



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00569**

(22) Data de depozit: **11/09/2020**

(41) Data publicării cererii:  
**26/02/2021** BOPI nr. **2/2021**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE  
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR.UZINEI  
NR.4, OP RĂURENI, CP.7,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(72) Inventatori:  
• **MARINOIU TEODORA ADRIANA,  
STR.TUDOR VLADIMIRESCU NR.93, BL.K,  
SC.A, ET.2, AP.5, BĂILE GOVORA, VL, RO;**

• **RĂCEANU MIRCEA, STR.ALEEA MUZICII,  
NR.3-4, BL.RO, SC.3, ET.1, AP.8,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**  
• **BORȚA ELENA-SIMONA, SAT BULETA,  
COMUNA MIHĂIEȘTI, VL, RO;**  
• **SCHITEA DORIN MARIUS, STR.  
LIBERTĂȚII NR. 1A, RÂMNICU-VÂLCEA,  
VL, 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**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A STRATULUI DE DIFUZIE  
A GAZELOR PE BAZĂ DE FIBRE DE CARBON PENTRU PILE  
DE COMBUSTIBIL**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a stratului de difuzie a gazelor pe bază de fibre de carbon, acesta având rolul de a facilita transportul reactanților gazoși în diverse dispozitive electrochimice de tipul pililor de combustibil și electroizoarelor. Procedeu conform invenției are următoarele etape: obținerea fibrelor polimerice subțiri prin electrofilarea poliacrionitrilului urmate de carbonizarea acestora cu o variație liniară a temperaturii, amestecarea fibrelor carbonice obținute cu materiale carbonice de tipul grafitului sau grafenei și cu politetrafluoroetilenă, iar în final pulberile carbonice sunt omogenizate și comprimate sub formă de straturi carbonice de difuzie a gazelor, straturile de difuzie alcătuite din fibre de carbon, grafit și politetrafluoroetilenă

având o structură mezoporoasă, rezistivitate electrică cuprinsă între  $1,7...3,9 \times 10^{-3}$  Ohmi m și caracteristici de material superhidrofob, cu unghiul de contact cuprins între  $139,7^\circ$  și  $159,7^\circ$  iar straturile de difuzie alcătuite din fibre de carbon, grafit și politetrafluoroetilenă prezintă deasemenea o structură mezoporoasă, o rezistivitate electrică cuprinsă între  $6,7 \times 10^{-2}$  și  $2,1 \times 10^{-3}$  Ohmi m și caracteristici de material hidrofob cu unghiul de contact cuprins între  $118,6...129,5^\circ$ .

Revendicări: 3  
Figuri: 4



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. <u>a 2020 0569</u> Data depozit <u>...1.1.2020..</u>	18
---	----

## Documentația tehnică

### Procedeu de obținere a stratului de difuzie a gazelor, pe bază de fibre de carbon, pentru pile de combustibil

#### Descrierea invenției

Invenția se referă la un procedeu de obținere a stratului de difuzie a gazelor, compozit pe bază de fibre de carbon, cu rolul de a facilita transportul reactanților gazoși în diverse dispozitive electrochimice de tipul pilelor de combustibil și electrolizoarelor.

Procedeu, conform invenției, utilizează fibrele de carbon obținute prin carbonizarea fibrelor polimerice filate, cu adaosuri de materiale carbonice, în scopul obținerii unor straturi de difuzie cu proprietăți îmbunătățite, în termeni de hidrofobicitate, rezistivitate electrică și porozitate.

Pilele de combustibil generează electricitate prin reacția electrochimică între hidrogen și oxigen. Hidrogenul alimentat la anod (electrod de oxidare) este separat în protoni și electroni. Protonii sunt transferați către catod (electrod de reducere) printr-o membrană electrolitică polimerică, iar electronii sunt transferați către catod printr-un circuit extern. La catod, protonii și electronii reacționează cu oxigenul din aer și se generează electricitate și căldură și, în același timp, se produce apă ca produs secundar al reacției.

Apa generată în timpul reacției electrochimice are rolul de a menține umiditatea ansamblului membrana-electrod. Cu toate acestea, atunci când este prezentă o cantitate excesivă de apă (de obicei la o densitate mare de curent) și nu este eliminată corespunzător, apare fenomenul de inundare, iar apa ramasă împiedică alimentarea eficientă a reactanților gazoși, având ca efect pierderea de putere a pilei de combustibil.

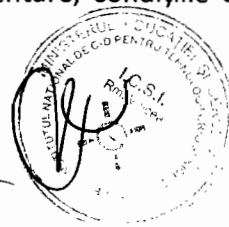
În general, pentru o aplicație cum ar fi industria auto, pentru ca un vehicul să utilizeze o pilă de combustibil cu membrană electrolitică polimerică (PEMFC), aceasta ar trebui să poată funcționa în mod stabil pe un domeniu larg de densitate de curent și să ofere o putere de cel puțin câțiva zeci de kW în diferite condiții de operare ale vehiculului [1].

Durabilitatea sau timpul de viață al PEMFC este influențată atât de factori externi cât și de factori interni. Factorii externi includ condițiile de operare (umidificarea, temperatura, tensiunea pilei s.a.), prezența contaminanților în fluxurile de alimentare, condițiile de mediu

H

Oct

NSL



M/S

(pornire la rece sau sub temperatura de îngheț), modurile diferite de operare (porniri/opriri, potențial ciclic). Factorii interni sunt materialele din care sunt constituite componentele pilei, precum și modalitățile de asamblare a acestora și interacțiunile care se stabilesc între componente în timpul funcționării. Durabilitatea pilei de combustibil depinde de durabilitatea fiecărei componente a acesteia, cea mai importantă fiind ansamblul membrană electrod (MEA), care la rândul său, are 3 componente: membrana polimerică, iar de o parte și de alta a acesteia sunt straturile catalitice și straturile de difuzie a gazelor.

Comercializarea pilelor de combustibil a fost însoțită recent de progrese remarcabile privind dezvoltarea producției în masă a stratului de difuzie a gazelor (GDL), deoarece reprezintă o componentă centrală a pilei.

Stratul de difuzie a gazului este un material poros conductor electric situat între straturile de catalizator și plăcile bipolare ale PEMFC. Funcția sa principală este de a furniza căi pentru (i) transferul reactanților gazoși dinspre plăcile bipolare spre straturile de catalizator și (ii) transferul apei produse, de la straturile de catalizator la plăcile bipolare, (iii) transferul electronilor produși în reacția electrochimică. GDL ajută, de asemenea, la îndepărtarea căldurii și oferă suport mecanic membranei.

Este necesară optimizarea proiectării structurale a stratului de difuzie a gazelor pentru aplicațiile cu pile de combustibil, astfel încât stratul de difuzie să ofere performanțe adecvate în funcție de domeniile de aplicare și de condițiile operaționale. De aceea, este necesară optimizarea proiectării structurale a GDL pentru a oferi caracteristici excelente (în special, ar trebui să aibă rezistivitate electrică și un grad adecvat de hidrofobicitate) atunci când se montează câteva sute de pile singulare într-un stack (ansamblu) de pile de combustibil [2, 3].

În general, în fabricarea stratului de difuzie, este indicată pâsla din fibră de carbon sau hârtia din fibră de carbon, deoarece pâsla și hârtia au proprietăți excelente, cum ar fi proprietățile de compresie și proprietățile de manipulare, precum și facilitarea alimentării cu reactanți gazoși și eliminării produsului de reacție [4].

De obicei, un strat comercial de difuzie a gazului este alcătuit din două straturi, un strat macroporos (având o dimensiune a porilor între 1 și 300  $\mu\text{m}$ ) și un strat microporos MPL (având o dimensiune a porilor mai mică de 1  $\mu\text{m}$ ). Stratul microporos este format prin amestecarea

ct  
Bech  
N.S.  
C.S.I.  
V. Ionescu  
C.S.I.  
V. Ionescu  
V. Ionescu

pulberii de carbon, cum ar fi negru de fum, cu un agent hidrofob, cum ar fi politetrafluoroetilena (PTFE). Aceasta suspensie se depune peste substratul macroporos pe una sau ambele părți. Stratul aplicat este apoi uscat la 350 °C pentru a îndepărta solventul și a sinteriza particulele de PTFE [5]. Substratul macroporos format din fibre de carbon și un agent hidrofob precum PTFE este alcătuit din fibre de carbon sub forma de pânză, fibre de carbon sub forma pâslă ori din fibre de carbon sub formă de hârtie. Acest procedeu de realizare a GDL-ului are ca rezultat o configurație de produs cu o aderență limitată a straturilor componente la interfața dintre acestea.

În general, pentru fabricarea stratului de difuzie a gazelor pentru aplicații cu pile de combustibil, este preferată hârtia carbonică, datorită proprietăților de compresibilitate, eliminare a apei, alimentare cu reactanți gazoși, a ușurinței de manipulare, a gradului de rigiditate, a rezistenței electrice.

În mod convențional, stratul de difuzie a gazului este produs prin aranjarea fibrelor de carbon prin procedee specifice și introducerea unor materiale de armare metalică pentru a crește rigiditatea stratului de difuzie. Această operație este necesară pentru a împiedica pătrunderea parțială a GDL în canalele prin care circula gazele, canale gravate în plăcile bipolare. Deși este asigurată astfel flexibilitatea necesară pentru laminare, cu toate acestea, metoda prezintă o serie de inconveniente legate de modificarea proprietăților GDL la introducerea diferitelor materiale de armare metalică [6].

Pe de altă parte, în condițiile specifice de operare din pila de combustibil, nivelul apei influențează atât proprietățile membranei polimerice, cât și transportul reactanților și cinetica reacției electrodului. Prin urmare, managementul apei este un factor decisiv în atingerea performanțelor ridicate. De aceea, este necesar un echilibru adecvat între cerințele de hidratare (umidificarea gazelor reactante, umidificarea membranei) și respingerea excesului de apă din sistem. Pe baza caracteristicilor GDL, managementul apei poate fi optimizat și îmbunătățit. Într-o pilă de combustibil tipică, există două surse principale de apă lichidă. Prima reprezintă apa produsă de reacția de reducere a oxigenului la catod. A doua sursă de apă lichidă este condensul care provine din alimentarea cu gaz umezit pe măsură ce se consumă reactanții, iar presiunea vaporilor depășește presiunea de saturație.



Dezavantajele metodelor clasice de fabricare a stratului GDL sunt de obicei legate de condițiile dificile de lucru, multiplele activități de operare, echipamentele sofisticate, de utilizarea unor agenți de ranforsare foarte toxici și instabili termic, de gradul ridicat de dificultate privind controlul uniformității materialului compozit, toate aceste dezavantaje făcând ca procedeele menționate să fie puțin atractive pentru a fi transpuse la scară industrială de producție. Uzual, procesul de fabricare a GDL conventional necesită un tratament termic la temperaturi foarte ridicate și numeroase etape complicate, ceea ce crește costul, prin urmare, este necesară dezvoltarea de noi straturi GDL pentru a reduce costul, dar și pentru a spori eficiența și performanțele în diverse aplicații.

Spre deosebire de traditionalul strat GDL cu două substraturi (macroporos și microporos), prin această invenție este propus un GDL format dintr-un singur strat (GDL monostrat), preparat printr-o metodă simplă și mai puțin costisitoare.

Prezenta invenție se referă la un strat de difuzie a gazelor pentru pilele de combustibil, strat care are rolul de a favoriza eliminarea apei produse în reacția electrochimică, precum și rolul de a transfera electroni datorită conductivității excelente a materialului preparat.

Această invenție se bazează pe un concept relativ modern conform căruia, un material neșesut confecționat din fibre carbonice poate fi mai permeabil la trecerea unui gaz, în comparație cu pâsla sau hârtia de carbon și poate permite alimentarea mai uniformă a gazelor. Efectele așteptate sunt diminuarea fragilității mecanice atunci când țesătura este prelucrată, datorită elasticității mai mari în direcția grosimii, decât în cazul hârtiei, iar retenția și drenarea apei pot fi mai ușor controlate.

Proprietățile fibrelor de carbon sunt studiate intens în ultimul deceniu, datorită cererii de materiale cât mai rezistente și cât mai ușoare. În ceea ce privește raportul rezistență/greutate, fibra de carbon reprezintă materialul cel mai potrivit ce poate fi produs actual la scară industrială. Pentru obținerea fibrei de carbon, se folosesc o varietate mare de materiale, cunoscute sub denumirea de precursori polimerici. Polimerii sunt filiați în fire subțiri prin diverse tehnici, iar ulterior sunt convertite în fibre de carbon în 4 etape: stabilizare (oxidare), carbonizare, grafitizare și tratament hidrofob al suprafeței. Astăzi, materialul precursor predominant în fabricarea fibrelor de carbon este poliacrilonitrilul (PAN). Fibra de carbon astfel

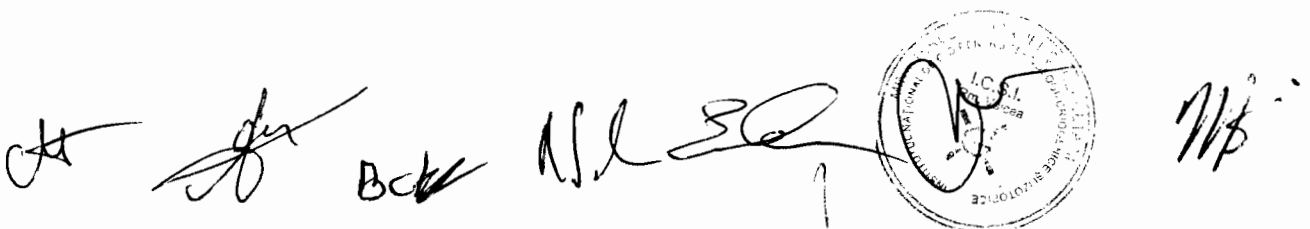


obținută are un diametru de 5 - 10  $\mu\text{m}$ . În plus, datorită conductivității electrice ridicate, a rezistivității electrice scăzute și rezistenței mecanice bune la coroziune conferite de gradul de grafitizare (pana la 100%), precum și datorită suprafeței specifice, în această invenție au fost luate în considerare ca materiale pentru fabricarea GDL, *fibrele de carbon* produse prin procesele de electrofilare a fibrelor polimerice de PAN, carbonizare și grafitizare.

Fibrele neșesute obținute prin electrofilarea soluțiilor polimerice sunt extrem de flexibile, au suprafețe specifice și porozități mari și au aspect de panze. Fibrele se obțin atunci când o picătură dintr-o soluție de polimer viscoelastică este dirijată în câmp electrostatic de înaltă tensiune. Pe măsură ce această picătură se deplasează în aer, solventul se evaporă, lăsând în urmă o fibră încarcată electric, care poate fi dirijată pe un colector cu polaritate opusă.

S-a demonstrat că rezistența la coroziune a carbonului, pentru aplicația în PEMFC este strâns legată de structura grafitică pe care o prezintă. O stabilitate mai ridicată a fost atribuită unei prezențe mai reduse de defecte de suprafață. Rezistența la coroziune a structurilor carbonice depinde de diferiți parametri ca suprafața specifică, morfologia sau porozitatea. Hidrofobicitatea suprafeței carbonului este considerată un factor semnificativ de îmbunătățire a rezistenței la coroziune.

Invenția propune o tehnică inovativă de producere a stratului GDL, utilizând avantajele oferite de nanofibrele de carbon produse prin tehnica electrofilării (în special asupra porozității), prin procesul de carbonizare-grafitizare (în special asupra rezistenței la coroziune) și prin utilizarea unor adaosuri suplimentare de materiale carbonice (în special asupra creșterii hidrofobității). Astfel, este propus un procedeu de obținere GDL printr-un procedeu discontinuu în câteva etape: (a) obținerea fibrelor polimerice din precursor poliacrilonitril (PAN) prin electrofilare; (b) precarbonizarea fibrelor polimerice la 700 C; (c) carbonizarea și grafitizarea fibrelor la temperaturi peste 1400 C; (d) amestecarea cu materiale carbonice (de tipul grafit și grafenă) și cu politetrafluoroetilenă (PTFE). Cantitatea de polimer hidrofob inclus în stratul de difuzie a gazelor influențează în mod indirect conținutul de apă din pila de combustibil în timpul funcționării. GDL-ul obținut constă într-un amestec compozit între fibre de carbon și grafit/grafenă, impregnate cu PTFE. Stratul de difuzie astfel obținut are rolul de a



asigura transportul gazelor de la canalele de curgere ale placii bipolare către stratul de catalizator, de a îndepărta apa produsă, de a transporta electronii între stratul de catalizator și placa bipolară, precum și de a îndepărta căldura de reacție.

Realizarea unor structuri poroase prin adaugarea unor nanostructuri unidimensionale de tipul grafenelor poate conduce la formarea unui strat echibrat și uniform, cu structură și comportare bifazică, care permite un transfer optim de masă și sarcină, facilitând accesul reactanților gazoși la situsurile catalitice, transportul electronilor către circuitul extern și transportul ionilor  $H^+$  către interfața membrană electrod.

Materialele compozite pe baza de fibre de carbon sunt materiale cu structură poroasă rigidă și permeabilă, cu rezistență mecanică, ce pot fi ușor prelucrate, fiind destinate în special ca strat de difuzie pentru diverse dispozitive electrochimice, dar și proceselor catalitice specifice ori proceselor fizice de adsorbție și filtrare.

Obținerea lor constă în producerea simplă a filamentelor de poliacrilonitril, urmată de precarbonizarea la 700 C și carbonizarea într-o singură etapă într-un cuptor tubular cu variație liniară a temperaturii (incalzire cu  $1-3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) în domeniul 700-1800  $^\circ\text{C}$  în mediu inert. Fibrele de carbon sunt apoi amestecate și omogenizate cu materiale carbonice și PTFE, apoi presate.

*Problema tehnică pe care o rezolvă invenția* constă în obținerea unui material compozit pe baza de fibre de carbon printr-un procedeu care nu necesită condiții dificile de operare și parametrii de lucru, conform schemei prezentată în Fig. 1.

Procedeul, conform invenției, prezintă o abordare originală: o cale eficientă de producere a stratului de difuzie a gazelor cu caracteristici adecvate utilizării în PEMFC (rezistivitate electrică scăzută, porozitate și hidrofobicitate ridicate).

Pentru obținerea straturilor de difuzie a gazelor prin procedeul conform invenției, se folosesc următoarele materii prime: polimer poliacrilonitril PAN (Aldrich, Mw 150 000), grafit (ACS Material, tipul EG-175-350), politetrafluoroetilena (Aldrich, 60 wt.% dispersie în apă), dimetilformamida DMF (Scharlau, reactiv), grafena C/O atomic ratio = 2.5 - 2.6 (suprafața specifică peste  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , Abalonix, Norvegia).

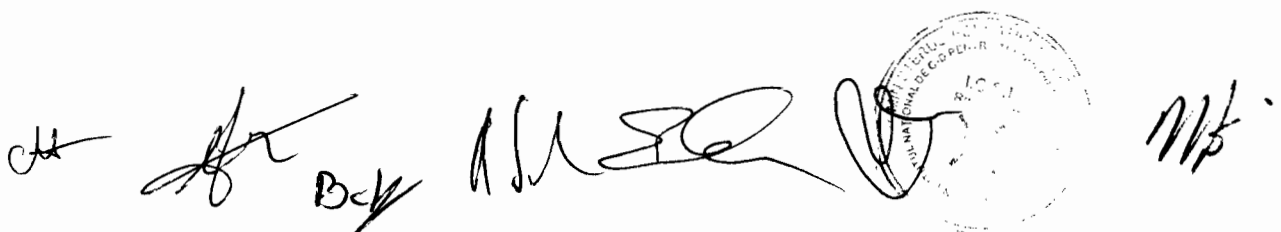
Se prezintă în continuare 2 exemple de realizare a invenției.

Handwritten signatures and a circular stamp are present at the bottom of the page. The stamp is circular and contains text, including "RO 134748 A0" and "INVENTIE". To the right of the stamp is a handwritten signature that appears to be "7/15".

Conform exemplului 1, stratul de difuzie se obține prin procedeul descris în cele ce urmează. O cantitate de polimer solid PAN a fost bine dispersată în solvent DMF, sub agitare ultrasonică timp de 15 minute și o ușoară încălzire. Soluția obținută a fost transferată în seringă atașată dispozitivului de electrofilare și directionată controlat cu viteză constantă, în câmp electric de înaltă tensiune, prin intermediul acului seringii (anod), către colector (catod). Datorită potențialului electric ridicat dintre cei doi electrozi, precum și geometriei specifice a picăturilor vâscoase de polimer lichid, la o valoare specifică a câmpului electric, pe colector s-au depus fire subțiri de polimer. Depunerea fibrelor polimerice descrie o traiectorie neregulată, ceea ce conferă aspect de material neșut. Parametrii de proces au fost: viteza de rotație (tambur) 0.63 mm/min; viteza liniară seringă 2.23 cm/min; debit 0.130 mL/min; tensiune câmp electric 18 kV (max 20 kV) la un curent de 100  $\mu$ A. Carbonizarea fibrelor polimerice filate s-a realizat într-un cuptor tubular cu variație liniară a temperaturii (cu 1-3  $^{\circ}$ C min<sup>-1</sup>, pentru a asigura obținerea unei porozități mari), inițial la 700  $^{\circ}$ C (precarbonizare), apoi în domeniul 700-1800  $^{\circ}$ C în mediu inert (azot). Produsul obținut (fibrelor de carbon) se poate marunți (prin mojarare sau macinare în moara cu bile), fiind potrivit pentru a fi utilizat drept material pentru fabricarea stratului GDL.

Fibrelor de carbon obținute au fost amestecate cu grafit și PTFE prin măcinare și ultrasonare (pana la omogenitate totală). Pentru a exclude efectul altor parametri și concentrarea pe proprietățile straturilor GDL fabricate (în termeni de rezistivitate electrică și hidrofobicitate) cauzate de utilizarea unor cantități diferite de grafit, toate GDL-urile au fost pregătite urmând aceeași procedură. Tabelul 1 prezintă 4 tipuri de GDL realizate după exemplul 1.

Ulterior, amestecul fibre carbonice – grafit – PTFE a fost așezat într-o matriță homemade și presat cu o presă hidraulică la 30 – 70 kgF cm<sup>-2</sup> la 120  $^{\circ}$ C, astfel încât să se obțină un film cu grosimea medie de 0.2 – 0.3 mm. Filmul a fost sinterizat la temperaturi diferite (la 210  $^{\circ}$ C și la 220  $^{\circ}$ C) și răcit la temperatura camerei pentru a obține un strat subțire de GDL. Materiile prime corespunzătoare straturilor GDL preparate și caracteristicile analizate sunt enumerate în Tabelul 1. Pentru comparație, un strat GDL comercial a fost achiziționat de la Spectra Carb™,

The bottom of the page contains several handwritten signatures in black ink. From left to right, there are approximately five distinct signatures. A circular official stamp is located in the lower right quadrant, partially overlapping one of the signatures. The stamp contains text in a circular arrangement, including 'ROMANIA' and 'INSTITUTUL NAȚIONAL DE RECHIZIȚII ȘI PROIECTARE', along with a date '15.01.2014' in the center.



USA, tipul 2050A-0550 (proprietăți măsurate au indicat rezistivitatea electrică de  $6.0 \times 10^{-3} \Omega \text{ m}$  și unghiul de contact de  $138.1-146.6^\circ$ )

Dispozitivul utilizat la obținerea stratului de difuzie prin comprimarea amestecurilor de pulberi este ilustrată în Fig. 2 și este compusă din: (1) Placa de bază realizată din oțel inoxidabil cu dimensiunile de 78 mm x 78 mm x 5 mm; (2) Rama de formare realizată din oțel inoxidabil cu dimensiunile de 78 mm x 78 mm x 3 mm cu un gol interior de 54 mm x 54 mm; (3) Placa superioară din oțel inoxidabil cu dimensiunile de 78 mm x 78 mm x 10 mm; (4) Pini de ghidare din oțel inoxidabil cu dimensiunile  $\varnothing 5 \text{ mm} \times 16$ . Rama de formare conține cei doi pini de ghidare și se assemblează cu placa de bază prin intermediul a patru șuruburi M5.

Procedeeul de realizare al stratului de difuzie a gazelor constă în următoarele etape:

- a) pregătirea cavității matriței formate din placa de bază (1) și rama de formare (2);
- b) curățarea suprafețelor ce vin în contact cu amestecul de pulberi;
- c) se introduce amestecul în matrița de formare;
- d) se presează manual amestecul de pulberi până când se realizează compactarea acestuia și umplerea completă a cavității matriței;
- e) se îndepărtează prin raclare surplusul de material, astfel încât acesta să fie în același plan cu suprafața superioară a ramei de formare (2);
- f) se așază placa superioară (3) în cei doi pini de ghidare (4) și se deplasează în jos până când fața inferioară a plăcii ajunge în contact cu stratul superior al amestecului de pulberi și se presează ușor;
- i) se introduce matrița în presa hidraulică și se efectuează încălzirea întregului ansamblu la temperatura stabilită cu menținerea valorii acesteia în palier, după care se realizează comprimarea pulberilor în vederea obținerii stratului de difuzie al gazelor la grosimea dorită;
- j) în funcție de amestecul de pulberi utilizat se realizează un tratament termic prin introducerea ansamblului în cuptor la temperatura indicată cu menținere timp de minim 15 minute;
- k) se îndepărtează ansamblul din cuptor și se răcește la temperatura ambiantă;
- l) se îndepărtează stratul de difuzie obținut după ce în prealabil s-a demontat placa superioară (3) și rama de formare (2).



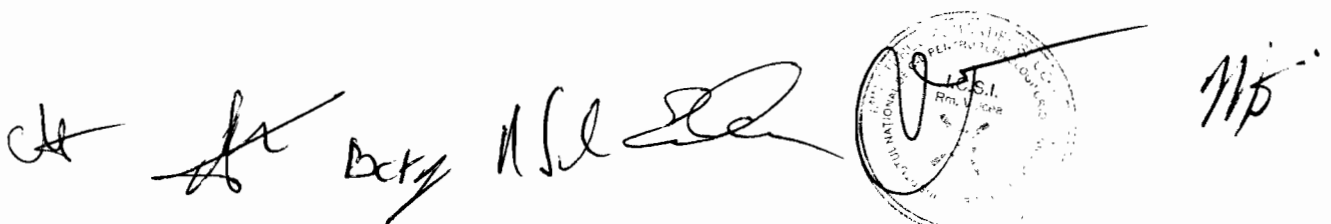
Conform exemplului 2, stratul de difuzie se obține prin procedeul descris conform exemplului 1, cu diferența că a fost înlocuit grafitul cu grafena. Pentru a exclude efectul altor parametri și concentrarea pe proprietățile straturilor GDL fabricate (în termeni de rezistivitate electrică și hidrofobicitate) cauzate de utilizarea unor cantități diferite de grafena, GDL-urile au fost pregătite urmând aceeași procedură. Tabelul 1 prezintă 2 tipuri de GDL realizare după exemplul 2.

Grafena fost utilizată ca umplutură suplimentară pentru a prepara straturi de difuzie monostrat. Datorită proprietăților intrinseci ale grafenei, s-a anticipat că se poate obține atât o rezistivitate electrică mai mică și proprietăți mecanice îmbunătățite, cât și o dimensiune medie a porilor mai mare, ce pot contribui la obținerea unor proprietăți prin care GDL monostrat poate concura cu cele ale unui GDL comercial cu două straturi pentru utilizarea în PEMFC.

Proprietățile straturilor GDL preparate prin exemplele descrise, au fost evaluate în termeni de: rezistivitate electrică (prin măsurarea rezistivității în plan), hidrofobicitate (prin măsurarea unghiului de contact) și porozitate. Rezistivitatea electrică GDL a fost măsurată în plan folosind metoda în 4 puncte folosind un dispozitiv format dintr-o sursă de curent constant și un nano-voltmetru de precizie ridicată. Determinarea unghiului de contact s-a efectuat cu un analizor de formă a picăturii, fără degresarea stratului GDL preparat. Analizele de porozitate, respectiv volumul porilor și raza porilor au fost efectuate utilizând echipamentul Autosorb IQ Quantachrome prin metoda Barret-Joyner-Halenda (BJH) și sunt prezentate în Figura 3 (cu referire la exemplul 1) și Figura 4 (cu referire la exemplul 2). Înainte de măsurătorile propriuzise, probele a fost degazate la 393 K, timp de 4 ore.

Avantajul tehnic pe care îl aduce această invenție constă în aceea că, pornind de la un material accesibil comercial – PAN, printr-un procedeu special conceput, ce implică procesele de electrofilare în fibre subțiri, carbonizare, amestecare cu materiale carbonice și comprimare, se pot obține straturi de difuzie a gazelor cu proprietăți structurale și electrice specifice utilizării în PEMFC.

Conform prezentei invenții, procedeul de obținere a stratului GDL este simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice, activitățile de operare, exploatare și control sunt ușor de executat, iar reactivii și materialele folosite sunt ușor accesibile și nepoluante.



The bottom of the page contains several handwritten signatures in black ink. To the right of the signatures is a circular official stamp. The stamp contains the text 'ROMANIA' at the top, 'ROMANIA' at the bottom, and 'ROMANIA' in the center. There is also a signature written over the stamp. To the far right, there is another handwritten mark that looks like '115'.

Se prezintă în continuare 2 exemple de straturi de difuzie preparate conform invenției, în legătură cu Fig.1 - Fig.4 ce reprezintă:

- Figura 1 prezintă schema de obținere a straturilor de difuzie a gazelor, conform invenției

- Figura 2 prezintă schema de ansamblu a elementelor componente ale matriței ce realizează obținerea straturilor de difuzie prin comprimarea pulberilor

- Figura 3 și Figura 4 prezintă distribuția mărimii porilor prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH), cu referire la stratul de difuzie din Tabelul 1, randul 2, fabricat conform exemplului 1 și respectiv, cu referire la stratul de difuzie din Tabelul 1, randul 6, fabricat conform exemplului 2.

Izotermele de adsorbție-desorbție au indicat o structură mezoporoasă ordonată pentru straturile de difuzie obținute conform exemplului 1 și respectiv exemplului 2. Analiza distribuției mărimii porilor a arătat că bucla de histerezis are ramuri aproape paralele de adsorbție și desorbție, acesta fiind un comportament de tipul H3 în clasificarea IUPAC. Curbele reprezentând distribuția porilor confirmă structura mezoporoasă ordonată a materialelor preparate, cu o distribuție îngustă a dimensiunii porilor.

Unghiurile de contact determinate corespund unui nivel scăzut de udabilitate a suprafeței (suprafață superhidrofobă în cazul stratului de difuzie preparat conform exemplului 1 și suprafață hidrofobă în cazul stratului de difuzie preparat conform exemplului 2).

Rezistivitățile electrice au fost calculate și sunt prezentate în Tabelul 1. S-a observat că toate rezistivitățile electrice ale straturilor GDL preparate utilizând grafit sau grafenă au fost mai mici decât cele comerciale. Acest lucru este atribuit, în principal, suplimentării transportului de electroni furnizate de grafit ori grafenă, care interconectează și acoperă particulele de carbon din fibrele provenite din PAN carbonizat. Cu toate acestea, pe măsură ce conținutul de grafit a crescut, rezistivitățile electrice nu au scăzut în continuare, ci au crescut foarte ușor, probabil din cauza unei ușoare aglomerări, provocând un contact interfacial mai slab cu electrozii. Acest lucru implică faptul că, în afară de rezistivitatea intrinsecă, rezistivitatea electrică a GDL a fost afectată și de gradul de contact interfacial.



Tabel 1. Proprietățile materialelor - straturi de difuzie a gazelor preparate conform invenției

Compoziție proba	Porozitate $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	Masurători rezistivitate electrica ( $\Omega \text{ m}$ )		Masurători unghi de contact ( $^\circ$ )	
		210°C	220°C	210°C	220°C
0.1g fibre carbon 0.8 g grafit PTFE	0.029	$3.6 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^{-3}$	124.5 -139.7	146.7 -151.2
<b>0.1g fibre carbon 0.7 g grafit PTFE</b>	<b>0.029</b>	<b><math>1.7 \times 10^{-3}</math></b>	<b><math>3.9 \times 10^{-3}</math></b>	<b>130.6 - 141.1</b>	<b>153.7 - 159.7</b>
0.1g fibre carbon 0.6 g grafit PTFE	0.028	$5.7 \times 10^{-3}$	$5.4 \times 10^{-3}$	133.3 - 143.0	134.6 - 139.7
0.1g fibre carbon 0.5 g grafit PTFE	0.021	$6.2 \times 10^{-3}$	$7.1 \times 10^{-3}$	135.9 -148.7	141.7 - 145.9
0.1g fibre carbon 0.7 g grafit 0.1 g grafena PTFE	0.036	$2.6 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	115.4 - 128.1	118.1 - 129.4
<b>0.1g fibre carbon 0.7 g grafit 0.05 g grafena PTFE</b>	<b>0.032</b>	<b><math>6.7 \times 10^{-3}</math></b>	<b><math>2.1 \times 10^{-3}</math></b>	<b>118.6 - 124.8</b>	<b>126 - 129.5</b>

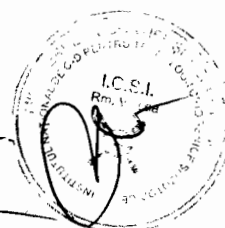
alt

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*



*[Handwritten signature]*

**BIBLIOGRAFIE**

[1] S. Park, J. Lee și B. N. Popov, J. Power Sources, 177(2), 2008, pp:457-463.

[2] L. Cindrella, A.M. Kannan, J.F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C.W. Lin, J. Wertz, J Power Sources, 194 (1), 2009, pp:146-160.

[3] Jiabin Ge, Andrew Higier, Hongtan Liu, J. Power Sources, 159 (2), 2006, pp:922-927.

[4] Vijay Radhakrishnan, Prathap Haridoss, Materials & Design, 32(2), 2011, pp: 861-868

[5] JPA\_2002-313359

[6] M. F. Mathias, J, Roth, M. K. Budinski, brevetul U.S. Nr. 7.455.928 B2.

*da* *Lee* *Popov* *Lin* *Wertz*  *Mathias*

**Revendicari:**

1. Un procedeu de preparare a unui material - strat de difuzie a gazelor **caracterizat prin aceea ca** este descrisă o metodologie de lucru, ce include conform invenției, următoarele etape: (i) fibre polimerice subțiri obținute prin electrofilarea poliacrilonitrilului sunt carbonizate cu variația liniară a temperaturii, (ii) fibrele carbonice obținute sunt amestecate cu materiale carbonice de tipul grafitului sau grafenei și politetrafluoroetilena, (iii) pulberile omogenizate sunt comprimate sub formă de straturi carbonice de difuzie a gazelor.

2. Strat de difuzie (GDL), alcătuit din fibre de carbon, *grafit* și politetrafluoroetilenă, **caracterizat prin aceea că**, prezintă structura mezoporoasă, rezistivitate electrică între  $1.7 \times 10^{-3}$  și  $3.9 \times 10^{-3} \Omega m$  și caracteristici de material superhidrofob, cu unghiul de contact între  $139.7$  și  $159.7^\circ$ , ceea ce conferă potențial de utilizare în pilele de combustibil.

3. Strat de difuzie (GDL), alcătuit din fibre de carbon, *grafenă* și politetrafluoroetilenă, **caracterizat prin aceea că**, prezintă structura mezoporoasă, rezistivitate electrică între  $6.7 \times 10^{-2}$  și  $2.1 \times 10^{-3} \Omega m$  și caracteristici de material hidrofob cu unghiul de contact între  $118.6$  și  $129.5^\circ$ , ceea ce conferă potențial de utilizare în pilele de combustibil.

60 fca Bcz ASD Jca  MB

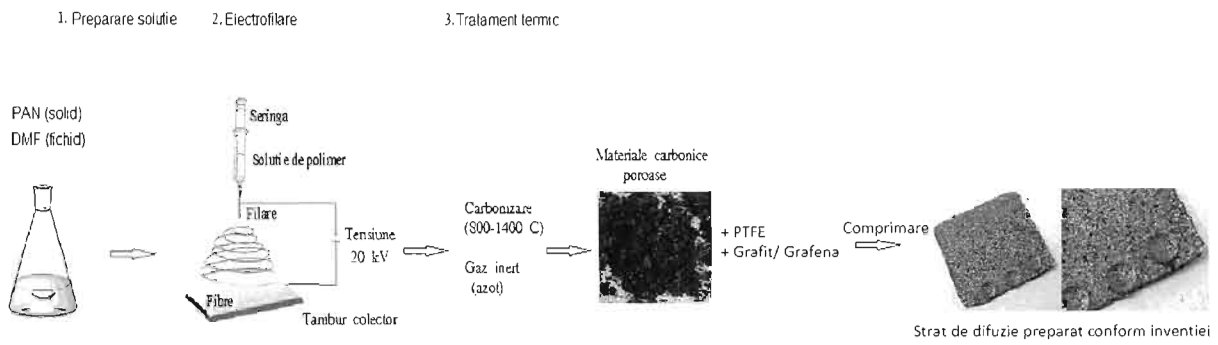


Figura 1. Procedeu de obținere strat de difuzie a gazelor (strat GDL), conform invenției

Act  
do  
Bdy  
ASU 22  
MB

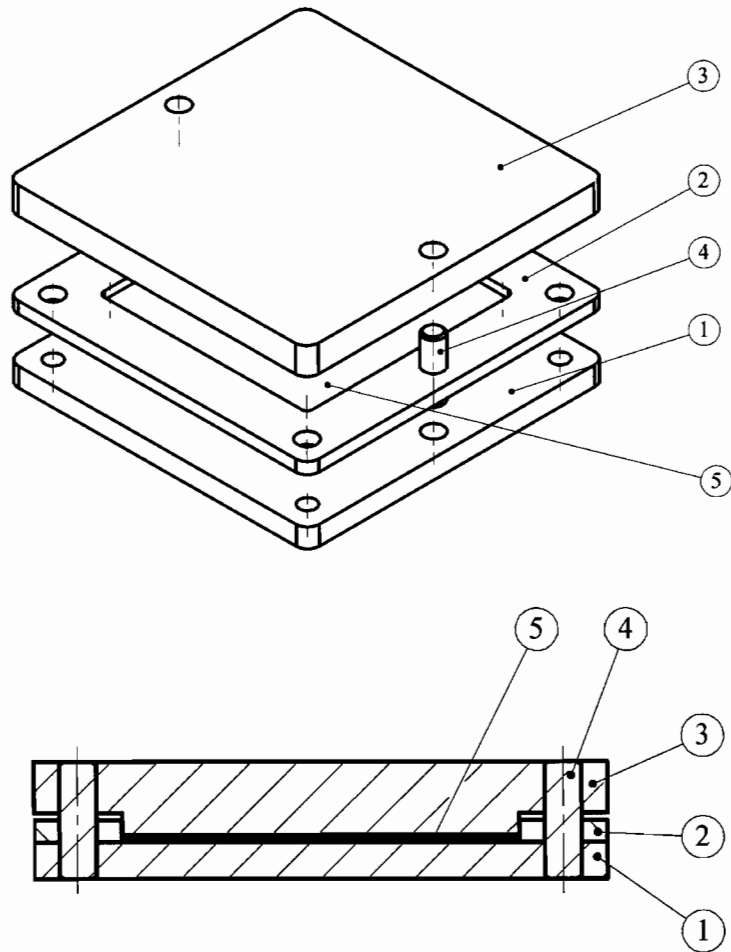


Figura 2. Vedere de ansamblu a elementelor componente ale matriței ce realizează obținerea stratului de difuzie prin comprimarea pulberilor (sus); Secțiune transversală a matriței (jos)

ck  
A  
Bog  
MSL  
MSL  
MSL



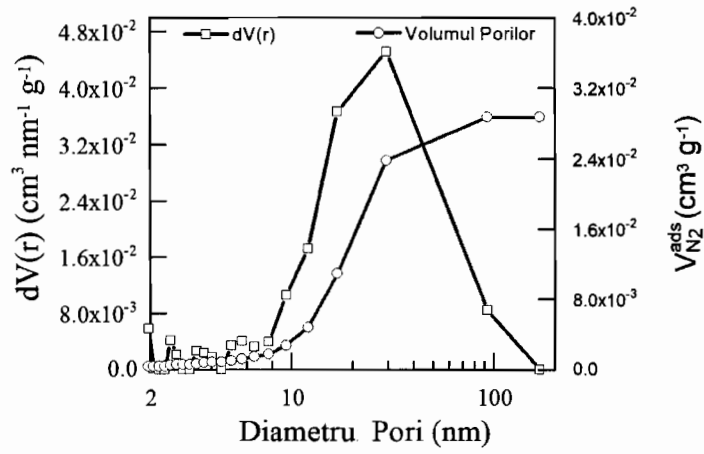


Figura 3. Distribuția mărimii porilor obținută prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH), cu referire la stratul de difuzie din Tabelul 1, randul 2, fabricat conform exemplului 1

de [signature] BQ KSH ECA [signature] [signature]

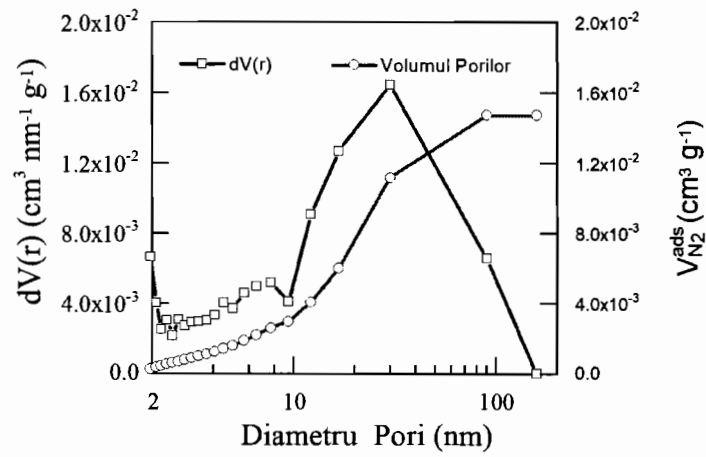
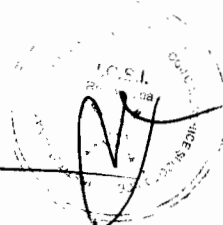


Figura 4. Distribuția mărimii porilor obținute prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH), cu referire la stratul de difuzie din Tabelul 1, randul 6, fabricat conform exemplului 6

cu

BCH

152 Eda



11/2