



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00812**

(22) Data de depozit: **11/11/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2018** BOPI nr. **11/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2017 BOPI nr. **5/2017**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE
- ICSI RM.VÂLCEA, STR.UZINEI NR.4,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(72) Inventatori:
• **ION-EBRASU DANIELA,
STR. OSTROVENI NR. 50,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **ENACHE STANIȚA, STR. FORJEI NR. 4,
BL. 26, AP.2, BRAȘOV, BV, RO;**
• **VARLAM MIHAI, STR. V.OLĂNESCU
NR. 14, BL.C10, SC.B, ET.1, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**

• **STANCIU VASILE,
STR.CALEA LUI TRAIAN NR.135, BL.N2,
SC.A, ET.3, AP.9, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO;**

• **ȘTEFĂNESCU IOAN,
BD. NICOLAE BĂLCESCU NR. 4,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**DANIELA ION-EBRAȘU, STĂNICA
ENACHE, ALEXANDRU RIZOIU, MIHAELA
FILIP, SILVIU PEDA, MIHAI VARLAM,
VICTOR FRUTH AND IOAN ȘTEFĂNESCU,
"TAILORED DC/SPUTTERED NIOBIUM
OXIDE PROPERTIES FOR PEM
ELECTROLYSIS APPLICATION", ECS -
THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 2015;
UA 90354 (U)**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A UNOR ELECTROZI
NANOSTRUCTURAȚI PE BAZĂ DE OXID DE NIOBIU
PENTRU SISTEME ELECTROCHIMICE DE PRODUCERE
A ENERGIEI ELECTRICE**



RO 131917 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de sinteză a unor electrozi nanostructurați pe bază
de oxid de niobiu pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice.

3 Îngrijorările crescânde referitoare la impactul gazelor cu efect de seră, dar și cele cu
privire la diminuarea drastică a resurselor disponibile de combustibili fosili, au făcut ca
5 oamenii de știință să caute cu prioritate noi soluții pentru dezvoltarea unei noi structuri
energetice. Pe lângă efortul continuu de identificare de noi surse de energie regenerabilă,
7 mai „curate” și mai eficiente, definirea unui nou „transportator” de energie care să elimine
complet carbonul din acest lanț este vitală pentru evitarea principalelor probleme cu care se
9 confruntă economia mondială. Tranziția către o structură energetică „curată” nu poate fi
concepută în momentul de față fără a implica, într-o anumită măsură, hidrogenul și, implicit,
11 o tehnologie „verde” de producere a acestuia, electroliza. Crearea unui lanț energetic
sustenabil, ce pornește de la sursa de energie și până la consumator, în care hidrogenul
13 este elementul central de transport și de stocare a energiei, cu eficiență net superioară și
care să aibă caracteristici de costuri și fiabilitate comparabile cu cele actuale, reprezintă una
15 dintre prioritățile la ora actuală în acest domeniu.

17 Dezvoltarea științifică a tehnologiilor bazate pe hidrogen din ultimii ani a fost
impulsionată de oportunitatea de a utiliza hidrogenul ca principal combustibil în viitor, ceea
ce ar duce, totodată, la răspândirea rapidă a utilizării surselor de energie regenerabilă,
19 precum și de nevoia tot mai acută de dezvoltare a unor soluții tehnologice de stocare a
energiei și în Europa, inclusiv în România, unde multe centrale eoliene sau fotovoltaice
21 generează deja sute de gigawați de electricitate, deseori în totală neconcordanță cu cerințele
rețelei de putere. Mai mult, hidrogenul regenerabil, dată fiind relevanța sa pentru
23 implementarea conceptului „power-to-gas” prin posibilitatea de injecție în rețeaua de gaze
naturale, se impune ca element de bază în strategia de integrare a celor două infrastructuri
25 energetice de electricitate și căldură.

27 Nevoia de dezvoltare a unor soluții tehnologice de stocare a energiei devine acută
în Europa, inclusiv în România, unde multe centrale eoliene sau fotovoltaice generează deja
sute de gigawați electricitate, deseori în totală neconcordanță cu cerințele rețelei de putere.
29 Tehnologia de electroliză PEM reprezintă, din mai multe puncte de vedere, un sistem perfect
adaptat cerințelor în materie de aplicații ale surselor de energie regenerabilă. Aceasta este
31 considerată, în prezent, cea mai flexibilă și sustenabilă soluție de stocare a energiei
regenerabile pe termen lung și la scale diferite, utilizând surplusul de electricitate generat
33 pentru a produce hidrogen, care este ulterior stocat și reconvertit în energie electrică/termică
prin diverse tehnologii.

35 Este cunoscut, din **UA 90354 (U)**, faptul că se poate obține unui electrolit pentru
formarea acoperirilor nanostructurate de oxid de niobiu, care conține un agent tensioactiv,
37 de 0,01...0,02 mol dodecil sulfat dimetilic.

39 De asemenea, este cunoscut, din articolul **Daniela Ion-Ebrașu Stanica Enache,**
Alexandru Rizoiu, Mihaela Filip, Silviu Preda, Mihai Varlam, Victor Fruth and Ioan
Stefanescu, “Tailored DC/Sputtered Niobium Oxide Properties for PEM Electrolysis
41 **Application”- 2015 ECS - The Electrochemical Society**, un procedeu de obținere, precum
și influența parametrilor de lucru și adaptarea proprietăților oxidului de niobiu, folosind
43 depunerea prin pulverizare, corelând structura cu activitatea lor electrocatalitică, oxizii fiind
depozitați pe diverse substraturi din sticlă transparentă.

45 În sistemele electrochimice, viteza de reacție (densitate de putere/densitate de
curent) este determinată de temperatura de lucru și de natura electrocatalizatorilor.
47 Electrocatalizatorii sunt substanțe (metale, oxizi metalici, nemetale, compuși organo-metalici)
care să favorizeze creșterea vitezei reacțiilor (ionizare, deionizare) printr-o suprafață dată.

RO 131917 B1

Prin definiție, un electrocatalizator este o substanță care accelerează transferul de sarcină înainte și înapoi prin sistemul redox, fără a perturba echilibrul chimic. Acest lucru înseamnă că prezența catalizatorului nu afectează sistemul din punct de vedere termodinamic. Un electrocatalizator are de fapt rolul de a îmbunătăți mecanismul de transfer de sarcină prin scăderea energiei de activare a reacției electrochimice care se desfășoară la nivelul electrodului. În cazul electrolizatoarelor și pilelor de combustie, electrocatalizatorii heterogeni se găsesc sub formă de folii, filme subțiri, particule individuale sau depuse pe un suport.

Procesul de evoluție a oxigenului la anodul unei celule de electroliză PEM implică patru electroni și este mult mai complex comparativ cu evoluția hidrogenului la catod, în cazul căruia sunt folosiți ca agenți reducători doi electroni. Reacția de evoluție a oxigenului sau de oxidare a apei (OER) este un proces cu mai multe etape, care implică formarea de intermediari oxigenați și de oxizi de suprafață. În lucrarea **S. Trasatti, Electro catalysis by Oxides - Attempt at a Unifying Approach, Journal of Electroanalytical Chemistry, 111 (1980) pag.125-131**, s-a sugerat că în cazul OER (reacția de evoluție a oxigenului), mecanismul de producere a oxigenului este de forma unei parabole (fig. 2, 3) și este rezultatul dintre suprapotențialul aplicat și tăria legăturii metal-oxigen de la suprafața oxidului. Catalizatorii pe bază de oxizi de RuO_2 și IrO_2 au cel mai scăzut suprapotențial și legăturile metal-oxigen cele mai potrivite ca tărie care să permită ca procesul de adsorbție-desorbție a oxigenului să se realizeze cu ușurință la suprafața catalizatorului. Materialele aflate în stânga maximului parabolei au legături slabe între metal și oxigen, în timp ce materialele din dreapta (Co_3O_4 și Fe_3O_4) sunt oxidate cu ușurință și formează o legătură puternică între metal și oxigen. Urmarea este o desorbție dificilă a oxigenului gazos.

Mai mult decât atât, Trasatti a subliniat că evoluția oxigenului poate avea loc doar când potențialul electrodului (anodul) este mai mare decât cel al cuplului metal-oxigen [A. Laisa, **Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, technology and Applications; Volume 2: Electrocatalysis, John Wiley & Sons, 2003**]. Electrocatalizatori utilizați la producerea oxigenului sunt, de obicei, de tipul metalelor nobile (Pt, Au, Ir, Rh, Ru, Ag), dar oxizii lor metalici sunt mai activi decât metalele corespunzătoare. Oxizii metalelor tranziționale de tipul Ni și Co au o activitate catalitică ridicată față de reacția de producere a oxigenului, dar utilizarea lor este restricționată de problemele de coroziune. Compușii oxidici pe bază de Co, Ni, Mn și Fe au o structură cristalină complexă și sunt considerați a fi capabili să îmbunătățească activitatea catalitică și stabilitatea procesului de OER (reacția de evoluție a oxigenului) în medii alcaline [R. L. Doyle, I. J. Godwin, M. P. Brandon, M. E. G. Lyons, **Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes, Physical Chemistry Chemical Physics, 15 (2013) pag. 13737-13783**, L. Trotochaud, S.W. Boettcher, **Precise oxygen evolution catalysts: Status and opportunities, Scripta Mater, 74 (2014) pag. 25-32**].

Catalizatorii nanostructurați sunt considerați la ora actuală o soluție viabilă pentru obținerea de electrozi pentru reacția de OER. Dimensiunea și forma particulelor de catalizator poate determina localizarea și aria suprafeței active corespunzătoare reacției de degajare a oxigenului. Krtil și colab. au studiat efectul pe care mărimea și forma nanoparticulelor de oxizi de tipul RuO_2 , $\text{Ru}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ și $\text{Ru}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2-y}$ îl au în mediu acid asupra reacției de OER.

Pe de altă parte, catalizatorii folosiți singular utilizează doar o parte din suprafața lor catalitică și, ca urmare, pentru a le îmbunătăți performanțele, se utilizează diferite tipuri de suporturi catalitice. Un suport catalitic asigură o suprafață fizică folosită pentru dispersia de particule cu dimensiuni mici, ceea ce duce la obținerea unei suprafețe catalitice ridicate și conductivitate electrică mare.

RO 131917 B1

1 Prin urmare, suportii catalitici pot duce la îmbunătățirea eficienței catalitice și o mai
2 bună utilizare a catalizatorului prin reducerea încărcărilor de catalizator și, implicit, la
3 scăderea costului de producție. Cu toate acestea, suporturile catalitice folosite în reacția de
4 OER acceptate sunt dificil de utilizat în electroliza apei din cauza mediului înalt coroziv.

5 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de electrozi
6 nanostructurați pe bază de oxid de niobiu pentru sisteme electrochimice de producere a
7 energiei electrice fără a face uz de oxigen, permițând controlul și dimensiunea medie a
8 cristalitelor de Nb sub limita 10 nm.

9 Procedul de sinteză a unor electrozi nanostructurați pe bază de oxid de niobiu
10 pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice, conform invenției, constă
11 în faptul că pe un electrod rotativ de grafit sticlos se depune niobiu prin pulverizare în regim
12 magnetron, în curent continuu, în atmosferă de Ar la presiuni de 6, 9, 12, 15, 18 mbar,
13 utilizând un sistem de depunere uzual, din care rezultă filme compozite de oxid de niobiu cu
14 grosimi de 30, respectiv 80 nm.

15 Procedul de sinteză a unor electrozi nanostructurați pe bază de oxid de niobiu
16 pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice, conform invenției, se
17 caracterizează electrochimic și din punct de vedere a stabilității, oxidul de niobiu
18 nanostructurat depus la temperatura camerei prin metoda pulverizării DC în câmp magnetic
19 în atmosferă de Ar, fără a face uz de oxigen. Această procedură este diferită de cele utilizate
20 până în prezent pentru sinteza de catalizatori de NbOx și permite controlul și dimensiunea
21 medie a cristalitelor de Nb sub limita 10 nm prin varierea debitului Ar și are ca scop creșterea
22 suprafeței specifice expuse contaminării reziduale cu oxigen, și obținerea unui strat de oxid
23 NbOx cu activitate catalitică îmbunătățită. Această procedură de depunere conferă
24 compozitului filme de niobiu/niobiu oxid.

25 Au fost realizate mai multe probe de niobiu prin pulverizare în regim magnetron în
26 curent continuu (DC). Depunerea DC în câmp magnetic s-a realizat în atmosferă de Ar la
27 diferite presiuni (6, 9, 12, 15, 18 mbar) pe sticlă optică. Probele au fost analizate din punct
28 de vedere structural, utilizând următoarele tehnici de investigație: difracție cu raze X (XRD)
29 și spectroscopie în ultraviolet (Uv-Vis).

30 Pentru a caracteriza funcțional comportamentul niobiului în vederea utilizării lui drept
31 catalizator pentru electroliza PEM, s-a depus un film de aproximativ 250 nm pe un electrod
32 rotativ de grafit sticlos diametru de 5 mm. Teste electrochimice au constant în curbe de
33 voltametrie ciclică.

34 În tabel sunt prezentate probele de filme subțiri de niobiu și condițiile de depunere:

35 *Condiții experimentale de depunere pentru filmele de niobiu*

37	Țintă	Substrat	Denumire probă	Grosime film Nb (nm)	Presiune de lucru (mTorr) Ar	Putere (W)	Rată depunere (A/s)
38	Nb	Sticlă optică de grosime 1 mm.	Nb 30 nm...6 mbar	30	6	375	0,45
39			Nb 30 nm...9 mbar	30	9	388	0,43
40			Nb 30nm...12 mbar	30	12	355	0,41
41			Nb 30 nm...15 mbar	30	15	341	0,38
42			Nb 30 nm...18 mbar	30	18	330	0,37
43			Nb 30 nm...22 mbar	30	22	307	0,31
44			Nb 80 nm...9 mbar	80	9	380	0,45
45			Nb 80 nm...12 mbar	80	12	365	0,40
46			Nb 80 nm...15 mbar	80	15	316	0,37
47			Nb 80 nm...18 mbar	80	18	305	0,34

RO 131917 B1

Fig. 1 reprezintă un sistem de depunere prin metoda de pulverizare DC Boc Edwards FL 400.	1
<i>Caracterizarea prin difracție cu raze X</i>	3
Una dintre metodele de caracterizare structurală a probelor a fost difracția cu raze X. Experimentele s-au realizat în domeniul de unghi de difracție 2θ cuprins între $10...60^\circ$.	5
În fig. 2 sunt prezentate spectrele de difracție ale probelor Nb 80 nm...9 mbar (a); Nb 80 nm...12 mbar (b); Nb 80 nm...15 mbar (c) și, respectiv, Nb 80 nm...18 mbar (d). Din analiza spectrelor se poate observa prezența fazei bec a neobiului la diferite unghiuri 2θ situate în intervalul $36...38^\circ$. Trebuie menționat faptul că în cazul probei Nb 80 nm...9 mbar apare un pic suplimentar la $2\theta = 54,76^\circ$ corespunzător fazei (200). Datele furnizate de analizele XRD ne demonstrează faptul că în urma depunerii prin pulverizare DC în câmp magnetic s-au obținut filme de Nb metalice, care nu prezintă impurități de natură oxidică.	9
Fig. 2 reprezintă spectrele de difracție ale probelor Nb 80 nm...9 mbar (a); Nb 80 nm...12 mbar (b); Nb 80 nm...15 mbar (c) și, respectiv, Nb 80 nm...18 mbar (d).	13
Din fig. 3, unde sunt arătate spectrele anterioare suprapuse, se observă o scădere a lărgimii benzii calculate la jumătatea înălțimii picului [110] odată cu creșterea presiunii de lucru de Ar, și o scădere a dimensiunii particulelor depuse (grain size). Lățimea picului este invers proporțională cu dimensiunea particulelor, astfel încât se poate spune că o creștere a lărgimii picului se traduce printr-o scădere a dimensiunii reale a cristalitelor odată cu creșterea presiunii de lucru.	15
Fig. 3 reprezintă spectrele de Nb 80 nm suprapuse.	21
Aceleași considerații se aplică și în cazul probelor de Nb 30 nm (fig. 4).	
Fig. 4 reprezintă spectrele de Nb 30 nm suprapuse.	23
<i>Caracterizarea prin spectroscopie UV-Vis</i>	
Caracterizarea probelor de filme de Nb s-a realizat prin spectroscopie UV-Vis, folosind spectro-eleipsometrul WVASE 32 (Woollhman).	25
Din analiza spectrelor Uv-Vis suprapuse ale probelor de Nb 30 nm (fig. 5), se observă o creștere a transmisiei odată cu creșterea presiunii.	27
Fig. 5 reprezintă spectrele Uv-Vis suprapuse ale probelor de Nb 30 nm.	29
Aceleași considerații se aplică și în cazul probelor de Nb 80 (fig. 6).	
Fig. 6 reprezintă spectrele Uv-Vis suprapuse ale probelor de Nb 80 nm.	31
Fig. 7 reprezintă spectrele suprapuse ale probelor de Nb 30 și 80 nm depuse în aceleași condiții de presiune (15 mbar).	33
În fig. 7 sunt prezentate spectrele suprapuse ale probelor de Nb 30 și 80 nm depuse în aceleași condiții de presiune (15 mbar). Din analiza spectrelor se observă o scădere a transmisiei odată cu creșterea grosimii filmului, ceea ce este în deplină concordanță cu așteptările noastre.	35
<i>Caracterizarea funcțională prin voltametrie ciclică</i>	
Caracterizarea funcțională prin voltametrie ciclică a avut drept scop punerea în evidență a stabilității Nb în mediu apos și acid caracteristic unui electrolizor cu membrana polimeră schimbătoare de protoni. Într-o astfel de celulă, mediul acid este constituit din grupările sulfonice aflate în structura membranelor de Nafion.	39
În acest sens, experimentele s-au desfășurat utilizând electrod rotativ de grafit sticlos, diametru de 5 mm, pe care s-a depus, prin pulverizare DC în câmp magnetic, un strat de aproximativ 250 nm Nb. Teste electrochimice au constant în curbe de voltametrie ciclică, iar drept electrolit s-a folosit acid sulfuric 0,5 M.	41
Curbele de voltametrie ciclică au fost trasate în intervalul 0,75...1,8 V, la viteze diferite de scanare și rotații diferite ale electrodului rotativ.	43
	45
	47

RO 131917 B1

1 În fig. 8 este prezentată curba de voltametrie ciclică obținută la o viteză de scanare
de 50 mV/s, în intervalul de potențial 0,75...1,8 V versus Ag/AgCl.

3 Analizând voltamograma menționată mai sus, se constată prezența a 3 picuri diferite:

- picul anodic **la** larg situat în jurul valorii de 0,7 V;

5 - picurile catodice **lc1** și **lc2** bine definite situate la 0,06 și, respectiv, 0,26 V.

Picul anodic **la** este asociat cu formarea de oxid de neobiu, Nb_2O_5 și picurile catodice

7 **lc1** și **lc2** corespund adsorbției de hidrogen.

A fost studiat, de asemenea, efectul vitezei de scanare asupra voltamogramelor
9 trasate în intervalul de potențial 0,75...1,8 V versus Ag/AgCl.

În fig. 9 sunt prezentate spectrele suprapuse ale probelor obținute la diferite viteze
11 de scanare (20, 50, 100, 200, 500, 750 și 1000 mV/s).

În urma analizei spectrelor, se observă că picurile **lc1** și **lc2** se transformă în unul
13 singur, ce crește odată cu viteza de scanare și devine mai negativ. Acest lucru înseamnă că
avem o modificare a structurii cristaline a filmului de Nb prin adsorbția de hidrogen.

15 De asemenea, s-a studiat efectul vitezei de rotație a electrodului rotativ asupra
evoluției procesului de oxidare și reducere a unui film de Nb. S-au trasat astfel voltamograme
17 (fig. 10) în care viteza de scanare a fost de 100 mV/s la diferite rotații ale electrodului rotativ
(500, 2000, 4500 și 9000 rot/min).

19 S-a constatat astfel că picul catodic **lc1** scade pe măsură ce viteza de rotație crește,
în timp ce **lc2** crește cu viteza de rotație și devine mai negativ.

21 Fig. 10 reprezintă efectul vitezei de rotație a electrodului rotativ asupra evoluției
procesului de oxidare și reducere.

23 Rezultatele experimentale prezentate în acest brevet sunt deosebit de importante și
certifică faptul că alegerea niobiului drept catalizator pentru electroliizoarele cu membrană
25 polimeră PEM reprezintă un pas important în dezvoltarea de catalizatori nanostructurați cu
activitate catalitică ridicată cu conținut scăzut de metale prețioase.

RO 131917 B1

Revendicări

- | | |
|--|-------------|
| | 1 |
| 1. Procedeu de sinteză a unor electrozi nanostructurați pe bază de oxid de niobiu pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice, caracterizat prin aceea că , pe un electrod rotativ de grafit sticlos, se depune niobiu prin pulverizare în regim magnetron, în curent continuu, în atmosferă de Ar la presiuni de 6, 9, 12, 15, 18 mbar, utilizând un sistem de depunere uzual, din care rezultă filme compozite de oxid de niobiu cu grosimi de 30, respectiv 80 nm. | 3
5
7 |
| 2. Procedeu de sinteză a unor electrozi nanostructurați pe bază de oxid de niobiu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că se obțin materialele cu structură de core-shell și pot fi utilizate la fabricarea de electrozi nanostructurați, pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice. | 9
11 |

(51) Int.Cl.

H01M 4/02 (2006.01);

H01F 1/10 (2006.01);

B82B 3/00 (2006.01);

C01B 33/40 (2006.01)



Fig. 1

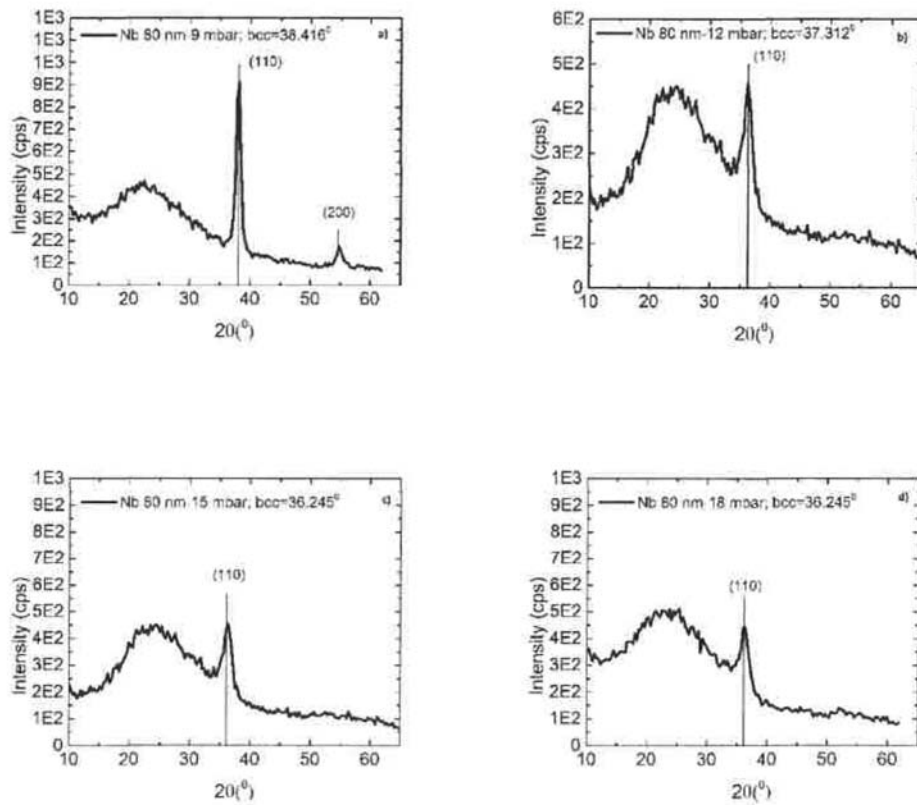


Fig. 2

RO 131917 B1

(51) Int.Cl.

H01M 4/02 (2006.01);

H01F 1/10 (2006.01);

B82B 3/00 (2006.01);

C01B 33/40 (2006.01)

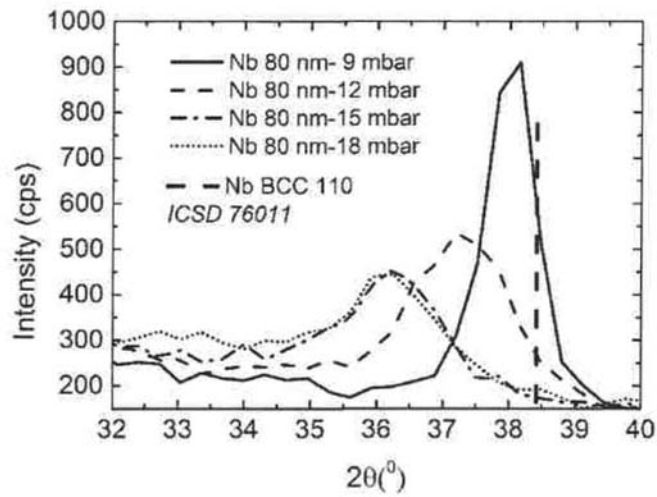


Fig. 3

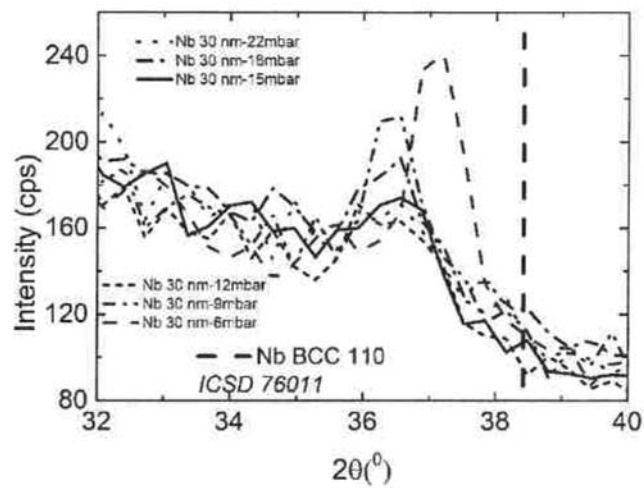


Fig. 4

(51) Int.Cl.

H01M 4/02 (2006.01);

H01F 1/10 (2006.01);

B82B 3/00 (2006.01);

C01B 33/40 (2006.01)

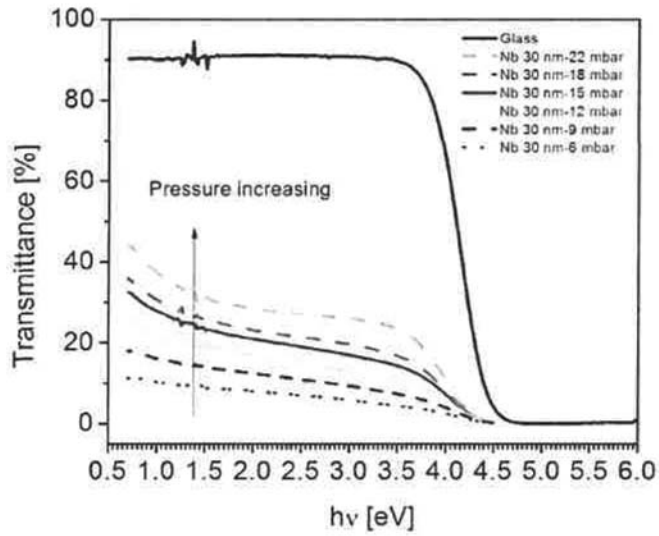


Fig. 5

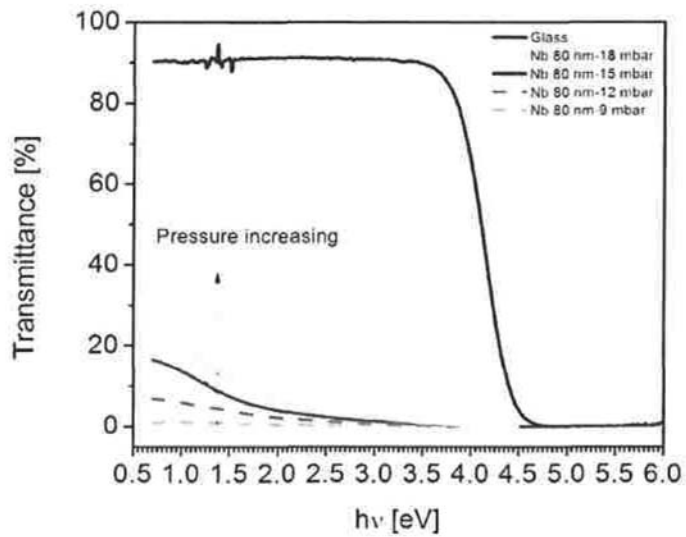


Fig. 6

(51) Int.Cl.
H01M 4/02 (2006.01);
H01F 1/10 (2006.01);
B82B 3/00 (2006.01);
C01B 33/40 (2006.01)

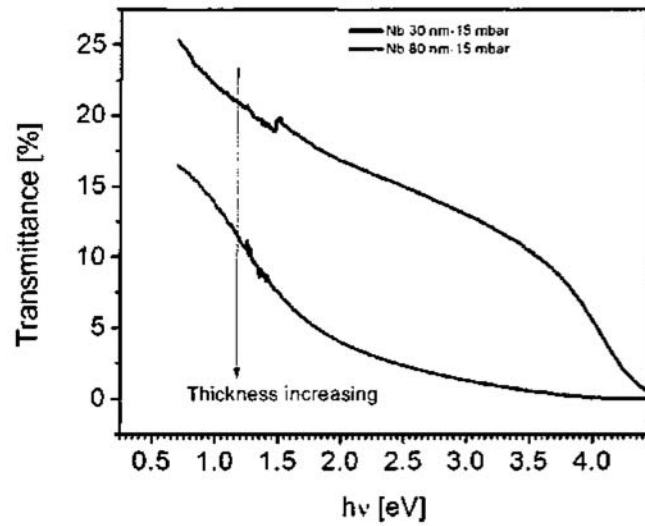


Fig. 7

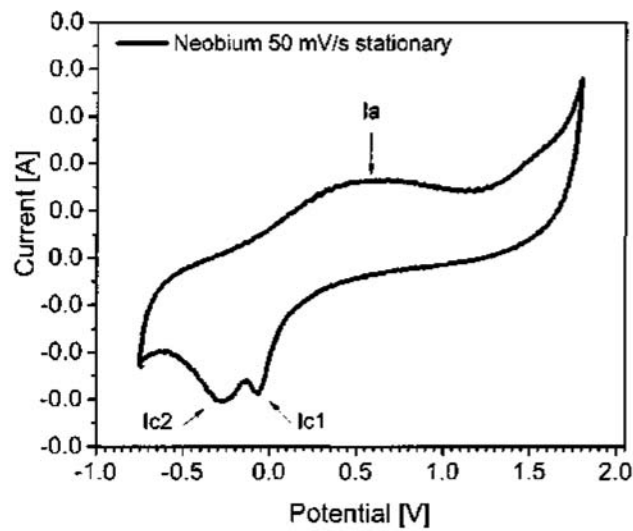


Fig. 8

(51) Int.Cl.
H01M 4/02 (2006.01);
H01F 1/10 (2006.01);
B82B 3/00 (2006.01);
C01B 33/40 (2006.01)

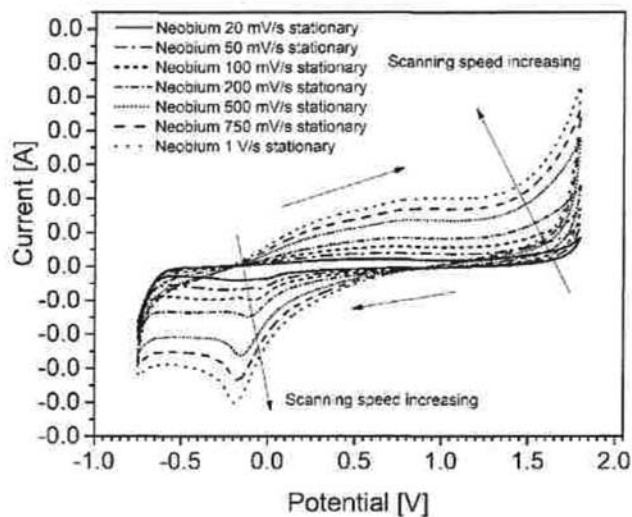


Fig. 9

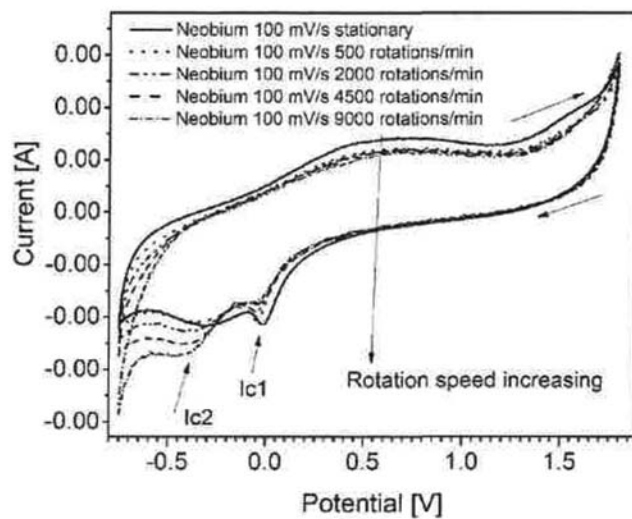


Fig. 10

