



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00812

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

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

(71) Solicitant:  
• 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 STANICA, STR. FORJEI NR. 4,  
BL. 26, AP.2, BRAȘOV, BV, RO;  
• VARLAM MIHAI, STR. V.OLĂNESCU  
NR. 14, BL.C10, 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;  
• STEFANESCU IOAN,  
BD. NICOLAE BĂLCESCU NR. 4,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) PROCEDURĂ DE REALIZARE DE ELECTROZI  
NANOSTRUCTURAȚI PE BAZĂ DE OXIZI METALICI,  
PENTRU SISTEME ELECTROCHIMICE DE PRODUCERE  
A ENERGIEI ELECTRICE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor electrozi nanostructurați, pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice. Procedeu conform invenției constă în 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 și 18 mbar, utilizând un sistem

de depunere uzual, din care rezultă filme compozite de 30, respectiv, 80 nm, de oxid de niobiu/niobiu metalic care nu prezintă impurități de natură oxidică.

Revendicări: 2  
Figuri: 10



## Procedura de realizare de electrozi nanostructurați pe bază de oxizi metalici pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice

### Descriere

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 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, 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 confruntă economia mondială [1].

Tranziția către o structură energetică „curată” nu poate fi concepută în momentul de față fără a implica, într-o anumită măsură, hidrogenul și, implicit, o tehnologie „verde” de producere a sa, electroliza. Crearea unui lanț energetic sustenabil, ce pornește de la sursa de energie și până la consumator, în care hidrogenul 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 dintre prioritățile la ora actuală în acest domeniu.

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, precum și de nevoia tot mai acută de dezvoltare a unor soluții tehnologice de stocare a energiei devine acută și în Europa, inclusiv în România, unde multe centrale eoliene sau fotovoltaice generează deja sute de gigawați de electricitate, deseori în totală



140

neconcordanță cu cerințele rețelei de putere. Mai mult, hidrogenul regenerabil, dată fiind relevanța sa pentru 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 energetice de electricitate și căldură.

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 gigawatt electricitate, deseori în totală neconcordanță cu cerințele rețelei de putere. 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 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 pentru a produce hidrogen, care este ulterior stocat și reconvertit în energie electrică/ termică prin diverse tehnologii.

În sistemele electrochimice, viteza de reacție (densitate de putere/densitate de curent) este determinată de temperatura de lucru și natura electrocatalizatorilor.

Electrocatalizatorii sunt substanțe (metale, oxizi metalici, nemetale, compusi organo-metalici) care să favorizeze creșterea vitezei reacțiilor (ionizare, deionizare) printr-o suprafață dată.

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 electrolizoarelor 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 cărui 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 intermediari oxigenați și de oxizi de suprafață. Trasatti a sugerat ca în cazul



reactiei de OER, mecanismul de producere a oxigenului este de forma unei parabole (fig. 2.3) si este rezultatul dintre suprapotentialul aplicat si taria legaturii metal-oxigen de la suprafata oxidului [5]. Catalizatorii pe baza de oxizi de  $\text{RuO}_2$  si  $\text{IrO}_2$  au cel mai scazut suprapotential si legaturile metal-oxigen cele mai potrivite ca tarie care sa permita ca procesul de adsorbție-desorbție a oxigenului sa se realizeze cu usurinta la suprafata catalizatorului. Materialele aflate in stanga maximului parabolei au legaturi slabe intre metal si oxigen, in timp ce metarialele din dreapta ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  si  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) sunt oxidate cu usurinta si formeaza o legatura puternica intre metal si oxigen. Urmarea este o desorbție a oxigenului gazos dificila.

Mai mult decat atat, Trasatti a subliniat ca evolutia oxigenului poate avea loc doar cand potentialul electrodului (anodul) este mai mare decat cel al cuplului metal-oxigen [2-4].

Electrocatalizatori utilizati 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 [5,6].

Oxizii metalelor tranzitionale de tipul Ni si Co au o activitate catalitica ridicata fata de reactia de producere a oxigenului, dar utilizarea lor este restrictionata de problemele de corozie. Compusii oxidici pe baza de Co, Ni, Mn si Fe au o structura cristalina complexa si sunt considerati a fi capabili sa imbunatateasca activitatea catalitica si stabilitatea procesului de OER in medii alcaline [7,8].

Catalizatorii nanostructurati sunt considerati la ora actuala o solutie viabila pentru obtinerea de electrozi pentru reactia de OER. Dimensiunea și forma particulelor de catalizator poate determina localizarea si aria suprafetei active corespunzatoare reactiei de degajare a oxigenului. Krtil și colab. au studiat efectul pe care marimea si forma nanoparticulelor de oxizi de tipul  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Ru}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  și  $\text{Ru}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2-y}$  il au in mediu acid asupra reactiei de OER.

Pe de alta parte, catalizatorii folositi singular utilizeaza doar o parte din suprafata for catalitica si ca urmare, pentru a le imbunatati performantele se utilizeaza diferite tipuri de suporturi catalitice. Un suport catalitic asigură o suprafață fizică folosita pentru dispersia de particule cu dimensiuni mici, ceea ce duce la obtinerea unei suprafete catalitice ridicate si conductivitate electrica mare.



130

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

Din punct de vedere al eficienței electrocatalitice, este de foarte mare importanță ca materialele electrochimic stabile pentru suporturi catalitice să fie studiate și dezvoltate pentru a fi aplicate în procesul de generare a oxigenului.

Principalul obiectiv al acestui brevet îl reprezintă realizarea și unui nou tip de catalizator pentru electrolizoarele de tip PEM utilizând metoda **pulverizării DC în câmp magnetic** și caracterizarea electrochimică și a stabilității oxidului de niobiu nanostructurat după la temperatura camerei prin metoda pulverizării DC în câmp magnetic în atmosferă de Ar, fără a face uz de oxigen. Această procedură este diferită de cele utilizate până în prezent pentru sinteza de catalizatori de NbOx și permite controlul și dimensiunea medie a cristalitelor de Nb sub limita 10 nm prin varierea debitului Ar și are ca scop creșterea suprafeței specifice expusă contaminării reziduale cu oxigen obținerea unui strat de oxid NbOx cu activitate catalitică îmbunătățită. Această procedură de depunere conferă compozitului filme de niobiu/niobiu oxid.

În această brevet este prezentată procedura de realizare de electrozi nanostructurați pe bază de oxizi metalici pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice. În acest sens, au fost realizate mai multe probe de niobiu prin pulverizare în regim magnetron în curent continuu (DC). Depunerea DC în câmp magnetic s-a realizat în atmosfera de Ar la diferite presiuni (6, 9, 12, 15, 18 mbar) pe sticla optică utilizând un sistem de depunere DC BOC EDWARDS FL 400 (figura 1). Probele au fost analizate din punct de vedere structural utilizând următoarele tehnici de investigație: difracție cu raze X (XRD) și spectroscopie în ultraviolet (Uv-Vis). Caracterizarea XRD s-a efectuat utilizând un difractometru de raze X Bruker AXS D8, și testele UV-Vis folosind spectroeleipsometrul WASE 32 (Woollhman).

Pentru a caracteriza funcțional comportamentul niobiului în vederea utilizării lui ca și catalizator pentru electroliza PEM, s-a depus un film de aproximativ 250 nm pe un electrod rotativ de grafit sticlos diametru de 5 mm produs de firma ORIGATROD. Teste electrochimice au constat în curbe de voltametrie ciclică realizate cu un



Handwritten signatures and initials, including a large signature on the left and several smaller initials on the right.

poentioestat/galvanostat PARSTAT 2273 de la firma Princeton applied Research. In tabelul 1. sunt prezentate probele de filme subtiri de neobiiu si conditile de depunere.

Figura 1. Sistem de depunere prin metoda de pulverizare DC Boc Edwards FL 400

<b>Tabelul 1. Condiții experimentale de depunere pentru filmele de neobiu</b>						
<b>Țintă</b>	<b>Substrat</b>	<b>Denumire proba</b>	<b>Grosime film Nb (nm)</b>	<b>Presiune de lucru (mTorr) Ar</b>	<b>Putere (W)</b>	<b>Rata depunere (A/s)</b>
Nb	Sticla optica de grosime 1 mm.	Nb 30 nm-6 mbar	30	6	375	0,45
		Nb 30 nm-9 mbar	30	9	388	0,43
		Nb 30 nm-12 mbar	30	12	355	0,41
		Nb 30 nm-15 mbar	30	15	341	0,38
		Nb 30 nm-18 mbar	30	18	330	0,37
		Nb 30 nm-22 mbar	30	22	307	0,31
		Nb 80 nm-9 mbar	80	9	380	0,45
		Nb 80 nm-12 mbar	80	12	365	0,40
		Nb 80 nm-15 mbar	80	15	316	0,37
		Nb 80 nm-18 mbar	80	18	305	0,34

### **Caracterizarea prin difracție cu raze X**

Una dintre metodele de caracterizare structurala a probelor a fost diiractia cu raze X. Experimentele s-au realizat in domeniul de unghi de difracție  $2\theta$  cuprins intre  $10-60^\circ$ .

In figura 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) si respectiv Nb 80 nm-18 mbar (d). Din analiza spectrelor se poate observa prezenta fazei bcc a neobiului la diferite unghiuri  $2\theta$  situate in intervalul  $36-38^\circ$ . Trebuie mentionat faptul ca in cazul probei Nb 80 nm-9 mbar apare un pic suplimentar la  $2\theta = 54,76^\circ$  corespunzator fazei (200). Datele furnizate de



Handwritten signatures and initials, including a large signature on the left and initials 'MB' at the bottom right.

analizele XRD ne demonstreaza faptul ca in urma depunerii prin pulverizare DC in camp magnetic s-au obtinut filme de Nb metalice, care nu prezinta impuritati de natura oxidica.

Figura 2. Spectrele de difractie ale probelor Nb 80 nm-9 mbar (a); Nb 80 nm-12 mbar (b); Nb 80 nm-15 mbar (c) si respectiv Nb 80 nm-18 mbar (d).

Din figura 3 unde sunt aratate spectrele anterioare suprapuse, se observa o scadere a largimii benzii calculate la jumatatea inaltimii picului [110] odata cu cresterea presiunii de lucru de Ar si o scadere a dimensiunii particulelor depuse (grain size). Latimea picului este invers proportionala cu dimensiunea particulelor astfel incat se poate spune ca o crestere a latimii picului se traduce printr-o scadere a dimensiunii reale a cristalitelor odata cu cresterea presiunii de lucru. Din figura 5.3 se poate observa de asemenea o deplasare a linii corespunzatoare fazei [110] catre valori mai mici ale unghiului  $2\theta$  odata cu cresterea presiunii, ceea ce inseamna o marire a distantei interplanare intre planele bcc [110].

Figura 3. Spectrele de Nb 80 nm suprapuse

Aceleasi consideratii se aplica si in cazul probelor de Nb 30 nm (figura 4).

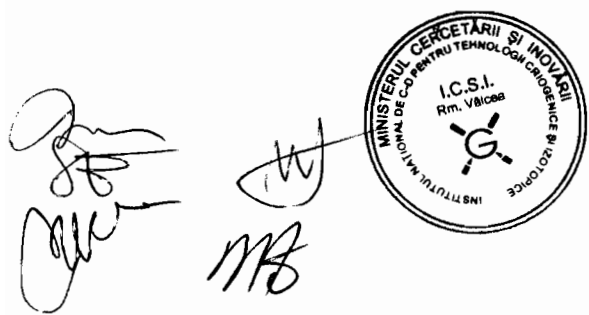
Figura 4 Spectrele de Nb 30 nm suprapuse

### **Caracterizarea prin spectroscopie UV-Vis**

Caracterizarea probelor de filme de Nb s-a realizat prin spectroscopie UV-Vis folosind spectro-eleipsometrul WVASE 32 (Woollhman).

Din analiza spectrolor Uv-Vis suprapuse ale probelor de Nb 30 nm (figura 5) se observa o crestere a transmisiei odata cu cresterea presiunii.

Figura 5. Spectrele Uv-Vis suprapuse ale probelor de Nb 30 nm



Aceleasi consideratii se aplica si in cazul probelor de Nb 80 (figura 6).

136

Figura 6. Spectrele Uv-Vis suprapuse ale probelor de Nb 80 nm

Figura 7. Spectrele suprapuse ale probelor de Nb 30 si 80 nm depuse in aceleasi cinditii de presiune (15 mbar).

In figura 7 sunt prezentate spectrele suprapuse ale probelor de Nb 30 si 80 nm depuse in aceleasi cinditii de presiune (15 mbar). Din analiza spectrelor se observa o scadere a transmisiei odata cu cresterea grosimii filmului, ceea ce este in deplina concordanta cu asteptarile noastre.

De asemenea din figurle 5.6 si 5.7, se poate observa faptul ca tangenta la graficul transmisiei intersecteaza axa x corespunzatoare energiei la valori peste 3 eV ceea ce ne face sa credem ca in fapt s-au obtinut filme composite de oxid de niobiu/niobiu metallic sub forma de core-shell.

### **Caracterizarea functionala prin voltametrie ciclica**

Caracterizarea functionala prin voltametrie ciclica a avut drept scop punerea in evidenta a stabilitatii Nb in mediu apos si acid caracteristic unui electrolizor cu membrana polimera schimbatoare de protoni. Intr-o astfel de celula, mediul acid este constituit din gruparile sulfonice aflate in structura membrane de Nafion.

In acest sens, experimentele s-au desfasurat utilizand electrod rotativ de grafit sticlos diametru de 5 mm produs de firma ORIGATROD pe care s-a depus prin pulverizare DC in camp magnetic un strat de paroximativ 250 nm Nb. Teste electrochimice au constant in curbe de voltametrie ciclica realiza cu un poentostat/galvanostat PARSTAT 2273 de la firma Princeton applied Research, iar drept electrolit s-a folosit acid sulfuric 0,5M [9].

Curbele de voltametrie ciclica au fost trasate in intervalul -0,75-1,8 V, la viteze diferite de scanare si rotatii diferite ale electrodului rotativ.

In figura 8 este prezentata curba de voltametrie ciclica obtinuta la o viteza de scanare de 50 mV/s, in intervalul de potential -0,75-1,8 V versu Ag/AgCl.

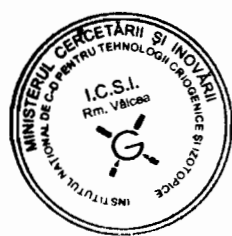




Figura 8. Curba de voltametrie ciclica obtinuta la o viteza de scanare de 50 mV/s.

Analizand vooltamograma de mai sus, se constata prezenta a 3 picuri diferite:

- Picul anodic la larg situat in jurul valorii de 0,7 V.
- Picurile catodice  $I_{c1}$  si  $I_{c2}$  bine definite situate la 0,06 si respective 0,26 V.

Picul anodic la este asociat cu formarea de oxid de neobiu,  $Nb_2O_5$  si picurile catodice  $I_{c1}$  si  $I_{c2}$  corespund adsorbției de hidrogen.

A fost studiat de asemenea efectul vitezei de scanare asupra voltamogramelor trasate in intervalul de potential -0,75-1,8 V versu Ag/AgCl. In figura 9 sunt prezentate spectrele suprapuse ale probelor obtinute la diferite viteze de scanare (20, 50, 100, 200, 500, 750 si 1000 mV/s).

Figura 9. Spectrele suprapuse ale probelor obtinute la diferite viteze de scanare (20, 50, 100, 200, 500, 750 si 1000 mV/s).

In urma analizei spectrelor se observa ca picurile  $I_{c1}$  si  $I_{c2}$  se transformă in unul singur si creste odata cu viteza de scanare si devine mai negativ. Acest lucru insemnă ca avem o modificare a structurii cristaline a filmului de Nb prin adsorbția de hidrogen.

Tot in aceasta lucrare a fost studiat efectul vitezei de rotatie a electrodului rotativ asupra evolutiei o procesului de oxidare si reeducere a unui film de Nb. S-au trasat astfel voltamograme (figura 10) in care viteza de scanare a fost de 100 mV/s la diferite rotatii ale electrodului rotativ (500, 2000, 4500 so 9000 rot/min).

S-a constatat astfel ca picul catodic  $I_{c1}$  scade pe masura ce viteza de rotatie creste, in timp ce  $I_{c2}$  creste cu viteza de rotatie si devine mai negativ.

Figura 10. Efectul vitezei de rotatie a electrodului rotativ asupra evolutiei o procesului de oxidare si reducere



Handwritten signatures and initials, including 'JW' and 'MB'.

Rezultatele experimentale prezentate in acest brevet sunt deosebit de importante si certifica faptul ca alegerea niobiului drept catalizator pentru electrolizoarele cu membrana polimera PEM reprezinta un pas important in dezvoltarea de catalizatori nanostructurati cu activitate catalitica ridicata cu continut scazut de metale pretioase.

43



## REVENDICARI

1. Procedura de realizare de depunere filme compozite de oxid de niobiu/niobiu metallic sub forma de core-shell. electrozi nanostructurați pe bază de oxizi metalici pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice. In acest sens, au fost realizate mai multe probe de niobiu prin pulverizare în regim magnetron în curent continuu (DC). Depunerea DC in camp magnetic s-a realizat in atmosfera de Ar la diferite presiuni (6, 9, 12, 15 18 mbar) pe sticla optica utilizand un system de depunere DC BOC EDWARDS FL 400. Probele au fost analizate din punct de vedere structural utilizand urmatoarele tehnici de investigatie: difractie cu raze X (XRD) si specroscoapie in ultraviolet (Uv-Vis). Pentru a caracteriza functional comportamentul niobiului in vederea utilizarii lui ca si catalizator pentru eletroliza PEM, film de niobiu depus pe un electrod rotativ de grafit sticlos s-au trasat curbe de voltametrie ciclica.

2. Procedura de realizare electrozi nanostructurați pe bază de oxizi metalici pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice a utilizand filme compozite de oxid de niobiu/niobiu metallic sub forma de core-shell obtinute conform revendicarii 2. Rezultatele exerimentale prezentate in aceast brevet certifica faptul ca alegerea niobiului drept catalizator pentru electrolizoarele cu membrana polimera PEM reprezinta un pas important in dezvoltarea de catalizatori nanostructurati cu activitate catalitica ridicata cu continut scazut de metale pretioase.

*[Handwritten signatures]*



37

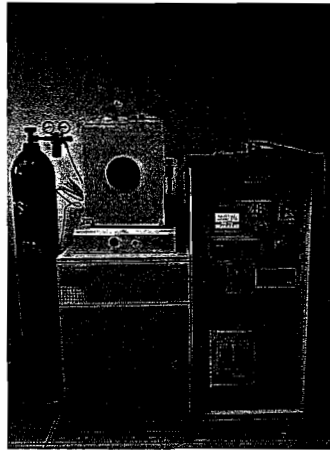
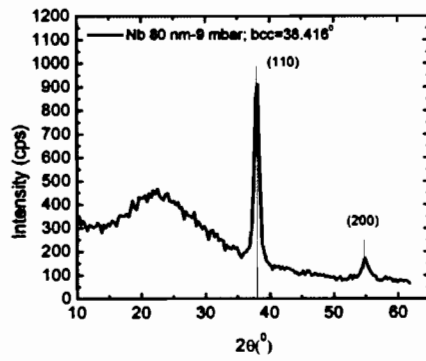


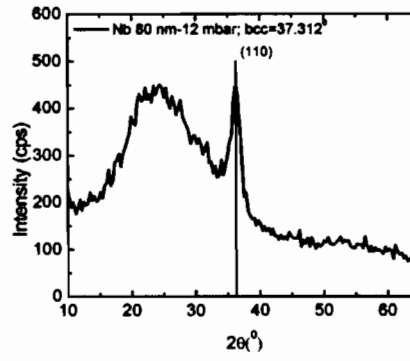
Figura 1. Sistem de depunere prin metoda de pulverizare DC Boc Edwards FL 400

*[Handwritten signatures and initials]*

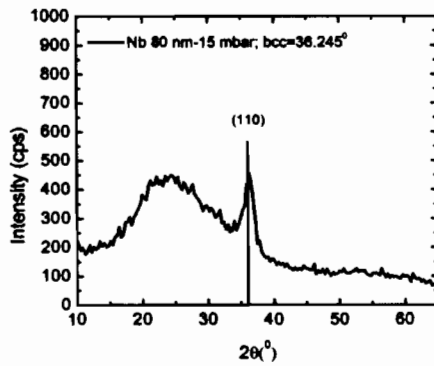




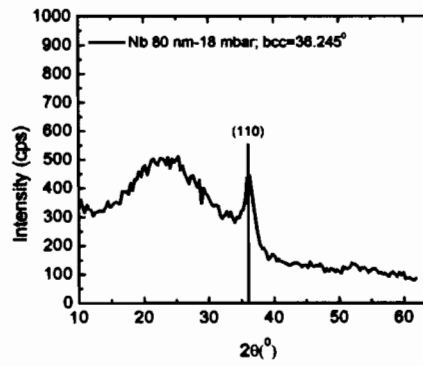
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2. 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).

Handwritten signatures and initials.



25

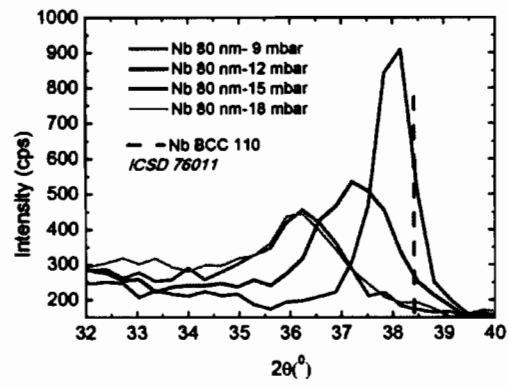


Figura 3. Spectrele de Nb 80 nm suprapuse

Handwritten signatures and initials, including a stylized 'W' and 'MB'.



128

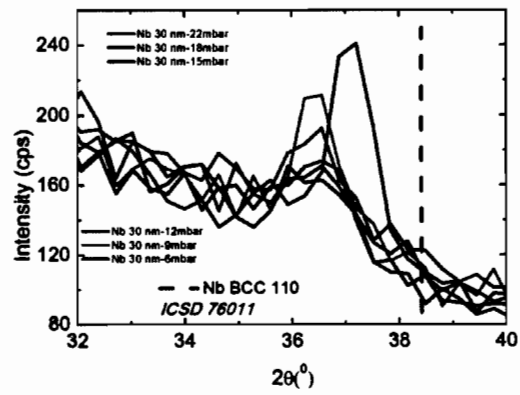


Figura 4 Spectrele de Nb 30 nm suprapuse

Handwritten signatures and initials, including 'JM', 'ST', 'MA', 'MB', and 'MB'.



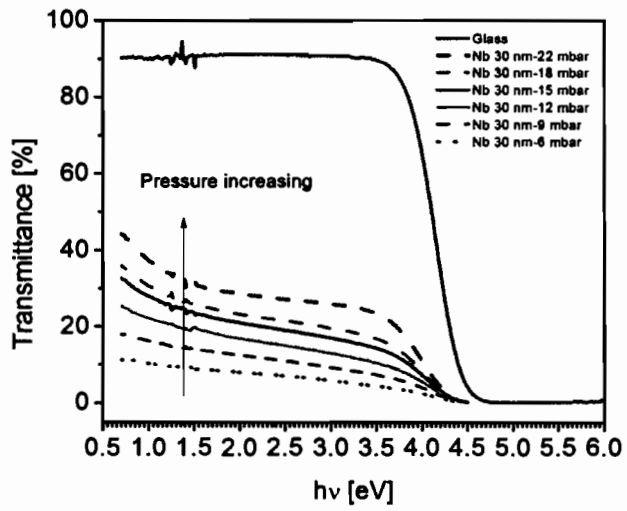


Figura 5. Spectroale Uv-Vis suprapuse ale probelor de Nb 30 nm

Handwritten signatures and initials, including a large signature on the left and several smaller ones on the right.





126

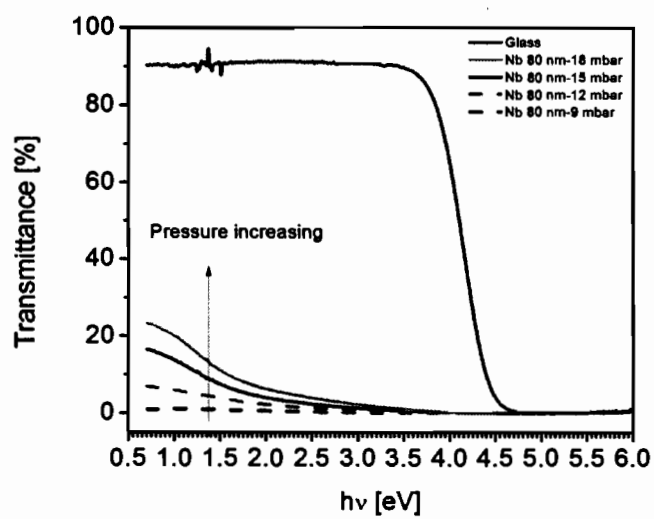


Figura 6. Spectroale Uv-Vis suprapuse ale probelor de Nb 80 nm



Handwritten signatures and initials are present in the bottom left corner of the page.

125

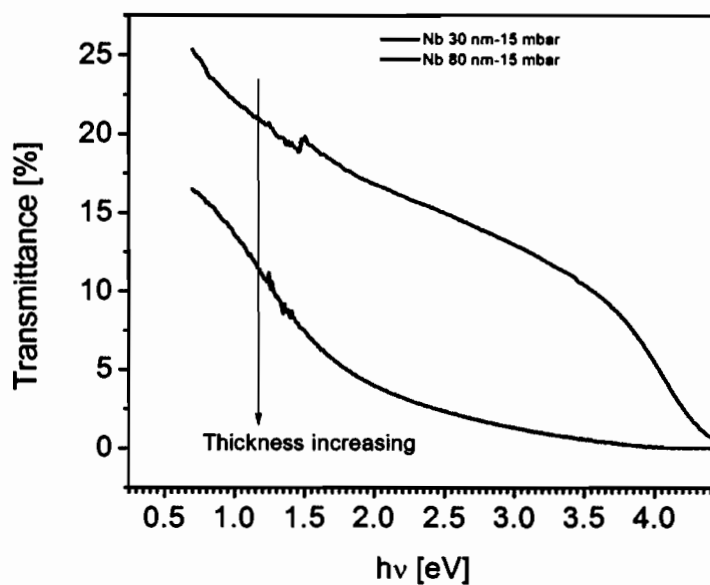


Figura 7. Spectrele suprapuse ale probelor de Nb 30 si 80 nm depuse in aceleasi cinditii de presiune (15 mbar).

*[Handwritten signatures]*



124

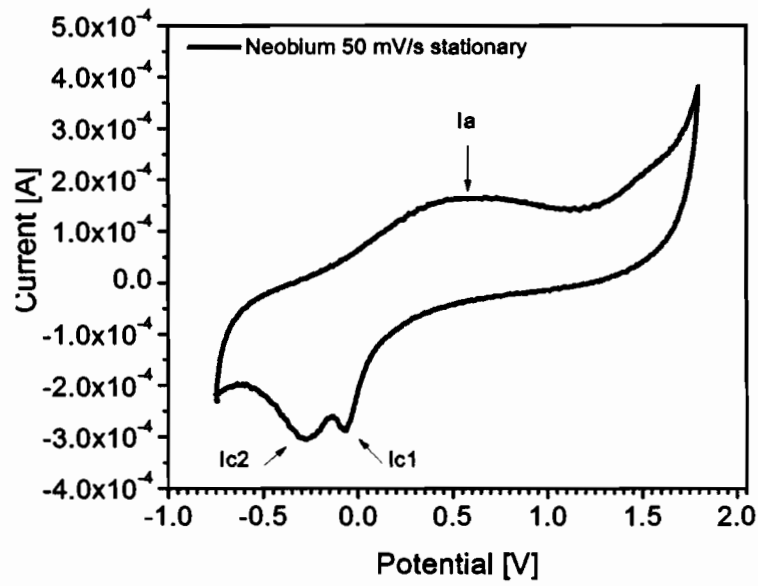


Figura 8. Curba de voltametrie ciclica obtinuta la o viteza de scanare de 50 mV/s.

*[Handwritten signatures]*



023

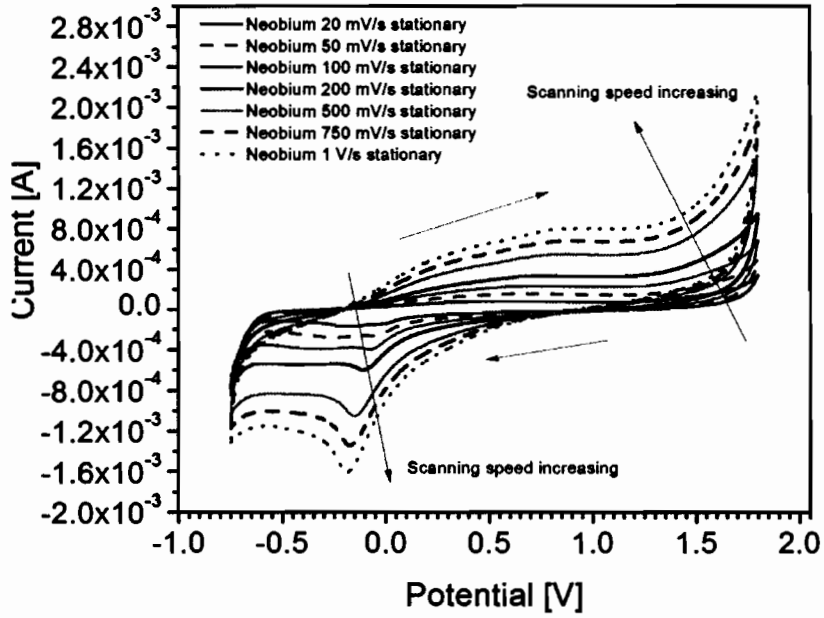


Figura 9. Spectrele suprapuse ale probelor obtinute la diferite viteze de scanare (20, 50, 100, 200, 500, 750 si 1000 mV/s).

*[Handwritten signatures and initials]*



122

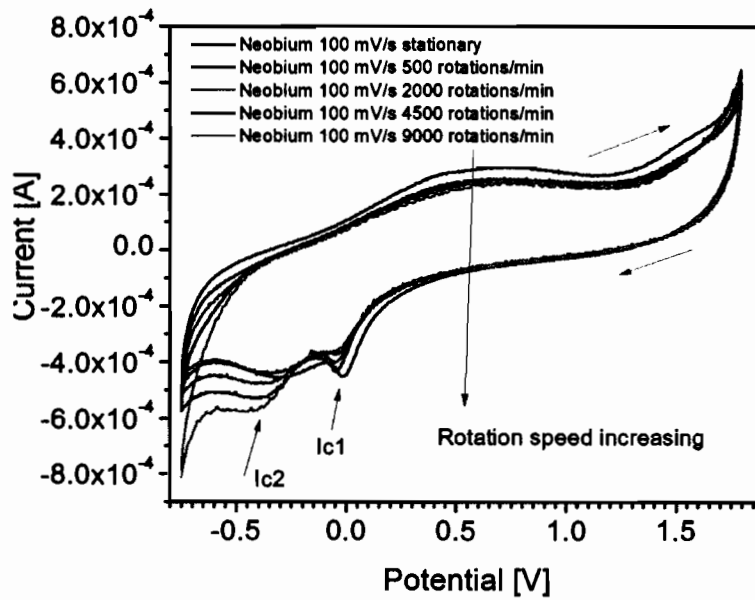


Figura 10. Efectul vitezei de rotatie a electrodului rotativ asupra evolutiei oprocesului de oxidare si reducere

Handwritten signatures and initials.

