



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/04/2020** BOPI nr. **4/2020**

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE,
STR.UZINEI NR.4, O.P.RÂURENI C.P.7,
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, ET.4, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**

• **VARLAM MIHAI,
STR. VASILE OLĂNESCU NR. 14, BL.C10,
SC.B, ET.1, AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**JAEWOO LEE, HEE-RO CHAE, YOUNG
JUNE WON, KIBAEK LEE, GHUNG-HAK
LEE, HONG H. LEE, IN-CHUL KIM,
JONG-MIN LEE, "GRAPHENE OXIDE
NANOPLATELETS COMPOSITE
MEMBRANE WITH HYDROPHILIC AND
ANTIFOULING PROPERTIES FOR
WASTEWATER TREATMENT",
JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE,
VOL. 448, PP. 223-230, 2013;
US 2016/0036081; CN 106784950**

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



1 Modificările climatice din ultimii zeci de ani și încălzirea globală datorate creșterii
emisiilor de gaze cu efect de seră și CO₂ obținute în urma arderii de combustibili fosili,
3 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
5 "curate" și mai prietenoase cu mediul înconjurător [Dufresne J.L., Friedlingstein P.,
Berthelot M., Bopp L., Ciais P., Fairhead L., et al., "*On the magnitude of positive
7 feedback between future climate change and the carbon cycle*", *Geophys. Res. Lett.*
29, 43-1-4, 2002; Siegenthaler U., Stocker T.F., Monnin E., Luthi D., Schwander J.,
9 Stauffer B., et al., "*Stable carbon cycle-climate relationship during the late
Pleistocene*", *Science (Washington D C)*, 310, 1313-7, 2005; Harris D.C., Charles David,
11 "*Keeling and the Story of Atmospheric CO₂ Measurements*", *Anal. Chem.*, 82, 7865-70,
2010 și Dufresne J.L., Friedlingstein P., Berthelot M., Bopp L., Ciais P., Fairhead L., et
13 al., "*On the magnitude of positive feedback between future climate change and the
carbon cycle*", *Geophys*]. Pe lângă efortul continuu de identificare de noi surse de energie
15 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
17 cu care se confruntă economia mondială [Directiva 2009/28/UE privind promovarea
utilizării surselor regenerabile de energie (RES)].

19 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
21 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
23 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
25 domeniu.

27 Dezvoltarea științifică a tehnologiilor bazate pe hidrogen din ultimii ani a fost
impulsionată atât 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,
29 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
31 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 implemen-
33 tarea 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
35 de electricitate și căldură.

La ora actuală, hidrogenul poate fi produs prin două tipuri de electroliză:

37 1. Cu electrolit solid cu membrană schimbătoare de protoni (PEM) și membrană
schimbătoare de anioni (OH⁻);

39 2. Cu electrolit lichid, de cele mai multe ori acesta fiind hidroxidul de potasiu (KOH).

41 Într-o celulă de electroliză, apa este introdusă în mediul de reacție și disociată în
hidrogen și oxigen sub acțiune unui curent electric. Hidrogenul și oxigenul astfel rezultați sunt
43 apoi supuși unui mecanism de transport ionic care duce la acumularea și transportul lor în
curenți separați de gaze.

45 Tehnologia electrolizoarelor cu membrana schimbătoare de protoni (PEM) a fost
introdusă pentru prima dată în anul 1973 și aceasta a fost utilizată cu precădere pentru
47 producerea de oxigen. Randamentul său de funcționare depinde în principal de cele trei
componente principale: ansamblul membrană-electrod (MEA) și plăcile bipolare. Modul de
49 funcționare al MEA este unul foarte important, în care se dorește să se lucreze la densități
de curent mari și tensiuni mici.

RO 133322 B1

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 formă de ioni cu sarcina pozitivă (H^+). Protonul (H^+) obținut în urma reacției este liber să se miște, în timp ce ionul sulfonat (SO_3^{2-}) 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 politetrafluoretilenă sulfonată și este fabricată de firma E.I. DuPont de Nemours sub denumirea de Nafion® [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; L. Trotochaud, S.W. Boettcher, "Precise oxygen evolution catalysts: Status and opportunities", *Scripta Mater*, 74 (2014) 25-32]. Principalele proprietăți ale Nafion-ului sunt: conductivitate protonică ridicată în condiții de hidratare maximă $\sigma \approx 100 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ și stabilitate chimică și electrochimică până la aproximativ 100°C . Nafion-ul prezintă și dezavantaje, cele mai importante fiind degradarea la temperaturi ce depășesc 100°C , toleranță scăzută la CO și costuri de producție ridicate.

Pentru a îmbunătăți conductivitatea protonică 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 [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; 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; D. Ebrașu, 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; G. Dorcioman, D. Ebrașu, I. Enculescu, N. Șerban, 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; D. Ebrașu, I. Petreanu, M. Varlam, D. Schitea, I. Ștefănescu, 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 și I. Petreanu, D. Ebrașu, C. Sișu, M. Varlam, "Thermal analysis of sulfonated polymers tested as polymer electrolyte membrane for PEM Fuel Cells", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, DOI 10.1007/s10973-012-2442-z];

1 - funcționizarea membranei utilizând diferite structuri carbonice de tipul fullerene,
nanotuburi de carbon și grafene și oxizi de grafene [G. Rambabu, N. Nagaraju, S.D. Bhat,
3 **“Functionalized fullerene embedded in Nafion matrix: A modified composite
membrane electrolyte for direct methanol fuel cells”**, Chemical Engineering Journal
5 (2016), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.032>; Cataldo Simari, Georgia Potsi,
Alfonso Policicchio, Ida Perrotta, Isabella Nicotera, Clay-Carbon Nanotubes Hybrid
7 Materials for Nanocomposite Membranes: Advantages of Branched Structure for
Proton Transport Under Low Humidity Conditions in PEMFCs, J. Phys. Chem. C, DOI:
9 10.1021/acs.jpcc.5b11871; Jung-Hwan Jung, Jin-Han Jeon, Vadahanambi Sridhar,
Il-Kwon Oh, Electro-active graphene-Nafion actuators, CARBON49(2 01 1)1279-128 9;
11 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
13 Membrane Science 452 (2014) 20-28; Shingjiang JessieLue, Yu-LiPai, Chao-MingShih,
Ming-ChungWu, Sun-MouLai, **“Novel bilayer well-aligned Nafion/graphene oxide
15 composite membranes prepared using spincoating method for direct liquid fuel cells”**,
Journal of Membrane Science 493 (2015) 212-223].

17 - dezvoltarea unei serii de alte noi tipuri de membrane, pe bază de polistiren sulfonat,
polifenilen oxid sulfonat (PPO), polisulfone sulfonate (PSF), polieteretercetone (PEEK) și
19 compușii lor derivați, cum ar fi polieteretercetone cu grupare Cardo sulfonate (SPEEK-WC),
polibenzimidazol (PBI), poliimide (PI), polifenilensulfide (PPS), poliacrilonitril [K. D. Kreuer.
21 J. Membr. Sci., 185 (2001) 29-39; J.Wei, C.Stone, A.E.Steck, Ballard Power Systems,
Inc., June 6,1995; US5422411; A. E. Steck, **“Proceedings of the first internațional
23 symposium of new materials for fuel cell systems”**, l'Ecole Polytechnique de Montreal:
Montreal, 1995; D. Ebrașu, I. Stamatina, A. Vaseashta, **“Proton Conducting Polymers
as electrolyte for Fuel Cells”**, Nano: Brief Reports and Reviews, Vol. 3, No. 4 (2008)
25 1-6; A. Basile, A. Iulianelli, **“Alternative Sulfonated Polymers to Nafion for PEM Fuel
Cells”**, Fuel Cell Research Trends, L.O. Vasquez, Ed., 2007, 135-160; D. Stoenescu,
V. Stanciu, I. Ștefănescu, I. Saroș, A. Morozan, S. Vulpe, M. Urse, N. Apetroaei,
29 **“Evaluation of Proton Conductive Polymers as Electrolyte for hb/Air Fuel Cells”**,
Progress of Cryogenics and Isotopes Separation, Vol. 17-18, (2006), 64-70;
31 Daniela Ebrașu, Irina Petreanu, Mihai Varlam, Dorin Schitea, Ioan Stefanescu,
Ashok Vaseashta, J. Fuel Cell Sci. Technol, 11(4) (2014) 041005-041005-6, doi:
33 10.1115/1.4026931; I. Petreanu, D. Ebrașu, C. Sișu, M. Varlam, Journal of Thermal
Analysis and Calorimetry, DOI10.1007/s10973-012-2442-z; A. Iulianelli, C. Clarizia,
35 A. Gugliuzza, D. Ebrașu, A. Bevilacqua, F. Trotta, A. Basile, International Journal for
Hydrogen Energy, 35(2010), 8936-8942].

37 La ora actuală, se caută soluții la rezolvarea problemelor pe care le au membranele
de tip Nafion, și anume cele referitoare la stabilitatea mecanică la presiune înaltă,
39 conductivitatea protonică la temperaturi mai mari de 100°C și transportul nedorit al
moleculilor de hidrogen și oxigen prin membrană. De asemenea, un deosebit interes se
41 acordă, la nivel internațional, proceselor de transport de ioni și/sau molecule prin grafene,
deoarece forțele de respingere dintre grafenă și permeat sunt mici și pot fi modificate prin
43 diferite procedee fizico-chimice în așa fel încât să devină selectiv față de anumite tipuri de
ioni (protoni, deuteroni etc.) și molecule [Abhilash Paneri, Yunseon Heo, Gregory Ehler,
45 Anton Cottrill, Henry Sodano, Peter Pintauro, Saeed Moghaddam, **“Proton selective
ionic graphene-based membrane for high concentration direct methanol fuel cells”**,
47 Journal of MembraneScience, 467 (2014) 217-225].

RO 133322 B1

În acest sens, în prezentul brevet este descris un procedeu inovativ de sinteză de membrane perfluorosulfonice cu depuneri de oxid de grafenă (OG) în vederea creșterii conductivității protonice și a stabilității mecanice și chimice necesare într-un proces de electroliză cu membrană schimbătoare de protoni PEM.

Pentru realizarea prezentei invenții, am utilizat o membrană de tip Nafion de la firma Fumatech, care are denumirea comercială Fumatech® F-14100, grosime de 100 μm și conductivitate protonică calculată de 101 mS · cm⁻¹ la 80°C. Această membrană a fost apoi modificată utilizând un procedeu simplu de depunere uniformă a unei soluții cu conținut de OG pe fiecare față a membranei polimere. Pulberea de OG sub formă de nanopelete a fost achiziționată de la Alfa Aesar și are o porozitate de 500 m²/g. În acest sens, s-au folosit diferite concentrații de OG, așa cum este prezentat în tabelul 1.

Procedeul de obținere a membranelor compozite este următorul:

- pentru obținerea soluțiilor s-a utilizat oxid de grafenă sub formă de nanopelete, soluție de Nafion® cu conținut de apă 5% și alcool izopropilic 99+%, toate de la Alfa Aesar. S-au preparat soluții cu volum 1 ml și conținut diferit de OG, după cum sunt prezentate în tabelul 1;

- toate soluțiile au fost ținute la omogenizare într-o baie de sonicare la frecvența de 80 kHz, timp de 90 min. S-au obținut astfel patru tipuri de probe omogene și cu un grad de dispersie a grafenei foarte ridicat;

- fiecare soluție a fost depusă prin pulverizare cu un pistol de tip Spray AB-180 Professional în atmosferă de azot la presiune de 1 bar. Pe fiecare față a membranei Fumatech® F-14100 a fost depus 1 ml de soluție cu concentrația de oxid de grafenă de 0,4; 0,8; 1 și 1,5% masă/vol (tabelul 1), fiecare probă fiind apoi lăsată să se usuce timp de 60 min la 50°C în atmosferă controlată de azot. Pentru acoperirea celeilalte fețe a fiecărei membrane compozite, s-a folosit aceeași cantitate de 1 ml corespunzătoare fiecărei concentrații de OG și uscată apoi în aceleași condiții. Suprafața pe care s-a depus OG a fost de 3,3 x 3,3 cm².

Tabelul 1

Raportul dintre componentele utilizate la obținerea de soluții

Proba	Încărcarea cu OG (mg)	Concentrația de oxid de grafenă pe fiecare parte a membranei (masa/vol %)	Suport
G1	4	0,4	Fumatech® F-14100
G2	8	0,8	
G3	10	1	
G4	15	1,5	

Studii spectroscopice (FT-IR) cu reflexie total atenuată (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...4000 cm⁻¹, cu o rezoluție de 4 cm⁻¹. În fig. 1, sunt prezentate, prin comparație, spectrele probei membranare G1 în comparație cu membrana Fumatech® F-14100 și cu oxidul de grafenă. Din fig. 1 se observă prezența picului de la 1705 cm⁻¹, care este datorat vibrației de întindere a grupării C=O caracteristice oxidului

RO 133322 B1

1 de grafenă [Abhilash Paneri, Yunseon Heo, Gregory Ehlert, Anton Cottrill, Henry
2 Sodano, Peter Pintauro, Saeed Moghaddam, “*Proton selective ionic graphene-based*
3 *membrane for high concentration direct methanol fuel cells*”, *Journal*
4 *of Membrane Science*, **467 (2014) 217-225**]. Din fig. 2, se observă că toate cele patru
5 membrane G1-KB4 prezintă trei picuri asociate vibrației de întindere C-O la 1050 cm^{-1} ,
6 vibrației de întindere a grupării C=O și vibrației O-H datorate interacției dintre C-OH. Ca o
7 concluzie a analizei spectroscopice, trebuie subliniat faptul că toate valorile de transmisie
8 asociate celor patru membrane compozite scad, ceea ce poate fi explicat ca fiind datorat
9 interacției electrostatice puternice dintre grupările oxidice de pe suprafața oxidului de grafenă
10 cu grupările de hidrogen ale membranei Fumatech® F-14100.

11 *Determinarea capacității de retenție a apei (CRA) și a capacității de schimb ionic*
12 *(IEC)*

13 Măsurătorile de determinare a capacității de retenție a apei (CRA) ale probelor
14 G1-KB4 s-au realizat comparativ cu membrana comercială Fumatech® F-14100, la
15 temperaturile de 25 și 80°C. În prima fază, membranele au fost cântărite în stare uscată,
16 folosind o balanță analitică Mettler Toledo, și apoi puse în apă deionizată la 25°C timp de
17 24 h. Din tabelul 2, se observă că, pe măsură ce cantitatea de grafenă crește, membranele
18 compozite absorb mai multă apă comparativ cu membrana Fumatech® F-14100, cu excepția
19 probei G4.

21 *Tabelul 2*

22 *Valorile capacității de retenție a apei (CRA) la 25 și 80 °C și a capacității de schimb ionic*
23 *(IEC) a membranelor compozite cu cea de tip politetrafluoretilena sulfonat Fumatech®*
24 *F-14100*

Proba	Capacitatea de retenție a apei (%)		Capacitatea de schimb ionic (mmol g ⁻¹)
	25°C	80°C	
Fumatech® F-14100	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

35 Același comportament și în cazul măsurătorilor de capacitate de schimb ionic (IEC).
36 Din tabelul 2 se observă că valorile IEC ale probelor G1...G4, situate în domeniul
37 0,69...0,82 mmol g⁻¹, sunt relativ mari comparativ cu cele ale membrane Fumatech® F-14100.
38 Acest fapt se datorează creșterii interacției dintre grupările de apă absorbită de grupările -
39 SO₃H și oxidul de grafenă, ceea ce duce la creșterea conținutului de apă din membranele
40 compozite. Cu toate acestea, când conținutul de OG crește peste o anumită limită,
41 transportul protonilor prin membrană scade, ceea ce duce la scăderea capacității de retenție
42 a apei și, implicit, a IEC.

43 *Determinarea conductivității protonice prin spectroscopie de impedanță*
44 *electrochimică (EIS)*

45 Conductivitatea protonică este cel mai important parametru folosit pentru
46 caracterizarea membranelor polimere folosite la celulele de electroliză cu membrana
47 schimbătoare de protoni.

RO 133322 B1

În această lucrare s-a folosit tehnica celor patru electrozi, adică măsurarea conductivității protonice prin planul membrane, utilizând o celulă de măsură a conductivității de tip Wamtech Membrane Conductivity Cell (MCC), și umiditate 100%. Metoda a presupus trecerea curentului prin cei doi electrozi exteriori și măsurarea tensiunii între electrozii interiori. Membranele G1...G4 au fost testate comparativ cu membrana Fumatech® F-14100 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 interior de platină, W = lățimea probei (1,5 cm), și t = grosimea membranei în cm. Membranele au fost ținute timp de 24 h în apă pentru hidratare, pentru a putea asigura transportul protonilor prin membrană. Măsurătorile de impedanță electrochimică EIS au fost realizate în domeniul de frecvențe 1 MHz...0,1 Hz, utilizând un potențostat/galvanostat 2273 de la Princeton Applied Research.

Valorile conductivității protonice pentru membranele compozite de tip Fumatech® F-14100/OG sunt prezentate în tabelul 3, comparativ cu membrana Fumatech® F-14100 comercială.

Tabelul 3

Valorile conductivității protonice a membranelor compozite cu cea de tip politetrafluoretilena sulfonat Fumatech® F-14100

Proba	Conductivitatea protonică a(mS-cnr1)				
	T = 25°C	T = 40°C	T = 60°C	T = 80°C	T = 100°C
Fumatech® F-14100	71	80	84	84	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 observă că valoarea conductivității protonice crește odată cu cantitatea de oxid de grafenă și atinge o valoare maximă de 196 mS · cm⁻¹ la 100°C, corespunzătoare unei încărcări de 10 mg OG pe fiecare față a membranei Fumatech® F-14100. Creșterea valorii conductivității protonice se datorează prezenței oxidului de grafenă, care s-a dovedit astfel a fi benefic pentru îmbunătățirea parametrilor de funcționare a membranei Fumatech® F-14100. Cu toate acestea, se observă că, în cazul probei G4, conductivitatea protonică scade datorită excesului de oxid de grafenă care împiedică transportul de protoni prin membrană [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]. Aceste rezultate sunt în consens cu valorile de retenție a apei și de capacitate de schimb ionic.

Rezultatele prezentei invenții constând în sinteza de membrane compozite cu grad de hidratare, capacitate de schimb ionic și conductivitate protonică îmbunătățită sunt utilizate, la ora actuală, în cadrul ICSI Rm. Vâlcea la realizarea de sisteme electrochimice de producere a energiei electrice utilizând electroliza PEM.

RO 133322 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de sinteză de membrane perfluorosulfonice, **caracterizat prin aceea că** se depune, prin pulverizare în atmosferă de azot, la o presiune de 1 bar, pe fiecare față a membranei comerciale de tip nafion, oxid de grafenă dizolvat într-un solvent pe bază de 5% apă și alcool izopropilic cu o concentrație cuprinsă între 0,4 și 1,5% în greutate raportată la volumul de soluție, membranele astfel obținute fiind utilizate drept electrolit solid pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice la temperaturi mai mari de 80°C.

5

7

9

11

2. Procedeu de sinteză de membrane perfluorosulfonice conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** membranele compozite nafion/oxid de grafenă prezintă un grad ridicat de hidratare, de 8,35 până la 17,45% la 80°C, o capacitate de schimb ionic de 0,69 până la 0,93 mmol/g și o conductivitate protonică îmbunătățită de 196 mS/cm.

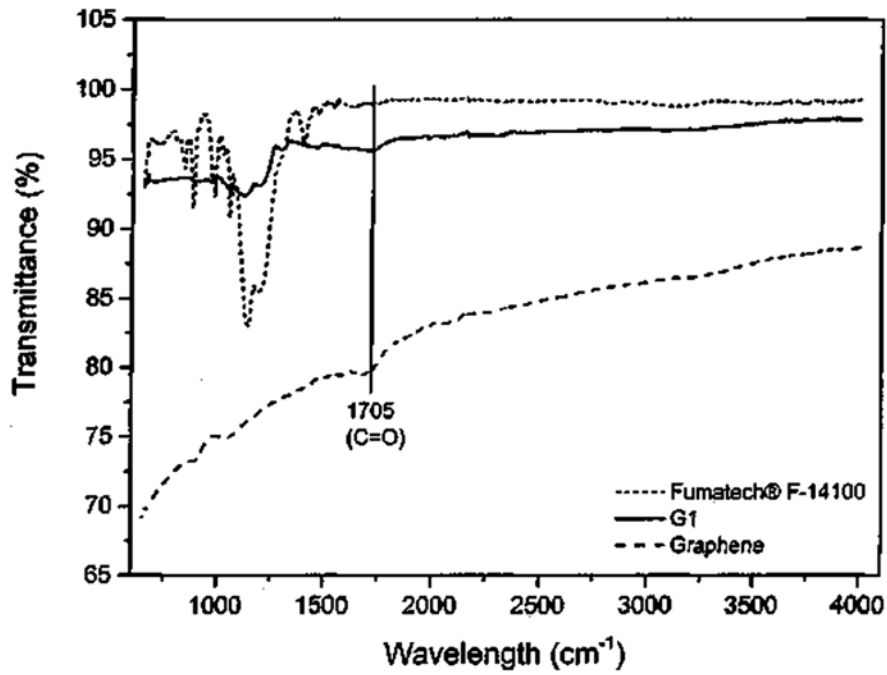


Fig. 1

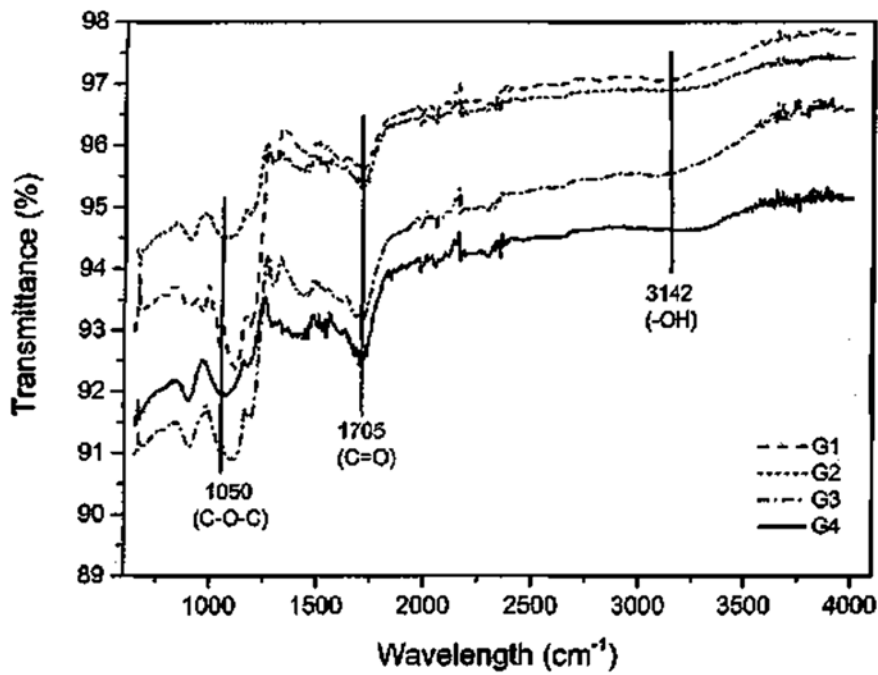


Fig. 2

