



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00266**

(22) Data de depozit: **26.03.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.04.2014** BOPI nr. **4/2014**

(41) Data publicării cererii:
30.09.2010 BOPI nr. **9/2010**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **HRISTEA GABRIELA,
STR.TÂRGU NEAMȚ NR.34, BL.A 17, SC.D,
AP. 50, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ALEXANDRU ELENA CAMELIA,
BD.UNIRII, BL.81, SC.A, AP.3,
TÂRGOVIȘTE, DB, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 5629360 (A); C.-G. WU ET ALL,
"REDOX INTERCALATIVE
POLYMERIZATION OF ANILINE IN V₂O₅
XEROGEL. THE POSTINTERCALATIVE
INTRALAMELLAR POLYMER GROWTH IN
POLYANILINE/METAL OXIDE
NANOCOMPOSITES IS FACILITATED BY
MOLECULAR OXYGEN", CHEM. MATER.,
1996, 8, 1992-2004, NORTHWESTERN
UNIVERSITY, EVANSTON, ILLINOIS, US**

(54) **MATERIAL XEROGEL CARBONIC DOPAT PENTRU PILE DE
COMBUSTIE CU MEMBRANĂ POLIMERICĂ**



RO 125703 B1

1 Inventția se referă la un material xerogel carbonic dopat cu platină, pentru pile de
combustie cu membrană polimerică, ce se utilizează ca material de electrod în pile de
3 combustie cu membrane schimbătoare de protoni (proton exchange membrane fuel cell/sau
polymeric membrane fuel cell -PEMFC).

5 Se cunosc: materiale aerogeluri carbonice - materiale similare xerogelurilor carbo-
nice, cu destinație catalizatori în pile de combustie; pile de combustie pe bază de aerogeluri
7 carbonice ramforsate cu fibre carbonice dopate cu metale nobile. Acest catalizator nu a con-
dus la performanțe foarte bune ale celulei, datorită faptului că particulele de catalizator au
9 fost limitate de rețeaua poroasă a aerogelului. Platina - Pt este un metal prețios, se preferă
utilizarea unor cantități cât mai mici de metal și creșterea suprafeței active a catalizatorului
11 de Pt. Platina este depusă pe un suport care să permită o bună interacțiune cu ionomerul
(soluția de Nafion) necesar pentru accesul protonilor la Pt activă catalitic, în timp ce este
13 favorizată difuzia speciilor gazoase la stratul catalizator. Un spectru larg de suporturi cata-
litice utilizat în acest sens îl formează diferitele tipuri de carbon activ sau materiale carbonice
15 cu suprafața specifică mare, capabile să furnizeze o activitate catalitică bună, rezistență la
coroziune și un sistem poros adecvat.

17 Materialele cunoscute și utilizate până în prezent pentru electrozi în pile de tip
PEMFC prezintă următoarele dezavantaje:

- 19 - porozitate și nanostructură nereproductibile;
- utilizare scăzută a Pt;
- 21 - tendința de aglomerare accentuată a Pt în substratul poros;
- prezența impurităților ionice.

23 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui material xerogel
carbonic care să prezinte caracteristici fizico-chimice, morfologie și structură care să facili-
25 teze reacția hidrogenului cu catalizatorul - particulele de Pt - într-o pilă de combustie de tip
PEMFC, pentru formarea de protoni și eliberarea de electroni (atunci când este utilizat ca
27 anod) sau să faciliteze combinarea protonilor cu O₂ cu formare de apă (atunci când este utili-
zat drept catod). Se obține un material xerogel carbonic cu un sistem de pori controlabil, cu
29 o bună dispersie a particulelor metalice (în acest caz Pt), dimensiuni reduse a particulelor
metalice (nm) în matricea carbonică, stabilitate chimică și fizică, conductiv din punct de
31 vedere electric.

Materialul xerogel carbonic dopat cu platină, conform invenției, utilizat ca material de
33 electrod pentru pile de combustie de tip membrană polimerică schimbătoare de ioni, PEMFC,
pe bază de geluri organice de tip rezorcină -formaldehidă, (RF), constă din aceea că se
35 obține printr-un procedeu în 4 etape, astfel: într-o primă etapă se realizează un hidrogel
organic prin policondensarea rezorcinei, R, cu formaldehidă, F, în raport molar R:F de 1:2,
37 în prezența unui catalizator bazic, C, în raport molar C :R de 1: 50...1:500, de preferință 1:
50; 1: 200; 1: 500; într-o a doua etapă hidrogelul obținut este uscat prin liofilizare, iar într-o
39 a treia etapă gelul organic uscat este tratat termic la o temperatură de 800...950°C în atmos-
feră controlată; materialul astfel obținut are o densitate aparentă de 0,22...0,80 g/cm³, o
41 suprafață specifică a materialului nedopat S_{BET} de 50...450 m²/g, sistem de pori fără dopaj
cu Pt, majoritar microporos, cu pori mai mici de 3 nm, conductiv din punct de vedere electric,
43 cu o rezistență electrică de 1...10 Ω; xerogelul pulbere obținut trece într-o a 4 a etapă, de
dopaj, care constă din imersarea pulberii rezultate din etapa 3 în soluție de H₂PtCl₆, urmată
45 de reducere cu Na₂BH₄, rezultând un xerogel dopat cu Pt cu următoarele caracteristici: S_{BET}
de 50...200 m²/g, sistem de pori majoritar mezoporos, cu dimensiunea porilor de 2...50 nm;
47 încărcare cu Pt: 1,3% cu valoare a suprafeței electrochimice, ESA de 2...60 m²/g, conducție
electrică de 0,1...5 Ω; dimensiunea particulei de Pt în matricea de material xerogel de
49 10...70 nm.

RO 125703 B1

Invenția prezintă următoarele avantaje:	1
- obținerea unei dimensiuni de pori controlabilă în domeniul mezo și microporilor (2...50 nm);	3
- controlul dimensiunii porilor prin schimbarea concentrației reactanților;	
- dispersie omogenă a Pt în matricea xerogelului carbonic (60...80%);	5
- suprafața specifică a xerogelului nedopat cu Pt cuprinsă între 70 și 400m ² /g ; suprafața specifică a xerogelului dopat: 100...150 m ² /g;	7
- cantitate redusă de Pt utilizată pentru dopaj (încărcare 1,3%) ceea ce implică un cost redus de obținere a materialului de electrod;	9
- densitate aparentă: 0,22...0,80 g/cm ³ ;	
- tehnologie necostisitoare comparativ cu obținerea carbo-aerogelurilor, materiale similare xerogelurilor carbonice ce fac obiectul acestei invenții și folosite în scopuri identice;	11
- xerogelurile obținute sunt conductive din punct de vedere electric: rezistența electrică de ordinul Ω (1...10 Ω);	13
- datorită morfologiei (whiskeri și/sau particule sferice), suprafața xerogelurilor carbonice funcționează ca locuri de ancorare pentru catalizatorul metalic;	15
- datorită caracterului redox, suprafața xerogelurilor obținute conform invenției prezintă centrii activi (catalitic);	17
- chimie a suprafeței complexă cu posibilități de funcționalizare.	19
Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1...9, care reprezintă:	21
- fig. 1, instalație de sinteză gel organic tip R.F conform Etapei 1 a procesului tehnologic descris, conform invenției;	23
- fig. 2, izoterma de adsorbție - desorbție xerogel carbonic nedopat;	
- fig. 3, distribuție de pori xerogel carbonic nedopat cu Pt;	25
- fig. 4, suprafața specifică BET: xerogel carbonic dopat cu Pt;	
- fig. 5, distribuție de pori: xerogel carbonic dopat cu Pt;	27
- fig. 6, xerogel carbonic dopat cu Pt: difracție de raze; radiație cu Ka;	
- fig. 7, imagine HRTEM (<i>High Resolution Tunneling Electron Microscopy</i>) xerogel carbonic dopat cu Pt conform invenției; dispersie omogenă a particulelor de Pt;	29
- fig. 8, voltametrie ciclică; 100 mV/sec, 0,5 M H ₂ SO ₄ pentru două tipuri de xerogeluri carbonice;	31
- fig. 9, voltametrie ciclică; 50 mV, 0,5 M H ₂ SO ₄ pentru două tipuri de xerogeluri carbonice.	33
Pentru realizarea materialului xerogel carbonic utilizat ca material de electrod în pile de combustie de tip PEMFC, conform invenției, se folosesc următoarele materii prime:	35
- rezorcinol, 99% (Alpha Aesar);	37
- formaldehidă 37% - p.a.;	
- Na ₂ CO ₃ 99,8% anhidru;	39
- surfactant: C ₁₈ H ₃₆ O octadecenol: CH ₃ (CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₈ OH;	
- soluție de Pt de 0,16% (H ₂ PtCl ₆ Merk, Germany);	41
- 0,1 M soluție de Na ₂ BH ₄ (Na ₂ BH ₄ 98%, Alpha Aesar).	
Pentru obținerea xerogelului carbonic conform invenției, materiile prime se dozează și se prelucrează în felul următor:	43
Etapa 1: POLICONDENSARE	45
Rezorcinolul (R) solid împreună cu soluția de formaldehidă (F) se introduc într-un balon cu fund rotund prevăzut cu un refrigerent cu reflux și se amestecă până la dizolvare. După dizolvare, în balon este introdus Na ₂ CO ₃ (C) alături de surfactantul ales, amestecându-se în continuare.	47
	49

RO 125703 B1

1 Amestecul de sinteză este încălzit timp de 45 de min la $55^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Raportul molar
R:F folosit este de 1:2, iar raportul molar C:R utilizat de 1:50; 1:200; 1:500. Instalația de
3 sinteză este prezentată schematic în fig. 1.

Etapa 2: USCARE

5 După perioada alocată formării produsului de policondensare conform Etapei 1,
compusul rezultat, un hidrogel, este supus uscării. Într-o primă etapă, hidrogelul rezultat este
7 imersat în acetonă timp de 24 h la 55°C (în condiții de refluxare) pentru a iniția procesul de
îndepărtare a apei prin dezlocuire cu solvent. La finalul celor 24 h, hidrogelul tratat în acest
9 mod are consistența solidă, luând forma vasului de reacție. Uscarea propriu-zisă se
realizează prin liofilizare cu ajutorul unui aparat ALPHA 1-2 Ld Plus (laboratory freezer).
11 Hidrogelurile tratate în condițiile expuse în această etapă sunt înghețate la aproximativ
 -30°C , iar apa este îndepărtată prin sublimare. Timpul alocat procesului de îndepărtare a
13 apei prin liofilizare este de 24 h.

Etapa 3: PIROLIZA

15 Gelul organic uscat rezultat în urma aplicării etapei 2 este supus pirolizei: tratament
termic în atmosferă controlată. Temperatura maximă de tratament de $850\text{...}900^{\circ}\text{C}$. Procesul
17 pirolitic se desfășoară după următoarea schemă de tratament: $100\text{...}350^{\circ}\text{C}$, viteză de încăl-
zire $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, palier de 1/2 h la 350°C ; $350\text{...}500^{\circ}\text{C}$, viteză de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, palier 1/2 h; 500- T
19 maximum cu viteza de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, palier 4 h. Gazul utilizat ca atmosferă protectoare: Ar.
Materialul rezultat în această etapă îl constituie xerogelul carbonic final ce urmează a fi supus
21 dopării și/sau funcționalizării. În continuare, sunt date câteva caracteristici ale materialelor
obținute conform procedurii descrise.

23 Caracteristici ale xerogelurilor obținute conform invenției:

- 25 - densitate aparentă: $0,22\text{...}0,80\text{ g/cm}^3$;
- S_{BET} : $50\text{...}450\text{ m}^2/\text{g}$ (izoterma de reacție este ilustrată în fig. 2);
- sistem de pori : micropori și mezopori; majoritar microporos (pori mai mici de 3 nm,
27 conform fig. 3);
- în forma monolitică aspect sticlos;
- 29 - culoare: neagră.

Etapa 4: DOPARE

31 Xerogelul carbonic sub formă de pulbere este imersat într-o soluție 0,16% de H_2PtCl_6
și menținut sub agitare magnetică timp de 12 h. Soluția rezultată este redusă chimic cu
33 soluție 0,1 M Na_2BH_4 , la rece (amestecul se menține în timpul reducerii la 0°C).

Caracteristici ale xerogelurilor dopate conform procedurii descrise:

- 35 - S_{BET} $50\text{...}200\text{ m}^2/\text{g}$ (izoterma de reacție este ilustrată în fig. 4);
- sistem de pori : majoritar microporos (pori $>3\text{ nm}$) (fig. 5);
- 37 - încărcare în Pt: 1,3% (fig. 6);
- dispersie Pt în matricea carbonică: omogenă (fig. 7);
- 39 - valoarea ESA (Electrochemical Surface Area): $2\text{...}60\text{ m}^2/\text{g}$; forma voltamogramelor
este ilustrată în fig. 8 și 9 (măsurătorile de voltametrie ciclică au fost realizate cu echipament
41 VoltaLab "all in one" la presiune ambiantă, 1 M H_2SO_4 , vs. Hg/HgSO_4); în tabel sunt redate
câteva valori ale ESA pentru diferite tipuri de xerogeluri carbonice dopate cu Pt, conform
43 invenției; valorile ESA s-au calculat pe baza formulei $A_{\text{ESA}} = A / (K \times L \times S)$, unde: A - aria părții
reducătoare a voltamogramei; $K = 0,21\text{ coulomb}/\text{cm}^2$ (mA/cm^2); S = viteza de baleiere,
45 mV/sec , L = încărcarea în Pt (mg/cm^2).

Caracteristici xerogel carbonic dopat cu Pt

Xerogel tip	A mC/cm ²	A mW/cm ²	K mC/cm ²	Pt încărcare mg/cm ²	Speed	ESA m ² /S	
24	3.44	0.344	0.21	0.6	100	2.730	3
	4.71	0.235	0.21	0.6	50	3.730	5
	6.43	0.128	0.21	0.6	20	5.079	7
	11.3	0.0569	0.21	0.6	5	9.032	9
28	33.4	3.34	0.21	0.6	100	26.508	
	24.5	1.22	0.21	0.6	50	19.365	11
	40.7	0.815	0.21	0.6	20	32.341	
	76.4	0.382	0.21	0.6	5	60.635	13
29	10.4	1.04	0.21	0.6	100	8.254	
	15	0.754	0.21	0.6	50	11.968	15
	24.9	0.498	0.21	0.6	20	19.762	
	50.6	0.253	0.21	0.6	5	40.159	17

Materialul obținut se caracterizează prin: densitate aparentă de 0,22...0,80 g/cm³ ; 19
 S_{BET} : 50...450 m²/g; sistem de pori: fără dopaj cu Pt majoritar microporos (pori mai mici de 3 nm), dopat cu Pt: majoritar mezoporos (pori cuprinși de 2 și 50 nm); încărcare în Pt: 1,3%. 21
 Materialul se utilizează sub formă de pulbere în amestec cu soluție de Nafion (acid perfluorosulfonic - PTFE 5%). 23

RO 125703 B1

1

Revendicare

3

Material xerogel carbonic dopat cu platină, utilizat ca material de electrod pentru pile de combustie de tip membrană polimerică schimbătoare de ioni, PEMFC, pe bază de geluri organice de tip rezorcină -formaldehidă, **caracterizat prin aceea că se obține printr-un procedeu în 4 etape, astfel: într-o primă etapă se realizează un hidrogel organic prin policondensarea rezorcinei, R, cu formaldehidă, F, în raport molar R:F de 1:2, în prezența unui catalizator bazic, C, în raport molar C :R de 1: 50... 1:500, de preferință 1: 50; 1: 200; 1: 500; într-o a doua etapă hidrogelul obținut este uscat prin liofilizare, iar într-o a treia etapă gelul organic uscat este tratat termic la o temperatură de 800...950°C în atmosferă controlată; materialul astfel obținut are o densitate aparentă de 0,22...0,80 g/cm³, o suprafață specifică a materialului nedopat S_{BET} de 50...450 m²/g, sistem de pori fără dopaj cu Pt, majoritar microporos, cu pori mai mici de 3 nm, conductiv din punct de vedere electric, cu o rezistență electrică de 1...10 Ω; xerogelul pulbere obținut trece într-o a 4 a etapă, de dopaj, care constă din imersarea pulberii rezultate din etapa 3 în soluție de H₂PtCl₆, urmată de reducere cu Na₂BH₄, rezultând un xerogel dopat cu Pt cu următoarele caracteristici: S_{BET} de 50...200 m²/g, sistem de pori majoritar mezoporos, cu dimensiunea porilor de 2...50 nm; încărcare cu Pt: 1,3% cu valoare a suprafeței electrochimice, ESA de 2...60 m²/g, conducție electrică de 0,1...5 Ω; dimensiunea particulei de Pt în matricea de material xerogel de 10...70 nm.**

5

7

9

11

13

15

17

19

(51) Int.Cl.

B01J 13/00 (2006.01),

C08J 9/28 (2006.01),

H01M 8/14 (2006.01),

C08F 251/02 (2006.01)

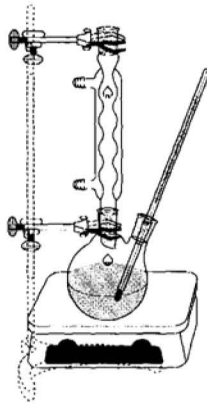


Fig. 1

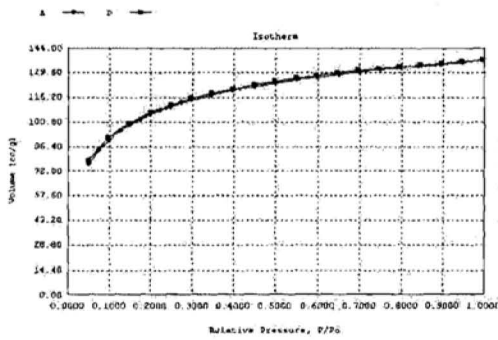


Fig. 2

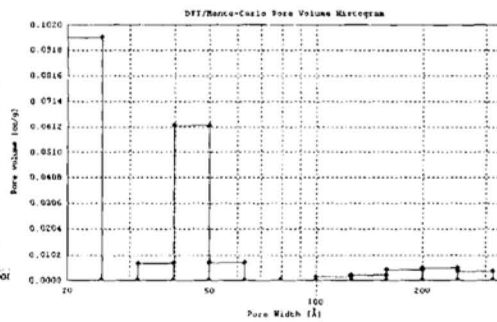


Fig. 3

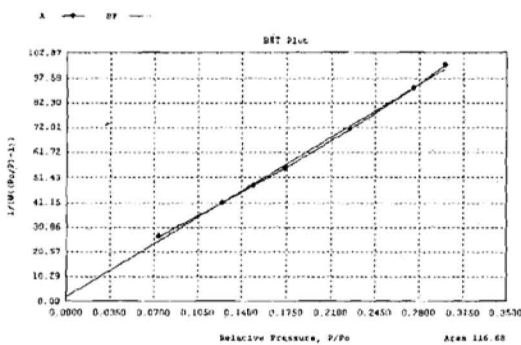


Fig. 4

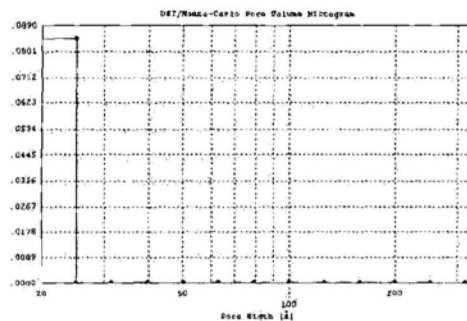


Fig. 5

(51) Int.Cl.

B01J 13/00 (2006.01),
C08J 9/28 (2006.01),
H01M 8/14 (2006.01),
C08F 251/02 (2006.01)

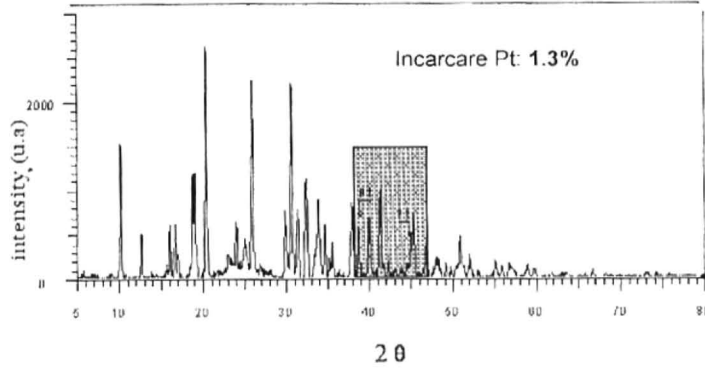


Fig. 6

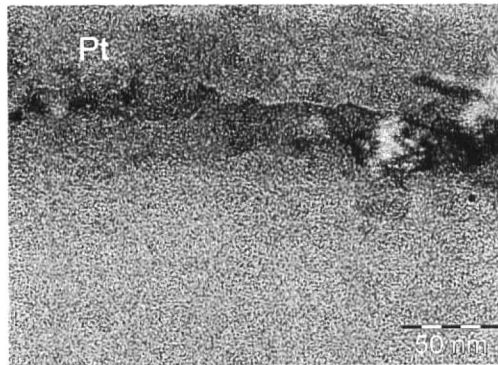


Fig. 7

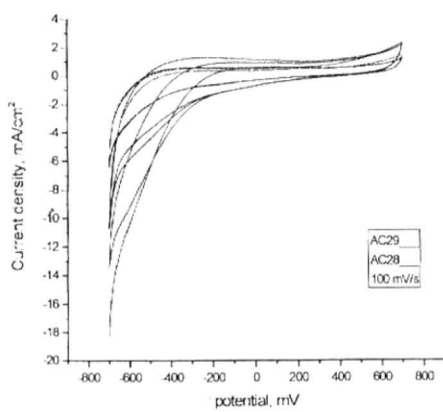


Fig. 8

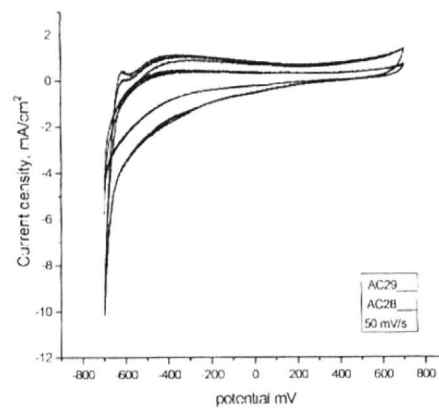


Fig. 9

