



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00366**

(22) Data de depozit: **24/05/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2019 BOPI nr. **5/2019**

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE,
STR.UZINEI NR.4, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO

(72) Inventatori:
• ION EBRASU DANIELA,
STRADA OSTROVENI, NR.50,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;

• SPINU ZAULET ADNANA,
STR. SOLD.GHIȚĂ SERBAN, NR.14, SC.2,
BL.8C, AP.13, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• CARCADEA ELENA, CALEA LUI TRAIAN
NR.60, BL.S31, SC.A, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• VARLAM MIHAI, STR. V.OLĂNESCU
NR. 14, BL.C10, SC.B, ET.1, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ DE MEMBRANE
PERFLUOROSULFONICE CU DEPUNERI DE OXID
DE GRAFENĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor membrane schimbătoare de protoni, utilizate în procese de electroliză. Procedeul, conform inventiei, constă în prepararea unei soluții de oxid de grafenă având o concentrație de 0,4...1,5% (masă/volum) din grafenă sub formă de nanopelete și alcool izopropilic, menținerea la sonicare timp de 90 min pentru omogenizare și depunerea uniformă a soluției rezultate pe suprafața unei membrane de tip politetrafluoretilenă sulfonată cu o grosime de 100 µm, prin pulverizare cu azot la

presiunea de 1 bar pe fiecare parte a membranei, rezultând o membrană compozit având o capacitate de reținere a apei la 25°C de 8,22% și la 80°C de 17,45%, o capacitate de schimb ionic de 0,93 mmol/g și o conductivitate protonică maximă de 196 mS/cm la 100°C corespunzătoare unei încărcări de 10 mg oxid de grafenă pe fiecare parte a membranei polimerice.

Revendicări: 2

Figuri: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2018 00366
Data depozit 24 -05- 2018

42

Procedeu de sinteza de membrane perfluorosulfonice cu depuneri de oxid de grafena

Descriere

Modificările climatice din ultimii zeci de ani și încalzirea globală datorate creșterii emisiilor de gaze cu efect de sera și CO₂ obținute în urma arderei de combustibili fosili, precum și diminuarea drastică a resurselor disponibile de combustibili, a făcut ca oamenii de știință să caute cu prioritate noi soluții pentru dezvoltarea unei noi structuri energetice mai "curate" și mai prietenoase cu mediul înconjurător [1-4]. 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 eliminate complet carbonul din acest lanț este vitală pentru evitarea principalelor probleme cu care se confruntă economia mondială [5].

Tranzitia 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 nevoie 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 neconcordanță cu cerințele rețelei de putere. Mai mult, hidrogenul regenerabil, dată fiind relevanța sa pentru implementarea conceptului „power-to-gas” prin posibilitatea de injectie în rețeaua de gaze naturale, se impune ca element de bază în strategia de integrare a celor două infrastructuri energetice de electricitate și căldură.



La ora actuala, hidrogenul poate fi produs prin doua tipuri de electroliza:

1. Cu electrolit solid cu membrana schimbatoare de protoni (**PEM**) si membrana schimbatoare de anioni (OH^-);
2. Cu electrolit lichid, de cele mai multe ori acesta fiind hidroxidul de potasiu (KOH).

Intr-o celula de electroliza apa este introdusa in mediul de reactie si dissociata in hidrogen si oxigen sub actiune unui curent electric. Hidrogenul si oxigenul astfel rezultati sunt apoi supusi unui mecanism de transport ionic care duce la acumularea si transportul lor in curenti separati de gaze.

Tehnologia electrolizoarelor cu membrana schimbatoare de protoni (PEM) a fost introdusa pentru prima data in anul 1973 si ele au fost utilizate cu precadere pentru productia de oxigen. Randamentul sau de functionare depinde in principal de cele trei componente principale: ansamblul membrana-electrod (MEA) si placile bipolare. Modul de functionare al MEA este foarte important in care se doreste sa se lucreze la densitati de curent mari si tensiuni mici.

O membrană polimeră schimbătoare de protoni are dublu rol, și anume: de transport a ionului pozitiv de hidrogen (protonul) (H^+) de la anod la catod și de separare a gazelor reactante. Prin definiție, membrana polimeră schimbătoare de protoni este un izolator electric. Transportul ionic prin membrană se efectuează prin intermediul grupărilor sulfonice acide, SO_3H , care pot să elibereze cu ușurință hidrogenul conținut, sub forma ioni cu sarcina pozitivă (H^+). Protonul (H^+) obținut în urma reacției este liber să se miște, în timp ce ionul sulfonat (SO_3^-) rămâne fixat în lanțul polimer. Datorită faptului că sarcina mobilă este identică și cu semn schimbat cu cea a electronului, se poate spune că membrana se comportă ca un conductor de electricitate și se numește conductor protonic.

Cea mai utilizată membrană polimeră schimbătoare de ioni este cea pe bază de politetrafluoretolenă sulfonată și este fabricată de firma E.I. DuPont de Nemours sub denumirea de Nafion [6,7]. Principalele proprietăți ale Nafion-ului sunt: conductivitate protonică ridicată în condiții de hidratare maximă $\sigma \approx 100 \text{ mS/cm}$ și stabilitate chimică și electrochimică ridicată până la aproximativ 100°C . Nafion-ul prezintă și dezavantaje, cele



mai importante fiind degradarea la temperaturi ce depășesc 100 °C, toleranță scazută la CO și costuri de producție ridicate.

Pentru a imbunatati conductivitatea protonica a membranelor perfluorosulfonate, dar și pentru a crește rezistența mecanică influențată în mod negativ de gonflarea membranei în prezența apei, au fost utilizate diferite metode:

- Introducerea în structura membranei de diferiți de oxizi metalici (SiO_2 , TiO_2), polifenilen oxid sulfonat și poliacrilonitril sulfonat cu inserții de nano-oxizi [8-13]
- Functionalizarea membranei utilizând diferite structuri carbonice de tipul fulerene, nanotuburi de carbon și grafene și oxizi de grafene [14-18]
- Dezvoltare o serie de alte noi tipuri de membrane, pe bază de polistiren sulfonat, polifenilen oxid sulfonat (PPO), polisulfone sulfonate (PSF), polietereteracetone (PEEK) și compuși lor derivați cum polietereteracetone cu grupă Cardo sulfonate (SPEEK-WC), polibenziimidazol (PBI), poliimide (PI), polifenilensulfide (PPS), poliacrilonitril [19-27].

La ora actuală, un deosebit interes se acordă la nivel internațional proceselor de transport de ion și/sau molecule prin graphene deoarece forțele de respingere dintre grafena și permeat sunt mici și pot fi modificate prin diferite procedee fizico-chimice în astă fel încât să devină selectiv fata de anumite tipuri de ioni (protoni, deuteroni, etc.) și molecule [28].

În prezentul brevet este descris un procedeu inovativ de sinteza de membrane perfluorosulfonice cu depuneri de oxid de grafena (OG) în vederea creșterii conductivitatii protonice și a stabilității mecanice și chimice necesare într-un proces de electroliza cu membrana schimbătoare de protoni PEM.

Membranele florurate schimbătoare de protoni și modificate cu grafene prezентate în acest brevet au fost obținute utilizând un procedeu de depunere uniformă a soluției cu conținut de OG pe suprafața membranei polimere de tip Nafion cu grosime 100 μm de la Fumatech. Pulberea de OG sub formă de nanoplate a fost achiziționată de la Alfa Aesar și are o porozitate (500 m^2/g) și conductivitate electrică ridicată. În acest sens, s-au folosit diferite concentrații de OG astă după cum este prezentat în tabelul 1.

Pentru obținerea soluției de oxid de grafena s-a utilizat grafena sub formă de nanoplate, soluție de Nafion 5% și alcool izopropilic, toate de Alfa Aesar. S-au preparat



patru solutii cu volum 1 ml si continut diferit de OG dupa cum sunt prezentate in tabelul de mai jos (Tabelul 1). Toate cele patru solutii au fost tinute la sonicare timp de 90 de minute pentru omogenizare, obtinandu-se astfel niste probe omogene si cu un grad de dispersie a grafenei foarte ridicat. Fiecare solutie a fost depusa prin pulverizare cu azot la presiune de 1 bar. Dupa ce solutia a fost depusa pe o fata a membranei, a fost lasata sa se usuce si apoi a fost acoperita si cealalta fata. Suprafata pe care s-a depus grafena a fost de $3,3 \times 3,3 \text{ cm}^2$.

Tabelul 1. Raportul dintre componentele utilizate la obtinerea de solutii

Proba	Incarcarea cu OG (mg)	Concentratia de grafena pe fiecare parte a membranei (masa/vol %)	Suport
G1	4	0.4	<i>Nafion Fumatech 100 μm</i>
G2	8	0.8	<i>Nafion Fumatech 100 μm</i>
G3	10	1	<i>Nafion Fumatech 100 μm</i>
G4	15	1.5	<i>Nafion Fumatech 100 μm</i>

Studii spectroscopice (FT-IR) cu reflexie total atenuata (ATR)

Spectrele de absorbție în infraroșu cu transformată Fourier (ATR-FTIR) ale probelor realizate și prezentate în brevet au fost achiziționate cu un spectrofotomeru Perkin Elmer Instruments Spectrum One în domeniul $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, cu o rezoluție de 4 cm^{-1} . În Figura 1 sunt prezentate prin comparație spectrele probei membranare G1 în comparație cu membrana de Nafion și cu oxidul de grafena. Din Figura 1 se observă prezenta picului de la 1705 cm^{-1} care este datorat vibratiei de întindere a grupării C=O caracteristice oxidului de grafena [28]. Din figura 2, se observă că toate cele patru membrane G1-G4 prezintă trei picuri asociate cu vibratia de întindere C-O la 1050 cm^{-1} , vibratiei de întindere a grupării C=O și vibrăției O-H datorate interacției dintre C-OH. Ca o concluzie a analizei spectroscopice, trebuie subliniat faptul că toate valorile de transmisie asociate celor patru membrane composite scad, ceea ce poate fi explicat ca fiind datorat interacției electrostatice puternice dintre grupările oxidice de pe suprafata oxidului de grafena cu grupările de hidrogen ale membranei de Nafion.



Determinarea capacitatii de retentie a apei (CRA) si a capacitatii de schimb ionic (IEC)

Măsurările de determinare a capacitații de retenție a apei (CRA) ale probelor G1÷G4 s-au realizat comparativ cu o membrana comercială de Nafion, la temperaturile de 25 °C și 80 °C. În prima fază, membranele au fost cântărite în stare uscată folosind o balanță analitică Mettler Toledo și apoi puse în apă deionizată la 25° C timp de 24 de ore. Din Tabelul 2, se observă că pe măsură ce cantitatea de grafena crește, membranele composite absorb mai multă apă comparative cu membrana de Nafion, cu excepția probei G4.

Tabelul 2. Valorile capacitații de retenție a apei (CRA) la 25 și 80 °C și a capacitații de schimb ionic (IEC) a membranelor compozite cu cea de tip politetrafluoretilena sulfonat Nafion Fumatech

Proba	Capacitatea de retentie a apei (%)		Capacitatea de schimb ionic (mmol g⁻¹)
	25°C	80°C	
Nafion Fumatech	4,21	6,17	0,62
G1	5,03	8,35	0,69
G2	5,33	10,94	0,75
G3	8,22	17,45	0,93
G4	6,41	14,01	0,82

Acelasi comportament si in cazul masuratorilor de capacitate de schimb ionic (IEC). Din Tabelul 2 se observă că valorile IEC ale probelor G1÷G4 situate în domeniul 0,69 – 0,82 mmol g⁻¹, sunt relativ mari comparativ cu cele ale Nafionului. Acest fapt se datoreaza cresterii interactiei dintre grupurile de apă absorbită de grupurile -SO₃H și oxidul de grafena ceea ce duce la creșterea continutului de apă din membranele composite. Cu toate acestea, cand continutul de OG crește peste o anumita limită, transportul protonilor prin membrana scade ceea ce duce la scaderea capacitatii de retentie a apei si implicit a IEC.

Oana
Sandu
Elvora



Determinarea conductivității protonice prin spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)

Conductivitatea protonică este cel mai important parametru folosit pentru caracterizarea membranelor polimere folosite la celulele de electroliza cu membrana schimbătoare de protini. Membranele polimere schimbătoare de protini cel mai mult folosite la ora actuală sunt cele pe bază de Nafion. Acest tip de membrană are o conductivitate protonică de aproximativ 100 mS/cm, această valoare depinzând de tipul de Nafion utilizat și de metoda de măsură folosită.

În această lucrare s-a folosit tehnica celor patru electrozi, adică măsurarea conductivității protonice prin planul membranei utilizând o celula de masură a conductivitatii de tip Wanatech Membrane Conductivity Cell (MCC), și umiditate 100%. Metoda presupune trecerea curentului prin cei doi electrozi exteriori și măsurarea tensiunii între electrozii interiori. Membranele G1-G4 au fost testate comparative cu membrana de Nafion comercială în intervalul de temperaturi 25 - 100 °C. Din curbele Nyquist a fost determinată rezistența (Ohm) la frecvența cea mai mare, valoarea acesteia fiind apoi introdusă în ecuația 1.

$$\sigma = \frac{L}{R \times W \times t} \quad (1)$$

unde σ = conductivitatea (S/cm), R = partea reală a valorii de impedanță (Ohm), L = distanța fixă dintre cei doi electrozi interiori de platina, W = latimea probei (1,5 cm), și t este grosimea membranei în cm. Membranele au fost tinate timp de 24 de ore în apă pentru hidratare pentru a putea asigura transportul protonilor prin membrana. Măsurările de impedanță electrochimică EIS au fost realizate în domeniul de frecvențe 1 MHz - 0.1Hz utilizând un potențiostat/galvanostat 2273 de la Princeton Applied Research.

Valorile conductivității protonice pentru membranele compozite de tip Nafion/OG sunt prezentate în Tabelul 3, comparativ cu membrana de Nafion comercială.

*Dr.
Silviu
Elciu*



Tabelul 3. Valorile conductivității protonice a membranelor compozite cu cea de tip politetrafluoretilena sulfonat Nafion Fumatech

Proba	Conductivitatea protonica σ ($mS \cdot cm^{-1}$)				
	T=25 °C	T=40 °C	T=60 °C	T=80 °C	T=100 °C
Nafion Fumatech	71	80	84	101	120
G1	78	89	102	110	125
G2	95	101	115	125	132
G3	112	129	144	161	196
G4	107	117	135	150	167

Din Tabelul 3 se observa ca valoarea conductivitatii protonice creste odata cu cantitatea de oxid de grafena si atinge o valoare maxima de $196 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ la 100°C , corespunzatoare unei incarcari de 10 mg OG pe fiecare fata a membranei de Nafion. Cresterea valorii conductivitatii protonice se datoreaza prezentei oxidului de grafena care s-a dovedit astfel a fi benefic pentru imbunatatirea parametrilor de functionare a membrane de Nafion. Cu toate acestea, se observa in cazul probei G4, conductivitatea protonica scade datorita excesului de oxid de grafena care impiedica transportul de protoni prin membrana de Nafion [29]. Aceste rezultate sunt in consens cu valorile de retentie a apei si de capacitate de schimb ionic.

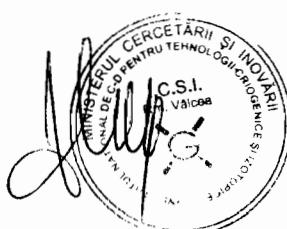
Dr.
Sandu
Elvirel



Bibliografie

- [1] Dufresne JL, Friedlingstein P, Berthelot M, Bopp L, Ciais P, Fairhead L, et al., "On the magnitude of positive feedback between future climate change and the carbon cycle", *Geophys. Res. Lett.* 29, 43-1-4, 2002.
- [2] Siegenthaler U, Stocker TF, Monnin E, Luthi D, Schwander J, Stauffer B, et al., "Stable carbon cycle-climate relationship during the late Pleistocene", *Science* (Washington D C), 310, 1313-7, 2005.
- [3] Harris DC. Charles David, "Keeling and the Story of Atmospheric CO₂ Measurements", *Anal. Chem.*, 82, 7865-70, 2010.
- [4] Dufresne JL, Friedlingstein P, Berthelot M, Bopp L, Ciais P, Fairhead L, et al., "On the magnitude of positive feedback between future climate change and the carbon cycle", *Geophys.*
- [5] Directiva 2009/28/UE privind promovarea utilizării surselor regenerabile de energie (RES).
- [6] 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) 13737-13783.
- [7] L. Trotochaud, S.W. Boettcher, Precise oxygen evolution catalysts: Status and opportunities, *Scripta Mater.*, 74 (2014) 25-32.
- [8] D. Stoenescu, V. Stanciu, I. Ștefănescu, I. Saroș, L. Pătularu, A. Morozan, S. Vulpe, Preliminary results regarding proton conducting polymers development as electrolyte for fuel cells, 12th Conference "Progress in Cryogenics and Isotopes Separation", 25-27 Octombrie 2006, Călimănești-Căciulata.
- [9] D. Ebrașu, G. Dorcioman, E. Axente, I.N. Mihăilescu, L. Pătularu, D. Schitea, M. Varlam, I. Ștefănescu, L.M. Constantinescu, Composite Nafion/TiO₂ Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Progress of Cryogenics and Isotopes Separation* volumul 1 issue 1/2012, 59-68.
- [10] D. Ebrasu, G. Dorcioman, E.I. Axente, I.N. Mihăilescu, M. Varlam, I. Ștefănescu, Composite membranes synthesized by pulsed laser ablation for proton exchange membrane fuel cells, *Progress of Cryogenics and Isotopes Separation* volumul 14 issue 2/2011, 43-47.

*S. Saroș
Ebrașu*



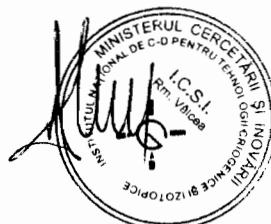
- [11] G. Dorcioman, D. Ebraşu, I. Enculescu, N. Şerban, E. Axente, F. Sima, C. Ristoscu, I.N. Mihăilescu, Metal oxide nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 7776–7780.
- [12] D. Ebrasu, I. Petreanu, M. Varlam, D. Schitea, I. Stefanescu, A. Vaseashta, On the Synthesis and Characterization of Silica-Doped/Sulfonated Poly-(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) Composite Membranes for Fuel Cells, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, doi: 10.1115/1.4026931.
- [13] I. Petreanu, D. Ebraşu, C. Sisu, M. Varlam, Thermal analysis of sulfonated polymers tested as polymer electrolyte membrane for PEM Fuel Cells, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, DOI10.1007/s10973-012-2442-z.
- [14] G. Rambabu, N. Nagaraju, S.D. Bhat, Functionalized fullerene embedded in Nafion matrix: A modified composite membrane electrolyte for direct methanol fuel cells, *Chemical Engineering Journal* (2016), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.032>
- [15] Cataldo Simari, Georgia Potsi, Alfonso Policicchio, Ida Perrotta, Isabella Nicotera, Clay-Carbon Nanotubes Hybrid Materials for Nanocomposite Membranes: Advantages of Branched Structure for Proton Transport Under Low Humidity Conditions in PEMFCs, *J. Phys. Chem. C*, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11871
- [16] Jung-Hwan Jung, Jin-Han Jeon, Vadahanambi Sridhar, Il-Kwon Oh, Electroactive graphene–Nafion actuators, *C A R B O N* 49 (2011) 1279–1289.
- [17] D.C. Lee, H.N. Yang, S.H. Park, W.J. Kim, Nafion/graphene oxide composite membranes for low humidifying polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Membrane Science* 452 (2014) 20–28.
- [18] Shingjiang JessieLue, Yu-LiPai, Chao-MingShih, Ming-ChungWu, Sun-MouLai, Novel bilayer well-aligned Nafion/graphene oxide composite membranes prepared using spincoating method for direct liquid fuel cells, *Journal of Membrane Science* 493 (2015) 212–223.
- [19] K. D. Kreuer. *J. Membr. Sci.*, 185 (2001) 29-39.
- [20] J. Wei, C. Stone, A.E. Steck, Ballard Power Systems, Inc., June 6, 1995; U.S. Patent 5,422,411.

*Dorcioman
Silvia
Elena*



- [21] A. E. Steck, Proceedings of the first international symposium of new materials for fuel cell systems; l'Ecole Polytechnique de Montreal: Montreal, 1995.
- [22] D. Ebraşu, I. Stamatin, A. Vaseashta, Proton Conducting Polymers as electrolyte for Fuel Cells, Nano: Brief Reports and Reviews, Vol. 3, No. 4 (2008) 1–6.
- [23] A. Basile, A. Iulianelli, Alternative Sulfonated Polymers to Nafion for PEM Fuel Cells, Fuel Cell Research Trends, L.O. Vasquez, Ed., 2007, 135-160.
- [24] D. Stoenescu, V. Stanciu, I. Ștefănescu, I. Saroș, A. Morozan, S. Vulpe, M. Urse, N. Apetroaei, Evaluation of Proton Conductive Polymers as Electrolyte for H₂/Air Fuel Cells, Progress of Cryogenics and Isotopes Separation, volumul 17-18, (2006) 64-70.
- [25] Daniela Ebrasu, Irina Petreanu, Mihai Varlam, Dorin Schitea, Ioan Stefanescu, Ashok Vaseashta, J. Fuel Cell Sci. Technol, 11(4) (2014) 041005-041005-6, doi: 10.1115/1.4026931.
- [26] I. Petreanu, D. Ebraşu, C. Sisu, M. Varlam, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, DOI10.1007/s10973-012-2442-z.
- [27] A. Iulianelli, C. Clarizia, A. Gugliuzza, D. Ebraşu, A. Bevilacqua, F. Trotta, A. Basile, International journal for Hydrogen Energy, 35(2010) 8936-8942
- [28] Abhilash Paneri, Yunseon Heo, Gregory Ehlert, Anton Cottrill, Henry Sodano, Peter Pintauro, Saeed Moghaddam, Proton selective ionic graphene-based membrane for high concentration direct methanol fuel cells, Journal of Membrane Science, 467 (2014) 217–225.
- [29] Aleksandrova, E.; Hiesgen, R.; Friedrich, K. A.; Roduner, E. Electrochemical Atomic Force Microscopy Study of Proton Conductivity in a Nafion Membrane. Phys. Chem. Chem. Phys. 2007, 9, 2735-2743.

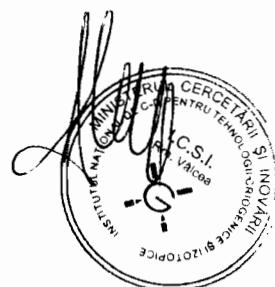
O
Stefanescu
Erasu



REVENDICARI

1. Procedeu de sinteza de membrane perfluorosulfonice cu depuneri de oxid de grafena **caracterizat prin aceea ca** pot fi utilizate drept electrolit solid pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice la temperaturi mai mari de 80 °C.
2. Metoda de sinteza de membrane perfluorosulfonice cu depuneri de oxid de grafena **caracterizata prin aceea ca** membranele compozite Nafion/oxid de grafena prezinta grad ridicat de hidratare, capacitate de schimb ionic si conductivitate protonica imbunatatite (196 mS/cm), comparativ cu membrana comerciala de Nafion, necesare obtinerii de membrane schimbatoare de protoni realizate conform revendicarii 1.

OK
Sandu
Elamel



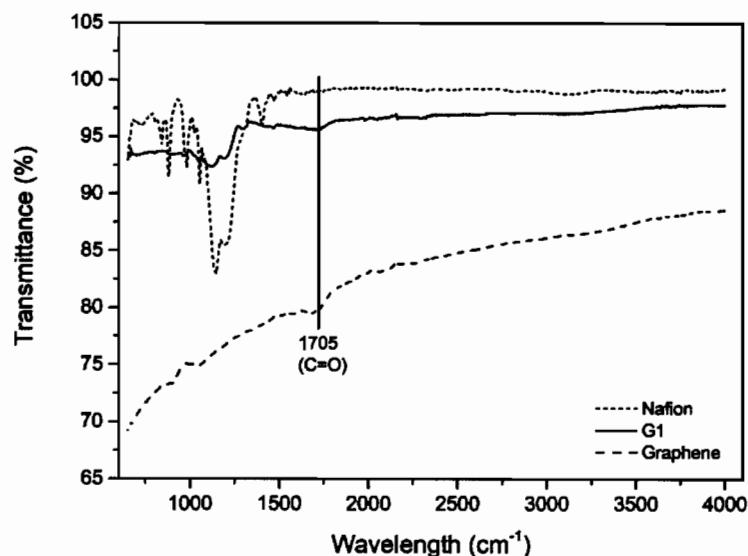
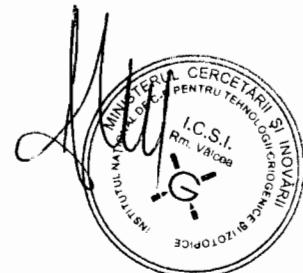


Figura 1. Spectrele ATR-FTIR ale probei membranare G1 în comparație cu membrana de Nafion și cu oxidul de grafena

Dr.
Sandu
Eduard



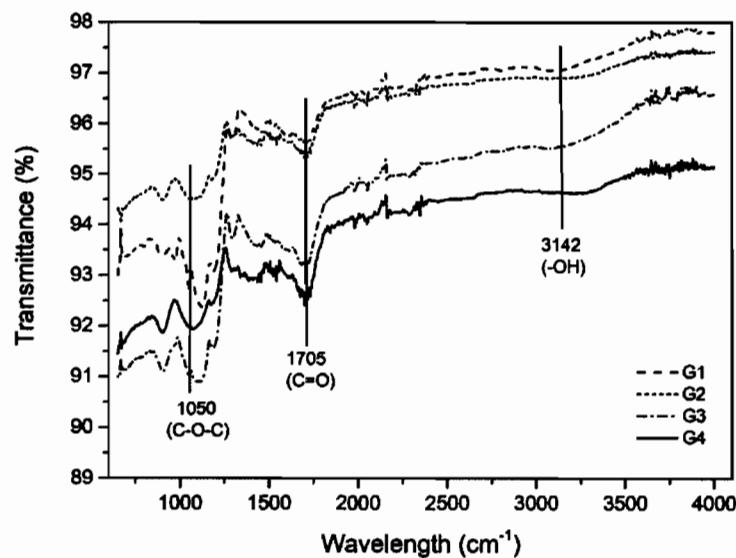


Figura 2. Spectrele ATR-FTIR ale membranelor compozite de tipul Nafion/oxid de grafena G1+G4

Oana
Sandu
Elvirel

