentru a asigura o conducție electronică mai bună a anodului. Izotermele de adsorbție-desorbție sunt de tip IV, conform clasificării IUPAC, forma tipică pentru materialele care prezintă mezopori. Inflexiunea acestor izoterme, în domeniul presiunilor parțiale $P/P_0 = (0.8-0.9)$, evidențiază formarea unei structuri de pori mai largi. Distribuția dimensiunilor porilor a fost evaluată din brațul de desorbție al izotermelor. Așa cum se poate observa din **Figurile 2** inset, atât materialul oxidic cât și anodul conținând materialul carbonic comportă distribuție uniformă de pori, având diametrul mediu al porilor de ~18 nm. După impregnarea cu Ni, suprafața specifică a SnO₂ mezoporos crește de la 22 m² g⁻¹ la 37 m² g⁻¹, deși diametrul mediu al porilor rămâne în jurul valorii de cca.18 nm.

Proprietățile texturale au fost îmbunătățite prin adăugarea de perle negre, în timp ce structura mezoporoasă este păstrată. Astfel, electrocatalizatorul compozit prezintă o suprafață specifică mai mare (estimată la circa 118 m² g⁻¹) și o distribuție bimodală a dimensiunii porilor, cu o contribuție suplimentară mică a porilor mai mari de cca. 40 nm diametru.

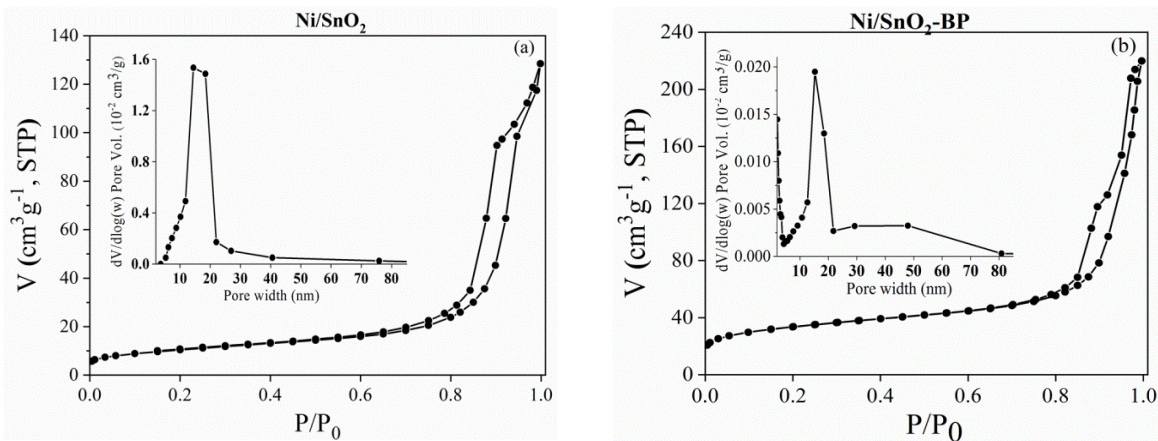


Figura 2. Izotermele de adsorbție-desorbție de N₂ pentru Ni/SnO₂ (a) și Ni/SnO₂-BP (b). Inset-uri: distribuția dimensiunilor porilor

Evaluarea chimiei suprafeței prin analiza XPS.

După înregistrarea spectrelor generale, pentru a avea o privire de ansamblu asupra elementelor prezente pe suprafață (vol. detectat <10 nm), spectrele de înaltă rezoluție au fost colectate pentru cele mai proeminente tranziții: liniile de fotoelectroni pentru tranzițiile Ni2p_{3/2}, O1s și Sn3d (**Figura 3a-c**). O inspecție atentă a spectrului fotoelectronilor Ni2p_{3/2} (Figura 3a) relevă faptul că prezintă o formă asemănătoare unei benzi care sugerează prezența unor componente distincte sub anvelopa spectrului. Astfel, în urma procedurii de fitare au fost atribuite următoarele specii chimice Ni²⁺/Ni³⁺: NiO (45.4%), Ni₂O₃ (33.9%) și Ni(OH)₂ (20.7%), pentru energiile de legătură (BEs) caracteristice. Concentrațiile relative ale speciilor chimice de Ni (%) acomodate sub anvelopa spectrului fotoelectronului au fost obținute printr-un proces de fitare folosind software-ul Multipack urmând recomandările ISO-TC201. Pentru a sublinia mai bine efectul depunerii de nichel asupra compoziției chimice a suprafeței, spectrele de înaltă rezoluție O1s și Sn3d (Figura 3b și, respectiv, 3c) au fost comparate cu rezultatele corespunzătoare raportate anterior pentru suportul SnO₂ mezoporos.

Spectrul deconvolutat al O1s (Figura 3b) oferă dovezi că suprafața electrocatalizatorului Ni/SnO₂ este puternic hidroxilată, procentul de H₂O adsorbit la suprafață (~19%) fiind mult mai mare în comparație cu cantitatea adsorbită pe suprafața suportul SnO₂ (~4%), conducând, concomitent, la formarea de Ni(OH)₂ pe stratul superficial. În plus, ca dovadă a consistenței datelor, se poate observa atribuirea legăturii chimice O–Ni (Fig. 3b) asociată cu prezența speciilor chimice Ni₂O₃ pe suprafața probei (Figura 3a). Suprapunerea vârfului atribuit legăturii chimice O–Ni cu cea corespunzătoare grupărilor OH_{ads} explică creșterea aparentă a contribuției globale a OH_{ads}, de la cca. 17% pentru suportul SnO₂ mezoporos până la cca. 30% pentru Ni/SnO₂.

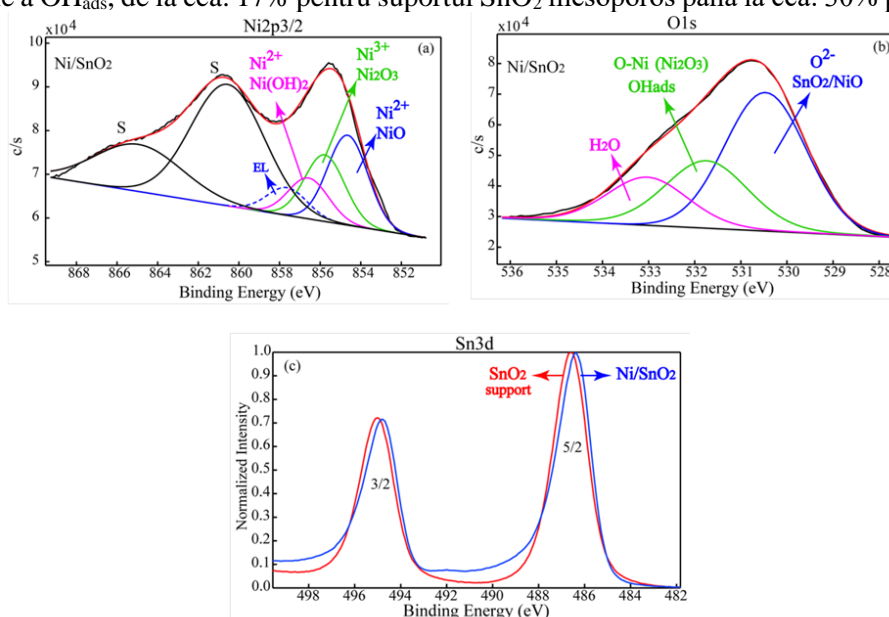


Figura 3. Spectrele XPS de înaltă rezoluție deconvolute pentru Ni 2p_{3/2} (a), O1s (b) asociate probelor Ni/SnO₂ și spectrele suprapuse Sn3d (c) pentru Ni/SnO₂ sample and SnO₂ support.

Evaluarea morfologiei și distribuția Ni pe suprafața SnO₂ mezoporos (analiza TEM/HRTEM).

Atât microscopia convențională în transmisie (CTEM), cât și microscopia de transmisie în înaltă rezoluție (HRTEM) au fost efectuate pentru a arăta morfologia probelor. După cum se arată în **Figura 4**, proba de Ni/SnO₂-BP are un aspect mezoporos, prezentând granule de SnO₂ nanocristaline în intervalul 20–30 nm. Anodul dezvoltat care conține materialul carbonic BP (Figura 4b) prezintă sfere amorphe cu dimensiuni în același interval. În amestecul Ni/SnO₂-BP se poate observa morfologia originală a Ni/SnO₂ precum și morfologia perlelor de carbon (BP) care sunt dispersate în materialul oxidic (Figura 4 c,f).

Distribuția elementală în anodul Ni/SnO₂-BP a fost obținută prin scanare TEM (S-TEM) cuplată cu spectroscopie cu raze X cu dispersie de energie (EDS) și este prezentată în **Figura 4**. Setul de imagini este compus dintr-o imagine STEM-BF împreună cu hărți elementare pentru fiecare dintre elementele din eșantion, Ni, Sn, C și O. La scară nano, a fost evidențiată o distribuție spațială relativ uniformă a tuturor elementelor pentru Ni /SnO₂ cât și pentru Ni/SnO₂-BP.

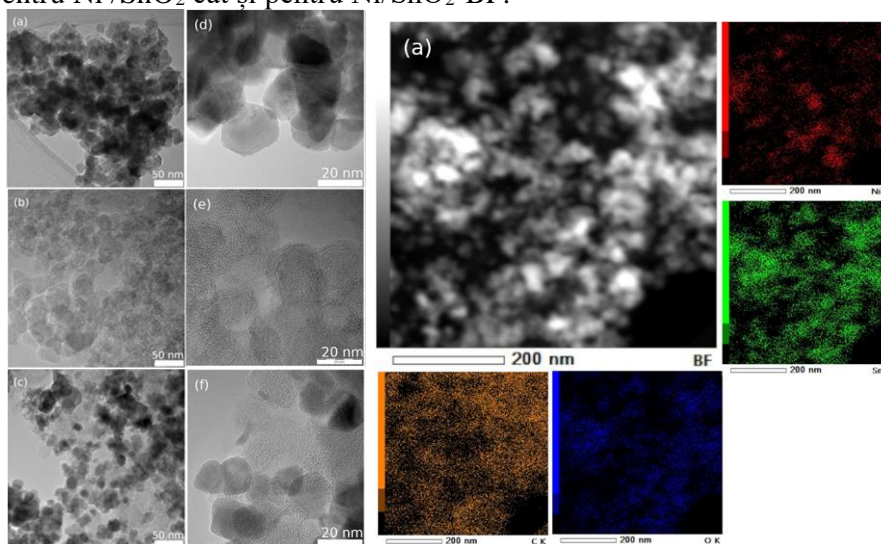


Figura 4. Stânga, imaginile C-TEM (a-c) and HRTEM (d-f) pentru Ni/SnO₂, BP and of Ni/SnO₂-BP. Dreapta, imaginile STEM-BF și distribuția elementelor Sn, Ni, O, C pentru anodul Ni/SnO₂-BP

II. Anozii de tip Ni/SnO₂ – GNP [anozii de tip SnO₂-GNP (Graphene Nanoplatelets) decorați cu specii diferite de Ni folosind metode diferite de depunere a Ni].

În vederea îmbunătățirii performanței electrochimice în electrooxidarea bioetanolului, au fost dezvoltate anozii pe baza de SnO₂ și SnO₂-GNP decorați cu specii diferite de Ni, obținute prin metode de depunere diferite. Astfel, Ni a fost depus pe suporturi oxidice SnO₂ precum și pe amestecul oxid-materials carbonic. Am ales să folosim nanofolii de grafena (GNP) ca material carbonic, în proporție de 10% procente de masă. Scopul a fost acela de a aduce modificări în morfologia anozilor precum și în chimia suprafeței, prin depunerea Ni pe amestecul SnO₂-GNP.

Anozii investigați sunt următorii:

Ni/SnO₂ (Ni depus folosind borohidruza de Na ca agent reducător, tratat termic la 200 °C) = **S1**

NiO/SnO₂ + GNP (Impregnare suport SnO₂ + GNP cu soluție apoasă Ni(NO₃)₂ fără agent reducător, tratat termic la 400 °C) = **S2**

Ni/SnO₂ + GNP (Ni depus folosind borohidruza de Na ca agent reducător, tratat termic la 200 °C) = **S3**

NiO/SnO₂ (impregnare suport SnO₂ cu soluție apoasă Ni(NO₃)₂, fără agent reducător, tratat termic la 400 °C) = **S4**

Evaluarea proprietăților texturale (analiza BET). Măsurătorile de adsorbție-desorbție de azot, prezentate în **Figura 5**, confirmă că anozii dezvoltate comportă o structură poroasă. Izotermele de adsorbție/desorbție de azot sunt de tipul H3, conform clasificării IUPAC. Subliniem că temperatura utilizată pentru tratamentul termic afectează puternic suprafața specifică a anozilor în sensul diminuării acesteia cu creșterea temperaturii de calcinare (a se vedea variația suprafeței specifice în Figura 5)

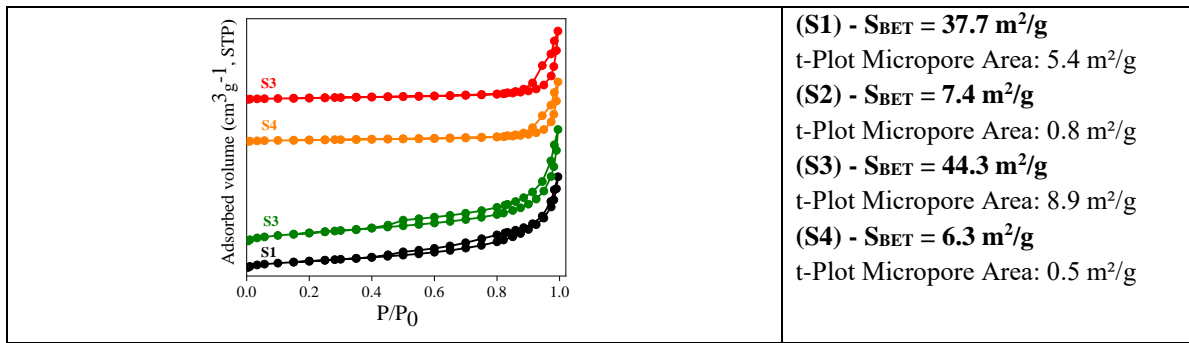


Figura 5. Izotermele de adsorbție-desorbție pentru anozii S1-S4, valorile suprafețelor specifice S_{BET} precum și suprafața microporilor formați

În **Figura 6** sunt prezentate distribuțiile dimensiunilor porilor pentru anozii S1-S4. Se observă că anozii preparați cu și fără agent reducător, tratați termic la $200 \text{ }^\circ\text{C}$, prezintă în principal distribuții înguste ale dimensiunilor porilor, cu pori centrați la 4 nm . Pentru anodul S1 s-a observat prezența unei ponderi mici de pori cu diametrul mediu de $\sim 7 \text{ nm}$. În cazul anozilor S2 și S4, așa cum se poate vizualiza în Figura 6 (dreapta), aceștia comportă pe lângă distribuția îngustă a porilor centrați la $\sim 4 \text{ nm}$ și pori mai largi având diametrul mediu în jur de 65 nm . Depunerea Ni pe amestecul $90 \text{ wt.}\% \text{ SnO}_2 - 10 \text{ wt.}\% \text{ GNP}$, în mediu reducător, urmată de tratament termic la temperatura joasă ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) conduce la creșterea suprafeței specifice și la o distribuție îngustă și uniformă de pori monomodali de $\sim 4 \text{ nm}$.

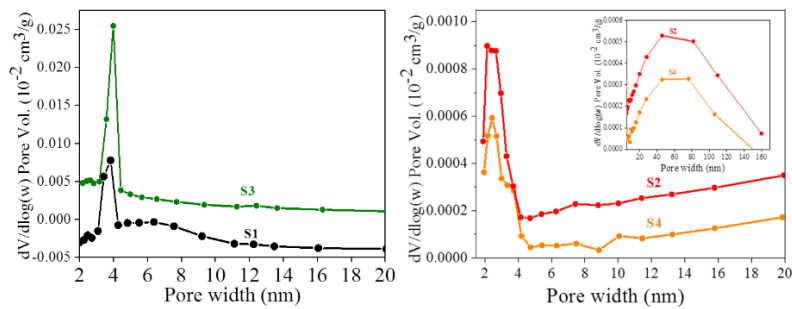


Figura 6. Distribuțiile dimensiunilor porilor pentru anozii S1-S4

Evaluarea chimiei suprafeței (analiza XPS).

Chimia suprafeței a fost evaluată prin XPS. În **Figura 7** sunt prezentate spectrele de înaltă rezoluție suprapuse pentru liniile de fotoelectroni Ni2p și Sn3d precum și spectrele deconvolute pentru Ni2p_{3/2} corespunzătoare anozilor S1 și S2. Așa cum se poate observa în Figura 7a, forma spectrelor de înaltă rezoluție Ni2p, pentru anozii S1-S4, este foarte diferită și demonstrează prezența speciilor diferite de Ni formate pe suprafața suporturilor utilizați. Depunerea Ni numai pe SnO_2 , în mediu reducător de borohidruă de Na, urmată de tratament termic la $200 \text{ }^\circ\text{C}$, conduce la oxidarea Ni redus cu borohidruă în timpul tratamentului termic la $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Astfel, în urma procesului de fitare, speciile Ni^{2+} și Ni^{3+} au fost evidențiate. Aceste specii de Ni corespund formării NiO și Ni_2O_3 pe suprafață. În cazul anodului S2, preparat doar prin impregnarea suportului mixt $\text{SnO}_2\text{-GNP}$ cu o soluție apoasă de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ și calcinat la $400 \text{ }^\circ\text{C}$, prezența Ni cu stări de oxidare diferite a fost de asemenea evidențiată. Prin procesul de fitare am evidențiat, ca și în cazul anodului S1, oxizii de Ni (NiO și Ni_2O_3) dar și Ni metalic.

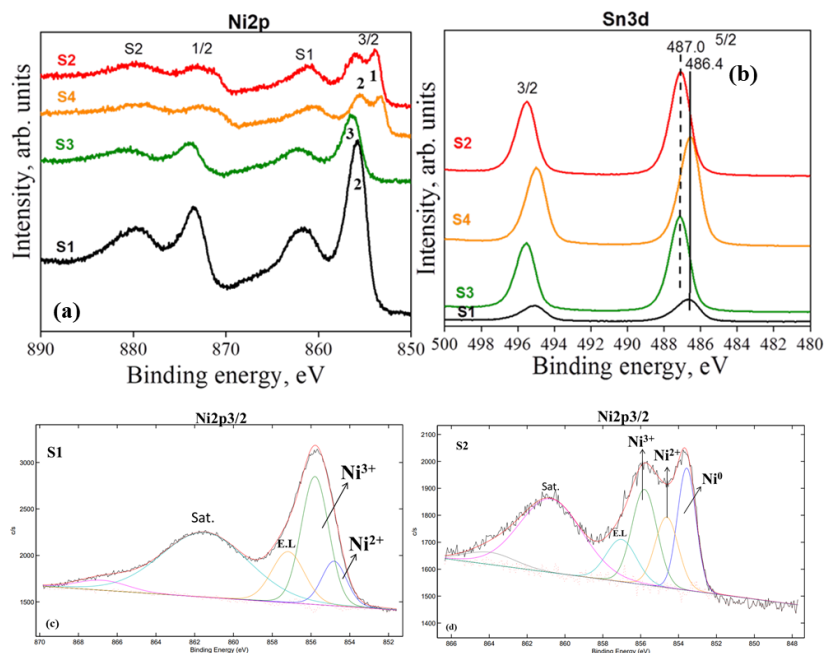


Figura 7. Spectrele de fotoelectroni suprapuse pentru tranzițiile Ni2p (a) și Sn3d (b) pentru anozii S1-S4; Ni2p3/2 pentru anozii S1 și S2

Formarea Ni metallic pe suprafață, foarte bine definit și separat în spectrul de înaltă rezoluție Ni2p se datorează în principal, pe de o parte prezenței grafenei care are un caracter reducător și pe altă parte unui posibil deficit de oxigen din cuptorul de calcinare. În timpul procesului de tratament termic, au loc modificări semnificative și la nivelul structurii poroase, așa cum a fost mai sus descris în secțiunea BET. Speciile chimice Ni⁰, Ni²⁺ și Ni³⁺ au fost atribuite pentru energiile de legătură 853.6 eV, 854.8 eV și respectiv 855.8 eV.

A2.2 Întocmirea procedurilor tehnice de realizare a prototipului industrial BEC

Scopul acestei activități a fost acela de a întocmi procedurile tehnice de realizare a prototipului industrial BEC pornind de la modelul experimental al proiectului. Astfel, după ce în etapa precedentă s-a analizat tehnologia de fabricație a acestui model experimental și s-au stabilit cerințele pentru trecerea la nivel industrial, în cadrul acestei activități s-au întocmit procedurile tehnice care au stat la baza realizării prototipului industrial.

A2.3 Pregătirea execuției lotului prototip industrial BEC

După parcurgerea primelor două activități ale etapei II a proiectului, echipele de lucru au trecut la montarea echipamentele necesare execuției lotului prototip industrial BEC. În cele ce urmează, vor fi prezentate echipamentele și materialele utilizate la realizarea instalației pilot industrial BEC. Astfel, instalația pilot conține următoarele:

1. Sistem de depunere catalizator prin pulverizare

Sistemul își propune să producă acoperiri uniforme și foarte durabile de cerneluri catalizatoare pe bază de carbon pe membrane schimbătoare de protoni (PEM), cum ar fi Nafion, fără a deteriora membrana. De asemenea, este destinat să producă materiale poroase folosite la fabricarea stratului de difuzie a gazelor (GDL), care este o țesătură de fibra de carbon sau hârtie de carbon. Aceste materiale au fost utilizate pentru a produce celulele de combustie folosind suspensii care conțin cerneluri catalitice (cu o dimensiune de particulă de 0.1 până la 0.3 microni), liant PTFE și solvenți adecvați care permit acoperirea uniformă a catalizatorilor. **Figura 8** prezintă mai multe scheme ale sistemului de depunere catalizatori prin pulverizare.

Sistemul de depunere 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.

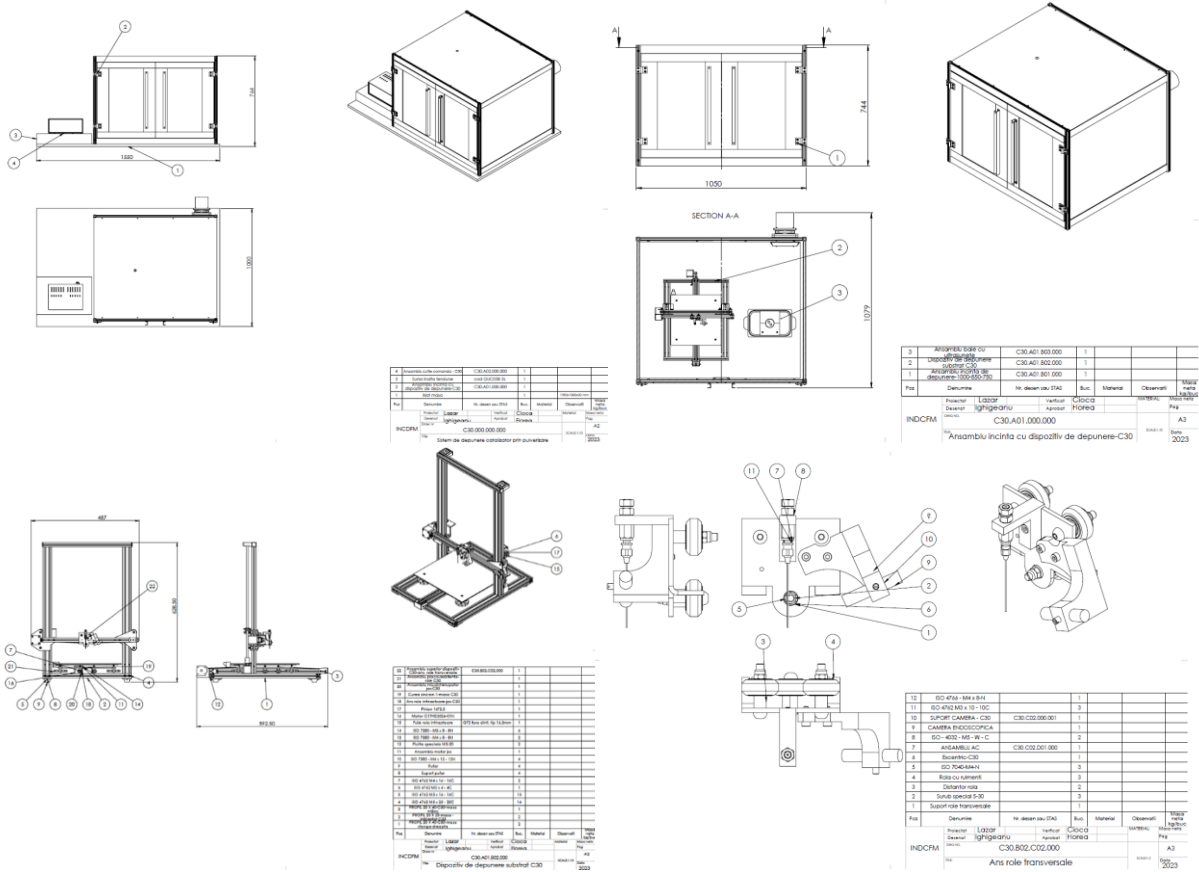


Figura 8. Imagini schematiche ale componentelor sistemului de depunere prin pulverizare

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. O imagine fotografică a acesteia este redată în Figura 9. Caracteristicile tehnice ale acestei prese sunt redată mai jos:

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



Figura 9. Imagini fotografice ale preseii termice cu sertar, etuvei cu ventilație forțată, cuptorului de calcinare și autoclavei pentru sinteză hidrotermală

3. Etuvă cu ventilație forțată

O imagine fotografică a acesteia este redată în Figura 9. Caracteristicile tehnice ale acestei etuve cu ventilație forțată sunt redată mai jos:

- 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

O imagine fotografică a acesteia este redată în **Figura 9**. Caracteristicile tehnice ale acestui cuptor de calcinare sunt redate mai jos:

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

5. Autoclavă pentru sinteză hidrotermală

O imagine fotografică a acesteia este redată în **Figura 9**. Caracteristicile tehnice ale acestei autoclave sunt redate mai jos:

- 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 a rezultat livrabilul **D7 Instalație pilot de fabricație**, 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. Detaliile constructive (cote exacte, desene tehnice, etc.) se regăsesc în livrabilul asociat acestei activități.

A2.4 Probe tehnologice pentru instalația pilot de fabricație. Execuția unui lot pre-prototip industrial

Odată realizată instalația pilot industrial BEC, s-a trecut la efectuarea de probe tehnologice. Atât catalizatorii descriși în cadrul activității A2.1 cât și electrocatalizatori comerciali (pentru obținerea catozilor) au fost utilizați pentru a obține cerneluri catalitice. Astfel, utilizând programe de ghidaj și diverși parametri electrici ale sistemului de depunere prin pulverizare s-au realizat filme de catalizatori (atât anozii cât și catozii) pe substraturi de fibră de carbon. În ambele cazuri, concentrația de metal activ electrocatalitic (Ni sau Pt/Ru) a fost menținută la valoarea de 0.5 mg/cm² utilizând diverși parametri de depunere (valorile optime de depunere fiind determinate a fi 2.839 kV, 37.5 mA și 80 °C, temperatura platformei de depunere). **Figura 10** prezintă schema electrică și modulul de comandă al sistemului de depunere prin pulverizare.

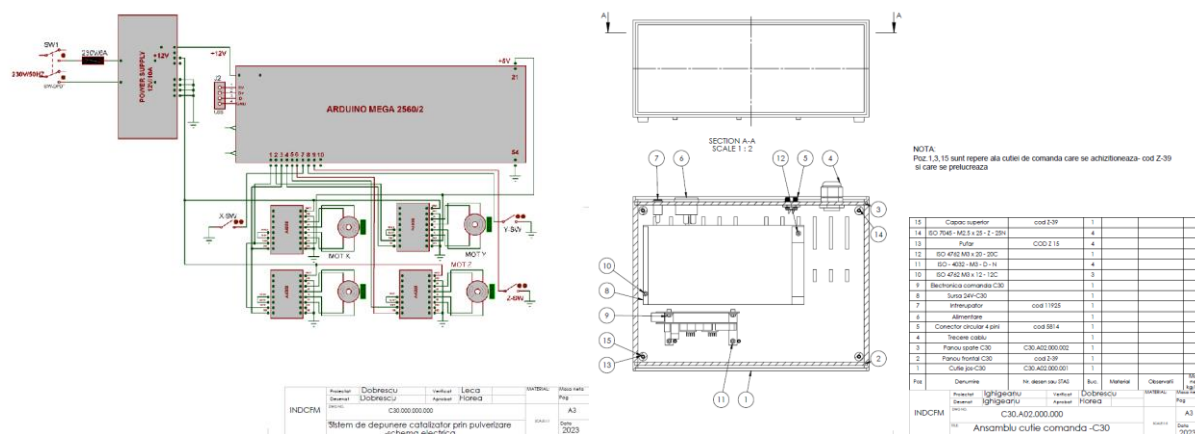


Figura 10. Schema electrică a sistemului de depunere și o imagine schematică a modulului de comandă

Filmele catalitice astfel create au fost mai departe folosite pentru producția unei serii mici pre-prototip industrial. Astfel, folosind presa termică cu sertar descrisă în cadrul activității A2.4, s-au confecționat mai multe MEA, care mai apoi au fost asamblate în celule PEM-DEFC.

În urma desfășurării acestei activități de cercetare au rezultat livrabilele **D8 Proceduri tehnice de operare a instalației pilot** și **D9 Serie mică pre-prototip industrial**, prevăzute în planul de realizare al proiectului, în conformitate cu cererea de finanțare. Livrabilele asociate acestei activități de cercetare au atât caracter confidențial (D8) cât și neconfidențial (D9) și sunt înregistrate la coordonator.

A2.5 Teste relevante cu lotul pre-prototip. Optimizarea funcțională și constructivă a instalației pilot în funcție de rezultatele testelor

Preparare straturi anodice (depunere electrocatalizatori) și măsurători electrochimice

Electrocatalizatori Ni/SnO₂ sintetizați cu surfactanții Triton (A) și Brij35 (B). Pentru o mai bună conductivitate electrică, cele două materiale de tip Ni/SnO₂ au fost amestecate cu perle de carbon, în proporție de 9:1. O cantitate de 0.0152 g din pulberea astfel obținută a fost utilizată pentru prepararea unei suspensii, fiind omogenizată prin ultrasonicare împreună cu 930 μL alcool izopropilic și 40 μL Nafion (5% soluție alcoolică). Din aceasta suspensie prin pipetarea pe ambele fețe ale unei hârtii de grafit (Goodfellow) a unui volum de suspensie de 60 μL, s-au obținut electrozii de lucru corespunzători (notați A și B), având fiecare suprafața de 1 cm².

Experimentele electrochimice au fost efectuate la temperatura camerei într-o celulă convențională cu trei electrozi (utilizând un electrod auxiliar de platină și un electrod de referință Ag/ClAg în soluție saturată de KCl) cu ajutorul unui potențiostat PAR 273A. Pentru măsurătorile de spectroscopie electrochimică de impedanță (EIS) s-a utilizat un detector de răspuns PAR-FRD 100, domeniul de frecvență fiind cuprins între 100 kHz și 10 mHz, cu o amplitudine a semnalului alternativ aplicat de 10 mV. Spectrele de impedanță obținute au fost fitate cu ajutorul unui soft dedicat (ZSimpWin 3.21) pentru estimarea parametrilor circuitului electric echivalent asociat interfeței electrod/electrolit studiate.

Rezultate teste electrochimice. În vederea obținerii unei imagini generale asupra comportării electrochimice a electrocatalizatorilor studiați, au fost efectuate într-o primă etapă măsurători de voltametrie ciclică într-o soluție de NaOH 0.5 M, la viteza de baleiaj de 20 mV s⁻¹, în Figura 11a fiind prezentate voltamograme caracteristice obținute pentru cele două tipuri de electrozi (curbele 2 și 3), împreună cu răspunsul înregistrat pentru suportul de grafit, în absența compusului oxidic (curba 1).

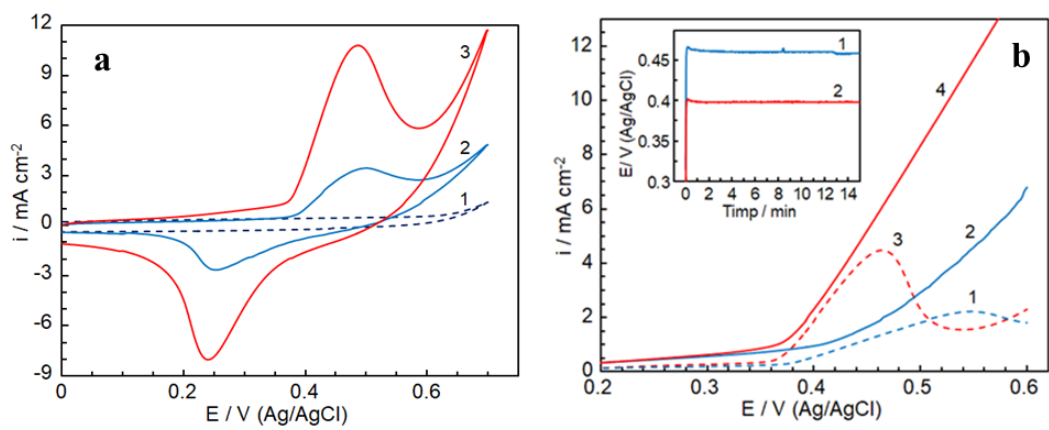
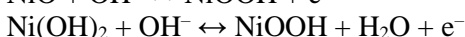
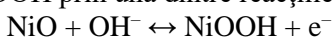


Figura 11.(a) Voltamograme înregistrate în NaOH 0.5 M la viteza de baleiaj de 20 mV s⁻¹ pentru suportul de grafit (1) și pentru electrozii A (2) și B (3). (b) Curbe de polarizare pentru electrozii A și B trasate în soluție NaOH 0.5 M în absența (1, 3) și în prezența (2, 4) bioetanolului. Inset: Cronopentiograme înregistrate în prezența bioetanolului (curent aplicat 2 mA) pentru electrozi A (1) și B (2).

Se observă că prezența pe suprafața electrozilor a compușilor oxidici conduce la apariția unei perechi de picuri care, pe baza datelor din literatură¹ poate fi atribuită cuplului NiOOH/Ni(OH)₂. Forma mai alungită a voltamogramei, precum și înălțimea mai mică a picurilor corespunzătoare electrozilor A (curba 2) sugerează nu numai un conținut mai mic de oxid de nichel ci și o rezistență electrică mai mare a acoperirii electrocatalitice.

Pentru a estima activitatea electrocatalitică a celor două tipuri de materiale oxidice pentru reacția de oxidare anodică a bioetanolului au fost trasate curbe de polarizare în regim potențiodinamic, cu o viteză de creștere a potențialului aplicat de 5 mV s⁻¹, într-o soluție de NaOH 0.5 M în absență și în prezență de bioetanol (10% în volume). În acord cu măsurătorile voltametrice, curbele de polarizare înregistrate în absența bioetanolului atât pentru electrozii A (curba 1) cât și pentru electrozii B (curba 2) pun în evidență formarea NiOOH prin una dintre reacțiile:



¹ M. Vukovic, *J. Appl. Electrochem.* **24** (1994) 878-882

Este important de observat că în prezența bioetanolului, pentru ambele tipuri de electrozi, densitatea de curent totală începe să crească semnificativ numai odată cu inițierea procesului de formare a NiOOH, în acord cu datele de literatură care au demonstrat că prezența acestui compus facilitează oxidarea anodică a alcoolilor².

După cum se observă din Fig. 11b, creșterea densității de curent totale datorată oxidării anodice a alcoolului este mult mai însemnată la electrozii B (curba 4) în comparație cu răspunsul înregistrat în aceleași condiții experimentale la electrozii A (curba 2), ceea ce demonstrează o mai mare activitate electrocatalitică a materialului oxidic de tip B. Aceeași concluzie este susținută și de rezultatele măsurărilor cronopotențiometrice (prezentate în insetul din Fig. 11b care indică faptul că pentru atingerea unei valori de 2 mA a curentului corespunzător procesului global, utilizarea unor electrozi de tip A (curba 1) necesită aplicarea unui potențial cu circa 15% mai mare decât acela necesar pentru electrozii de tip B (curba 2).

Pentru o mai bună ilustrare a diferenței în termeni de activitate electrocatalitică dintre cele două materiale de electrod, în **Figura 12** este prezentată variația cu potențialul a curentului de oxidare a bioetanolului (calculat ca diferența dintre curentul în prezența și în absența alcoolului).

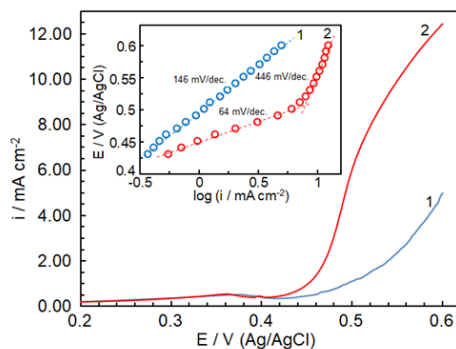


Figura 12. Variația cu potențialul aplicat a curentului de oxidare anodică a bioetanolului pentru electrozii A (1) și B (2). Inset: Reprezentările Tafel corespunzătoare pentru electrozii A (1) și B (2).

Se observă că, deși potențialul la care debutează procesul de oxidare a bioetanolului este aproximativ același pentru ambele tipuri de electrocatalizatori, creșterea curentului de oxidare este mult mai accentuată la electrozii B (curba 2), mai ales în intervalul de potențial 0.4-0.5 V. La valori mai mari de potențial această creștere devine mai lentă, probabil din cauza unei schimbări de mecanism sau a acumulării la suprafața electrodului a produșilor de reacție (sau a unor intermediari), acumulare favorizată de lipsa convecției.

Pentru o analiză mai amănunțită a performanțelor celor două tipuri de electrozi au fost întreprinse măsurători potențiostatice în regim cvasi-staționar, rezultatele obținute fiind ilustrate în insetul din Fig. 3 sub forma reprezentărilor Tafel. S-a observat că la valori ale potențialului aplicat mai mici de ca. 0.5 V, panta Tafel corespunzătoare oxidării bioetanolului la electrozii B are o valoare surprinzător de mică (46 mV/decadă), în acord cu activitatea electrocatalitică ridicată sugerată de rezultatele experimentelor de polarizare în regim potențiodinamic. Este interesant de observat că deși activitatea electrocatalitică a electrozilor A s-a demonstrat a fi mai mică, totuși valoarea pantei Tafel de ca. 146 mV/decadă este încurajatoare, fiind comparabilă cu aceea de ca. 210 mV/decadă raportată în literatură pentru oxidarea etanolului la electrozi de tip Pd/Ti³.

În încercarea de a elucida, cel puțin parțial, legătura dintre proprietățile intrinseci ale celor două materiale de electrod și activitatea lor electrocatalitică au fost efectuate măsurători de spectroscopie electrochimică de impedanță, rezultatele fiind prezentate sub forma diagramei Nyquist în Figura 13.

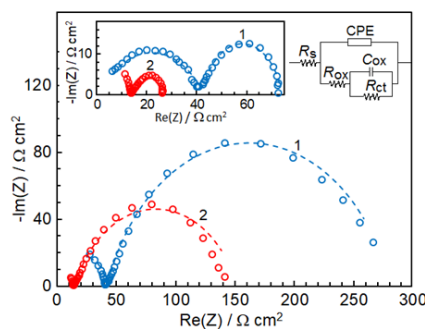


Figura 13. Rezultatele măsurărilor de spectroscopie electrochimică de impedanță în soluție de NaOH 0.5 M + 10% (v/v) pentru electrozii A(1) și B(2) (liniile întrerupte reprezintă spectrele simulate cu ajutorul circuitului echivalent din figură); potențial aplicat: 0.42 V. Inset: rezultatele corespunzătoare la un potențial aplicat de 0.46 V.

² S. Amin, A. Tahira, A.R. Solangi, R. Mazzaro, Z.H. Ibutoto, A. Fatima, A. Vomiero, *Electroanalysis*, **32** (2020) 1-9

³ J. Liu, J. Ye, C. Xu, S.P. Jiang, Y. Tong, *Electrochem. Commun.*, **9** (2007) 2334-2339

Pentru interpretarea acestora, interfețele electrod/electrolit studiate au fost modelate cu ajutorul unui circuit electric echivalent ca acela prezentat în Figura 13, în care R_s reprezintă rezistența soluției, R_{ox} și C_{ox} rezistența și respectiv capacitatea stratului oxidic, R_{ct} rezistența de transfer de sarcină iar CPE elementul de fază constantă (*constant phase element*) asociat capacității stratului dublu electric. Fitarea rezultatelor experimentale cu acest circuit a condus (la un potențial aplicat de 0.42 V) la estimarea unor valori ale rezistenței stratului oxidic de $42.05 \Omega \text{ cm}^2$ pentru electrocatalizatorul A și de $14.82 \Omega \text{ cm}^2$ pentru B, această diferență fiind în acord cu rezultatele voltametriei ciclice care sugerau pentru A o rezistență electrică mai mare. În ceea ce privește rezistențele de transfer de sarcină, valorile estimate au fost de $239.0 \Omega \text{ cm}^2$ și $136.8 \Omega \text{ cm}^2$ pentru electrozii A și respectiv B, fapt ce confirmă activitatea electrocatalitică mai bună a celor din urmă, în concordanță cu informațiile obținute din măsurătorile de polarizare. Este de remarcat de asemenea faptul că, așa cum rezultă din insetul din Figura 13, prin creșterea potențialului aplicat cu ca. 40 mV (de la 0.42 la 0.46 V) rezistența de transfer de sarcină scade de ca. 10 ori (de la 136.8 la $13.6 \Omega \text{ cm}^2$) în cazul electrozilor B și numai de ca. 8 ori (de la 239.0 la $31.18 \Omega \text{ cm}^2$) la electrozii A, fapt ce constituie o dovadă în plus a activității electrocatalitice superioare a celor dintâi.

Preparare straturi anodice (depunere electrocatalizatori) si masuratori electrochimice

Electrocatalizatorii de tip Ni/SnO₂ – GNP; (notati S1, S2, S3 si S4)

S1 = [Ni/SnO₂] (tratament termic la 200 °C in borohidrua)

S2 = [NiO/SnO₂ + GNP](400 °C)

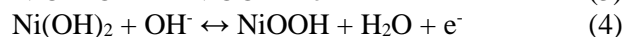
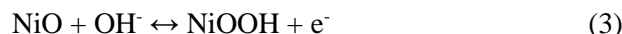
S3 = [Ni/SnO₂ + GNP] (tratament termic la 200 °C in borohidrua)

S4 = [NiO/SnO₂](400 °C)

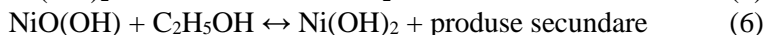
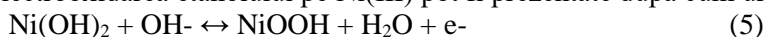
REZULTATE SI INTERPRETARE REZULTATE

Pentru a obține o imagine de ansamblu asupra comportamentului electrochimic al electrocatalizatorilor S1, S2, S3 și S4, au fost efectuate măsurători de voltametrie ciclică într-o soluție de NaOH 0.5 M (viteză de baleiaj, 20 mV s^{-1}) (Figura 14 și Figura 15) în absența (---) și prezența (—) a 10% bioetanol.

După cum ilustrează Figura 14, voltamogramele ciclice în mediu alcalin (fără bioetanol) prezintă un vârf anodic într-un interval de potențial care sugerează apariția proceselor redox în care sunt implicate speciile NiOOH, datorate prezenței speciilor de nichel în stare de oxidare inferioară pentru electrocatalizatorii S1 și S3:



În general, într-o soluție de electrolit alcalin, reacția de electrooxidare a etanolului de către nanoparticulele de Ni este dependentă în mare măsură de transformarea redox reversibilă între Ni(II) și Ni(III), hidroxidul de nichel sau Ni(II) fiind oxidat la oxihidroxid de nichel (NiO(OH)) sau Ni(III) la potențiale între 0.4 și 0.5 V față de SCE (calomel saturat electrod). Reacțiile chimice reversibile ale transformării redox Ni(II)/Ni(III) precum și electrooxidarea etanolului pe Ni(III) pot fi prezentate după cum urmează:



Pe intervalul de potențial între 0.2 V și 0.4 V, în cazul catalizatorului S3, voltamogramele ciclice în mediu alcalin prezintă o deplasare a vârfului anodic către potențiale mai mici datorită prezenței grafenei din componența catalizatorului S3 prin sinergismul adus de grupările –OH, prezente pe grafenă, reacției de oxidare a speciilor Ni²⁺ la Ni³⁺ și apariției NiO(OH) (---S3), concentrația relativ mare de hidroxid de nichel prezent pe suprafața electrocatalizatorului fiind deosebit de importantă la reacția de oxidare electrochimică a bioetanolului. Spre deosebire de acestea, în cazul S1, vârful de oxidare al speciilor Ni este deplasat spre potențiale ceva mai mari deoarece grafena nu mai este prezentă în componența electrocatalizatorului (---S1). Prin urmare, prezența grafenei stimulează reacția de oxidare a bioetanolului (—S3 BioEtOH) și declanșează oxidarea anodică a bioetanolului la un potențial mai scăzut în comparație cu S1 (—S1 BioEtOH), ducând la eficientizarea catalizatorului S3.

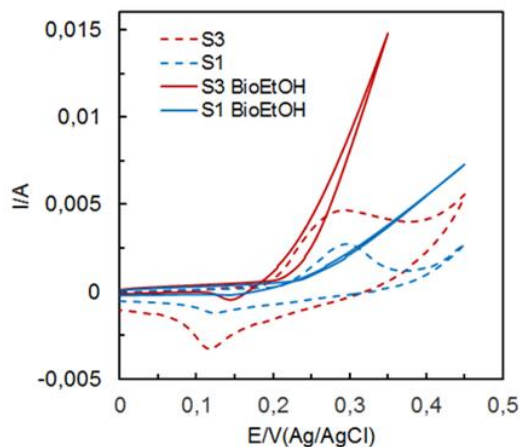


Figura 14. Voltamograme ciclice înregistrate în NaOH 0,5 M (viteză de baleiaj, 20 mV s^{-1}) la electrozii S1 și S3 în absența (linii întrerupte) și prezența (linii continue) a 10% v/v bioetanol.

Spre deosebire de S3 și S1, în cazul catalizatorilor S2 și S4 vârful anodic corespunzător oxidării speciilor de Ni în stare de oxidare inferioară nu mai apare și prin urmare contribuția lui la anod este diferită (vezi (--- S2) din Figura 15a). Acest comportament diferit poate fi pus pe seama procesului diferit de sinteză termală a catalizatorilor S2 și S4, care se produce la o temperatură de sinteză de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ în lipsa agentului reducător de borohidură, ducând la obținerea oxidului de Ni, grupările $-\text{OH}$ fiind eliminate de pe suprafață. Pe de altă parte, comportamentul electrocatalitic distinge mult între S2 și S4, proprietățile electrocatalitice ale S2 fiind mult îmbunătățite în cazul oxidării alcoolului, deoarece prezența grafenei determină adsorbția grupărilor $-\text{OH}$ alcoolice pe aceasta aducând o contribuție semnificativă la oxidarea anodică a bioetanolului observându-se din Figura 15a că oxidarea alcoolului are loc la valori ale potențialului de debut mult mai mici. Această observație confirmă comportamentul anodic mult îmbunătățit al S2 (—S2 BioEtOH) față de S4 (—S4) datorită prezenței grafenei din componența electrocatalizatorului S2.

Potențialul de debut al reacției de oxidare anodică a bioetanolului poate fi definit ca un punct pe axa tensiunii de la care se observă din voltamogramă creșterea densității de curent datorată electrooxidării etanolului. Din Figura 15b se observă că potențialul de debut al reacției electrochimice de oxidare a bioetanolului este cel mai mic pentru electrodul S3, iar ordinea calității electrocatalizatorului din punct de vedere al acestui parametru este următoarea: $\text{S3} > \text{S1} > \text{S2} > \text{S4}$. Cu cât potențialul de debut este mai mic cu atât electrocatalizatorul este mai bun.

Electrocatalizatorul preparat trebuie să fie bun, nu doar în ceea ce privește o densitate de curent mare și un potențial de debut scăzut, dar ar trebui, de asemenea să prezinte o stabilitate ridicată și durabilitate bună împotriva otrăvirii cauzată de toxicitatea produsele intermediare rezultate din procesul electrochimic. Cronoamperometria (graficul curent vs. timp) este adesea indicatorul stabilității electrocatalizatorului. Curbele cronoamperometrice pentru oxidarea bioetanolului înregistrate în soluții de NaOH în prezența bioetanol 10% pentru electrocatalizatorii S1, S2, S3 și S4 sunt prezentate în Figura 15c. Stabilitatea și durabilitatea la polarizare îndelungată la un potențial aplicat de 0.35 V vs. Ag/AgCl este dată de ordinea următoare: $\text{S3} > \text{S2} > \text{S1} > \text{S4}$. Astfel, S3 și S2 prezintă o densitate de curent mai mare și o stabilitate mai bună decât S1 și S4 la un potențial aplicat de 0.35 V prin prezența grafenei în componența electrocatalizatorului.

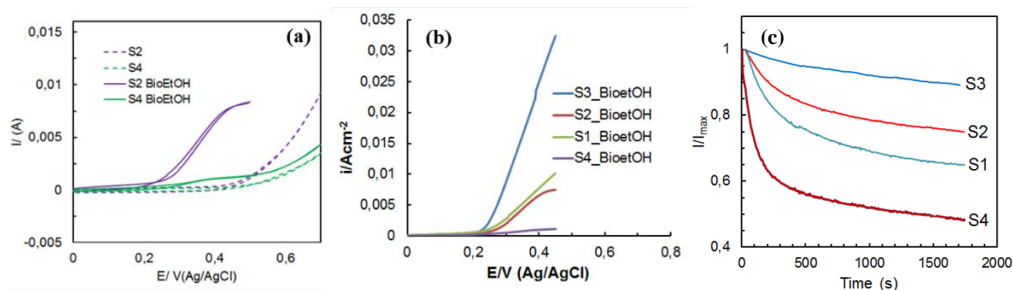


Figura 15. (a) Voltamograme ciclice înregistrate în NaOH 0.5 M (viteză de baleiaj, 20 mV s^{-1}) la electrozii S2 și S4 în absența (linie întreruptă) și prezența (linii continue) a 10% v/v bioetanol; (b) Voltamogramele cu baleiaj linear de potențial voltammograms (sweep rate, 5 mV s^{-1}) înregistrate pe electrozii S1, S2, S3, S4 în 0.5 M NaOH S4 în prezența a 10% v/v bioetanol (c) curbele amperometrice înregistrate în NaOH 0.5 M la electrozii S1, S2, S3 și S4 în prezența a 10% v/v bioetanol.

În urma desfășurării testelor electrochimice cu lotul pre-prototip s-a trecut la optimizarea funcțională și constructivă a instalației pilot ajustând, acolo unde a fost absolut necesar, parametrii de curgere ai combustibilului (bioetanolul) celei de combustie precum și temperatura de operare a acesteia. Câteva imagini reprezentative sunt prezentate în Figura 16.



Figura 16. Imagini schematice și fotografice ale componentelor echipamentului de testare a lotului pre-prototip industrial

A2.6 Actualizarea documentației de execuție și a specificației de fabricație

Alegerea materialelor din care s-a realizat produsul s-a făcut 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. Astfel, materialele folosite la realizarea prototipului industrial BEC sunt însoțite de certificate de calitate, buletine de analiza sau fișe tehnice ale firmei producătoare. De evidențiat este faptul că, dacă furnizorii de materiale și reactivi sunt certificați de un organism acreditat conform legislației în vigoare sau ISO 9001:2008, atunci nu este obligatorie testarea acestora înainte de introducerea în procesul tehnologic de fabricație.

Folosind aceeași tehnologie de preparare s-au obținut catalizatori 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.

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

1. Fabricarea suportilor de tip SnO_2 cu structuri de mezopori: Materialele au fost obținute printr-un proces de sinteză hidrotermală folosind un surfactant neionic ca agent de direcționare structurală. Surfactantul Triton X100 se dispersează foarte bine în apă distilată pentru formarea unei soluții micelare, după care se adaugă $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dizolvată în apă. 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 agitarea puternică. Amestecul obținut este transferat într-o autoclavă iar tratamentul hidrotermal are loc la $160\text{ }^\circ\text{C}$ pentru 24 ore. Precipitatul este filtrat și spălat cu apă distilată, uscat la $80\text{ }^\circ\text{C}$ și calcinat în aer la $500\text{ }^\circ\text{C}$.
2. Depunerea Ni folosind tehnologii de depunere diferite;
 - a) Depunere prin reducere folosind hidrazina ca agent reducător. O soluție apoasă de azotat de Ni (azotat de Ni dizolvat în apă distilată) care a fost adăugată peste pulberea mezoporoasă de SnO_2 . După ultrasonicare timp de cel puțin 3 minute, pentru a asigura o dispersie bună a Ni, agentul reducător – hidrazina a fost adăugat peste pulberea impregnată. Amestecul obținut a fost de asemenea ultrasonicat timp de cel puțin 3 minute și lăsat la temperatura camerei până a doua zi. A urmat un proces de uscare la $40\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 48 ore și apoi la $60\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 48 ore. Fluxul tehnologic a urmat ulterior un tratament termic la $200\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 5 ore.
 - b) Depunere prin reducere folosind borohidrura de sodiu ca agent reducător. O soluție apoasă de azotat de nichel (azotat de nichel dizolvat în apă distilată) se adaugă peste SnO_2 mezoporos. După cel puțin 30 minute se adaugă borohidrura 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.
3. Depunerea anozilor de tip Ni/ SnO_2 – material carbonic (grafena nanofolii sau perle de carbon). Această etapă este redată mai detaliat în activitatea următoare.

În urma desfășurării acestei activități de cercetare au rezultat livrabilele *D10 Documentație de execuție prototip industrial actualizată* și *D11 Specificație de fabricație actualizată*, 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.

A2.7 Realizarea lotului prototip industrial BEC

Prototipul industrial BEC este în principiu o celulă PEM-DEFC care se compune din următoarele componente principale:

- Plăci de capăt cu colectoare de curent din cupru;
- 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.

În mod etapizat, realizarea prototipului industrial BEC a presupus parcurgerea următorilor pași:

a. Pregătirea membranei electrolitice polimerice

Pentru realizarea prototipului industrial BEC, tipul de Nafion[®] ce s-a utilizat a fost cel de tip Nafion[®] 117, membrană de ionomer de acid perfluorosulfonic (PFSA) cu lanțuri copolimerice lungi. Membrana de electrolit polimeric Nafion[®] 117, care este o peliculă subțire, transparentă, a fost tăiată la dimensiunea adecvată pentru designul celulei PEM-DEFC. 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 de combustie. În consecință, membrana a fost scufundată în mai multe soluții încălzite de apă deionizată, soluție de apă oxigenată și acid sulfuric diluat pentru a activa grupările sulfonice 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 apă oxigenată 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.

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. Pentru realizarea ansamblurilor electrod-membrană, s-au preparat cerneluri de catalizator, soluție de Nafion și carbon, care, ulterior, s-au depus pe o suprafață delimitată a membranei de Nafion (cca. 5 cm²). Pentru anod s-au utilizat catalizatorii preparați în cadrul proiectului, și anume Ni/SnO₂ iar pentru catod s-a utilizat pulbere de platina/ruteniu 50/50 pe carbon. În cadrul livrabilele D4 și D5 aferente etapei I a proiectului a fost prezentat procesul tehnologic cu etapele de obținere a pulberii catalitice anodice.

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%). Astfel, cerneala catalitică a fost preparată prin amestecarea cantității de catalizator necesar pentru un electrod (de regula 0.5 mg metal/cm²) cu apă deionizată și 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 și apoi se depune utilizând sistemul de depunere prin pulverizare prezentat în activitățile precedente.

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 a fost depusă 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 Nafion® 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. Ansamblul membrană electrozi s-a asamblat într-o celulă de combustie simplă și s-au realizat suficiente ansambluri electrod-membrană care să se insereze într-o stivă de celule de combustie.

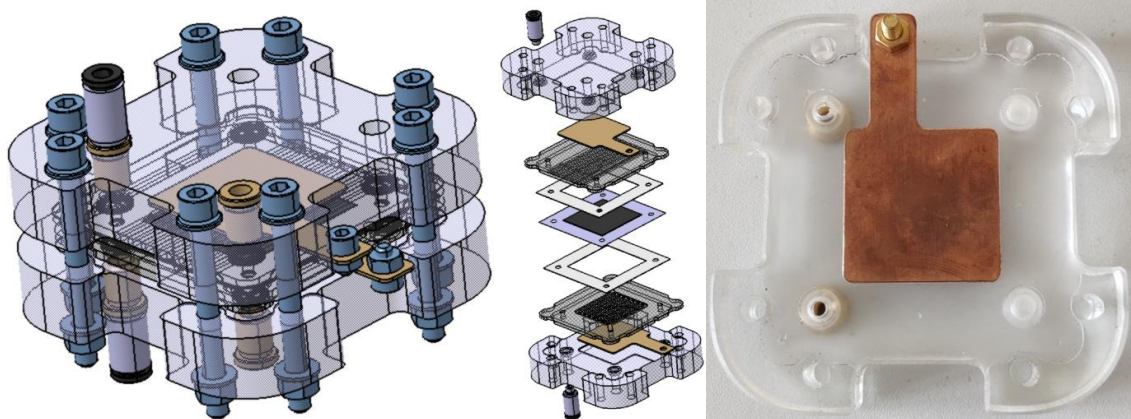
c. Confecționarea plăcilor monopolare și bipolare

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. Bioetanolul 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 s-a făcut din oțel inoxidabil prin prelucrare pe dispozitive cu comandă numerică. După prelucrare, plăcile sunt hidrofobizate prin electrodepunere cu soluție de Teflon.

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.

După parcurgerea tuturor activităților etapei II a proiectului, elementele constitutive descrise anterior au fost asamblate pentru a obține în final prototipului industrial BEC. **Figura 17** prezintă succint scheme și imagini fotografice ale acestui prototip. Detaliile constructive (cote exacte, desene tehnice, etc.) se regăsesc în livrabilul asociat acestei activități.



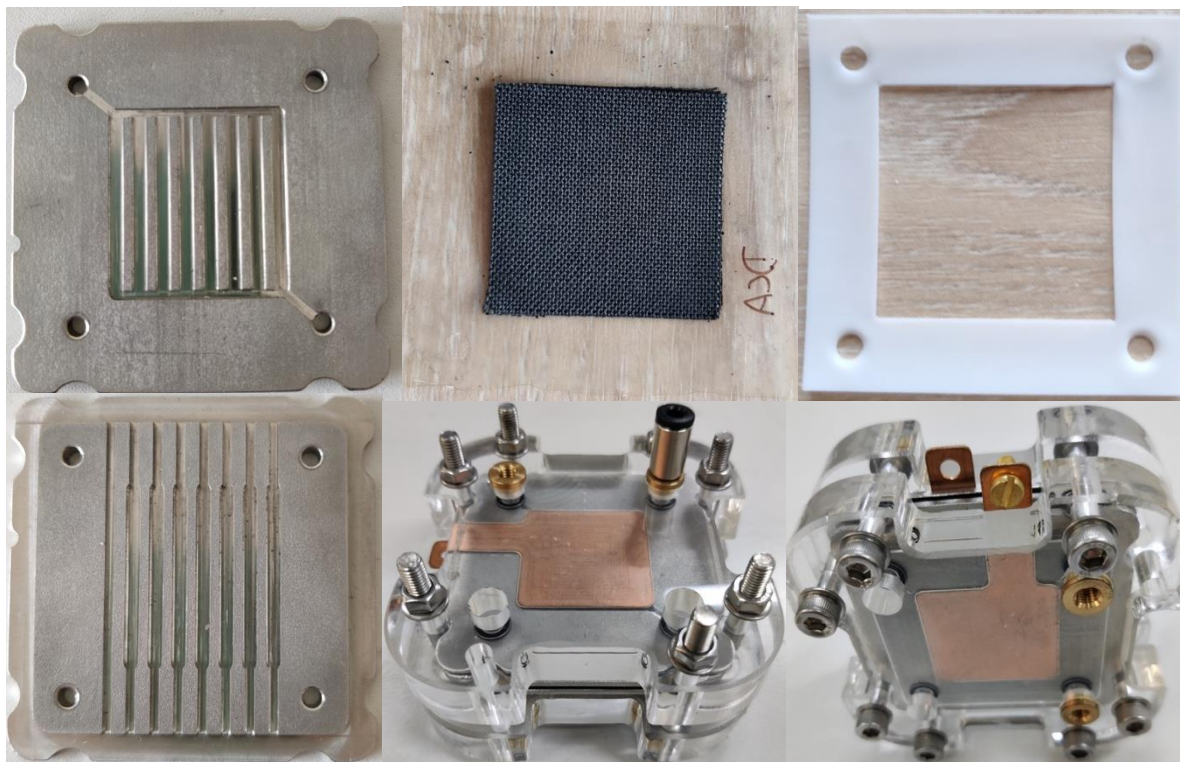


Figura 17. Imagini schematice și fotografice ale componentelor lotului prototip industrial BEC

În consecință, în urma desfășurării acestei activități de cercetare a rezultat livrabilul *D12 Lot prototip industrial*, 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.

A2.8 Diseminarea rezultatelor cercetării. Participarea la cel puțin o conferință pe tematica proiectului, prezentarea prototipului industrial la expoziții sau saloane de invenție, articol în revistă internațională. Actualizare pagină web.

Rezultatele cercetării au fost diseminate în cadrul a șapte conferințe naționale și internaționale și în trei articole publicate sau trimise spre publicare în reviste cotate ISI. De asemenea, o cerere de brevet național se află în acest moment în curs de redactare. Autorii lucrărilor prezentate mai jos sunt membrii în echipele de lucru ale proiectului, astfel:

ARTICOLE ISI publicate în reviste internaționale:

1. M. A. Mihai, T. Spataru, S. Somacescu, O. G. Moga, L. Preda, M. Florea, A. Kuncser, N. Spataru, “Nitrite anodic oxidation at Ni(ii)/Ni(iii)-decorated mesoporous SnO₂ and its analytical applications”, *Analyst* **2023**, Advance Article, Submitted 21 Jul 2023, Accepted 18 Oct 2023, First published 23 Oct 2023, <https://doi.org/10.1039/D3AN01249B>
2. I. Dascalu, C. Hornoiu, J. M. Calderon Moreno, P. Osiceanu, S. Somacescu, “Layered Sol–Gel Deposition of a Sn, Ti, Zn, and Pr Mixed Oxide Thin Film with Electrical Properties for Gas Sensing”, *Gels* **2023**, 9(8), 638; <https://doi.org/10.3390/gels9080638>
3. T. Spătaru, S. Somacescu, P. Osiceanu, D. C. Culita, M. Florea, A. Kuncser, M.A. Mihai, N. Spătaru, “Nickel species-modified mesoporous SnO₂ as a non-platinum electrocatalyst for bioethanol anodic oxidation”, Manuscript submitted to the Journal of the Electrochemistry Society - **JES-110460**, *Manuscript revised under review*.

CONFERINȚE:

1. *The effect of Ni deposition methods on SnO₂ on the bioethanol electrooxidation performance*; I. Dascalu, T. Spataru, D.C. Culita, S. Neatu, F. Neatu, M. Florea, N. Petrea, V. Somoghi, S. Somacescu, 8th International Workshop on Materials Physics, Magurele, 17–19 Mai **2023 8IWMP**, *Poster*
2. *Use of novel carbonaceous materials in mixed oxide-carbon composite supported Pt catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells*, I. Ayyubov, E. Tálas, I. Borbáth, Z. Pászti, C. Silva, M. Florea, Á. Szegedi, I. Sajó, A. Tompos, **EuropaCat 2023**, 27.08–01.09.2023, Praga, Cehia, *Poster*
3. *Strategies to improve CO tolerance and corrosion resistance of Pt electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells*, I. Borbáth, K. Salmanzade, E. Tálas, Z. Pászti, A. Kuncser, Ș. Neațu, M. Florea, I.

- E. Sajó, D. Olasz, Gy. Sáfrán, A. Tompos, **EuropaCat 2023**, 27.08–01.09.2023, Praga, Cehia, **Prezentare orală**
4. *Noble metal-free anode fuel cells for portable devices*, S. Neatu, F. Neatu, S. Somacescu, A. G. Mirea, V. Somoghi, M. Florea, **EuropaCat 2023**, 27.08–01.09.2023, Praga, Cehia, **Poster**
 5. *Nitrite anodic oxidation at Ni/SnO₂-carbon composites: synergistic effects and analytical applications*, S. Șomăcescu, T. Spătaru, M.M. Radu, O. Moga, M.A. Mihai, L. Preda, N. Spătaru, **Poster** - S04-P50, ROMPHYSICHEM 17th edition: September 25–27, **2023**, ROMANIAN ACADEMY, București, România.
 6. *Ni/SnO₂ for bioethanol electrooxidation*, T. Spătaru, I. Dascălu, D. Culiță, S. Neațu, F. Neațu, M. Florea, N. Petrea, V. Șomoghi, S. Șomăcescu, **Poster** - S04-P51 ROMPHYSICHEM 17th edition: September 25–27, **2023**, ROMANIAN ACADEMY, București, România
 7. *Chimia suprafeței anozilor pentru pilele de combustie alimentate cu bioetanol și hidrogen*, Dr. Simona ȘOMĂCESCU, **Simpozionul Național de Chimie** „Contribuții la Creșterea Calității Învățământului și Cercetării în Domeniul Chimiei - ediția XV”, 26–27 Octombrie **2023**, **Conferința plenară**.

BREVETE: Cerere brevet OSIM, în curs de redactare – “*Procedee de depunere specii chimice diferite de Nichel pe suporturi de tip SnO₂ și SnO₂ - nanofolii de grafena pentru oxidarea electrochimică a bioetanolului*”, S. Somacescu, T. Spataru, N. Spataru, D.C. Culita, P. Osiceanu, M. Florea, F. Neatu, S. Neatu, N. Petrea, V. Somoghi.

VIZITE DE LUCRU

- Martie 2023, Stimpex;
- Mai 2023, INCDFM;
- Septembrie 2023, ICF;
- Vizita de lucru la Instituto de Tecnologia Quimica, Valencia, Spania, Renewable Energy Department, 14–21 Octombrie 2023.

III. Sumar al progresului

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

- *D7 Instalație pilot de fabricație* nr. 2089/04.12.2023
- *D8 Proceduri tehnice de operare a instalației pilot* nr. 2090/04.12.2023
- *D9 Serie mică pre-prototip industrial* nr. 2091/04.12.2023
- *D10 Documentație de execuție prototip industrial actualizată* nr. 2092/04.12.2023
- *D11 Specificație de fabricație actualizată* nr. 2093/04.12.2023
- *D12 Lot prototip industrial* nr. 2094/04.12.2023

O parte din livrabilele asociate acestei etape au caracter confidențial (D8, D10 și D11) și toate sunt înregistrate la coordonator.

În concluzie, în urma parcurgerii activităților aferente etapei II din 2023, echipele de lucru ale proiectului la realizarea instalației pilot de fabricație, s-au definit procedurile tehnice de operare a instalației pilot, s-a creat o serie mică de pre-prototip industrial, a fost elaborată documentația de execuție prototip industrial într-o formă actualizată, a fost elaborată specificația de fabricație actualizată și s-a realizat lotul prototip industrial.

În cadrul primei etape a proiectului BioEnergCell au rezultat *Instalația pilot de fabricație. Procedurile tehnice de operare a instalației pilot. Serie mică pre-prototip industrial. Documentație de execuție prototip industrial actualizată. Specificație de fabricație actualizată. Lot prototip industrial*, în conformitate cu Planul de realizare a proiectului – Etapa II. 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 BioEnergCell s-a reunit de mai mult de trei ori în cadrul acestei etape, atât prin videoconferință cât și în format fizic, scopul principal constând în discutarea cerințelor pentru execuția prototipului 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 2 denumită generic „*Execuția prototipului industrial BEC*” s-au desfășurat următoarele activități de cercetare:

- A2.1. Caracterizarea avansată a anozilor preparați în A.1.3;
- A2.2. Întocmirea procedurilor tehnice de realizare a prototipului industrial BEC;
- A2.3. Pregătirea execuției lotului prototip industrial BEC;
- A2.4. Probe tehnologice pentru instalația pilot de fabricație. Execuția unui lot pre-prototip industrial;
- A2.5. Teste relevante cu lotul pre-prototip. Optimizarea funcțională și constructivă a instalației pilot în funcție de rezultatele testelor;
- A2.6. Actualizarea documentației de execuție și a specificației de fabricație;
- A2.7. Realizarea lotului prototip industrial BEC;
- A2.8. Diseminarea rezultatelor cercetării. Participarea la cel puțin o conferință pe tematica proiectului, prezentarea prototipului industrial la expoziții sau saloane de inventică, articol în revistă internațională. Actualizare pagină web.

În urma parcurgerii activităților aferente etapei II din 2023, s-a trecut la realizarea instalației pilot de fabricație, s-au definit procedurile tehnice de operare a instalației pilot, s-a creat o serie mică de pre-prototip industrial, a fost elaborată documentația de execuție prototip industrial într-o formă actualizată, a fost elaborată specificația de fabricație actualizată și s-a realizat lotul prototip industrial.

În cadrul primei etape a proiectului BioEnergyCell au rezultat *Instalația pilot de fabricație. Procedurile tehnice de operare a instalației pilot. Serie mică pre-prototip industrial. Documentație de execuție prototip industrial actualizată. Specificație de fabricație actualizată. Lot prototip industrial*, în conformitate cu Planul de realizare a proiectului – Etapa II. 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