

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00853

(22) Data de depozit: 04/12/2019

(41) Data publicării cererii:  
30/06/2021 BOPI nr. 6/2021

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI  
RADIĂȚIEI, STR. ATOMIȘTILOR NR.409,  
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:  
• ATHANASIOS TILIAKOS,  
STR. CIOCĂRLIEI, NR.6B, AP.10, ET.1,  
MĂGURELE, IF, RO;  
• DUMITRACHE FLORIAN,  
STR. PECINEAGA NR. 7, BL. 25, SC. 2,  
ET. 3, AP. 31, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,  
RO

(54) PILE DE COMBUSTIE PE BAZA FILMELOR  
NANOSTRUCTURATE GRAFENICE CU PROPRIETĂȚI  
CONTROLABILE, OBTINUTE PRIN PIROLIZĂ LASER  
ȘI PROCESUL DE FABRICARE LA SCARĂ INDUSTRIALĂ  
MICĂ ȘI MARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru producerea pilelor de combustie, care conțin un strat de difuzie a gazului, pe baza filmelor nanostructurate grafenice produse prin piroliză laser. Procedeu conform invenției utilizează drept materie primă filmul comercial de poliimidă cu grosimea de 127  $\mu\text{m}$ , laminat pe folie de Cu Pyralux LF9150R, DuPont, și constă în aplicarea pirolizei laser filmului de poliimidă cu șablonare a suprafeței prin setarea parametrilor sistemului de gravat - tăiere laser SLG - 3020 cu precizia de scanare de 25, 4  $\mu\text{m}$ , precizia de poziționare de 10  $\mu\text{m}$ , rezoluția imaginii de 1000 ppi și suprafața șablonului pătrat de 6,25  $\text{cm}^2$ , componentele fiind curățate cu alcool etilic după fiecare ședință de piroliză, se calibrează tubul laser, filmele de grafenă pirolizate rămânând atașate de substratul de poliimidă nepirolizat, se realizează o cerneală de catalizator de Platină din 100 mg catalizator comercial de platină HiSPEC 9100, cu 60% particule de Pt pe suport de C, care se amestecă cu 300 mg soluție de rășină perfluorinată Nafion 5% și 25 ml izopropanol, mixtura fiind ultrasonată timp de 6 ore, se pulverizează uniform cerneala pe suprafața a două filme de spumă de grafenă, iar după uscare timp de 1 oră la temperatura de 60°C se obțin două substraturi de grafenă acoperite de stratul de catalizator de Pt, se tratează o membrană de Nafion 1110 Chemours/DuPont în formă

de H cu soluție de 10% apă oxigenată timp de 1 oră la 75°C și soluție 1 M acid sulfuric timp de 2 ore la 75°C, se presează cele două substraturi de o parte și de alta a membranei polimerice cu o presă hidraulică cu încălzire, timp de 15 min. la temperatură de 120°C și presiune de 0,8  $\text{kNcm}^{-2}$ , se detașează substratul nepirolizat astfel încât stratul catalizator și filmul de grafenă rămân atașate de o parte și de alta a membranei de Nafion și se atașează mecanic două folii de hârtie carbonică de o parte și de alta a ansamblului membrană - electrod - strat microporos.

Revendicări: 3

Figuri: 4

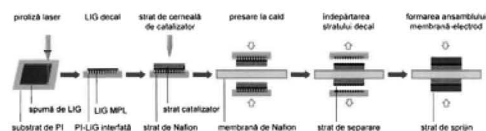


Fig. 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a 2019 90853	04-12-2019
Data depozit .....	

**DESCRIEREA INVENTIEI****TITLUL INVENTIEI**

**PILE DE COMBUSTIE PE BAZA FILMELOR NANOSTRUCTURATE GRAFENICE CU PROPRIETĂȚI CONTROLABILE, OBTINUTE PRIN PIROLIZĂ LASER ȘI PROCESUL DE FABRICARE LA SCARĂ INDUSTRIALĂ MICĂ ȘI MARE**  
**DOMENIUL TEHNIC**

**DOMENIUL TEHNIC**

Invenția face parte din domeniile tehnice ale ingineriei și tehnologiei și se încadrează în subdomeniile de ingineria materialelor, nano-tehnologie, inginerie chimică, inginerie electronică.

Invenția se referă la un procedeu pentru producerea pilelor de combustie, ce conțin un strat de difuzie a gazului, pe baza filmelor nanostructurate grafenice produse prin piroliză laser. Aceste pile de combustie includ, dar nu se limitează la, pile de combustie clasice cu membrană schimbătoare de protoni și pot folosi orice tip de sursă de energie, incluzând, dar nelimitându-se la Hidrogen. Filmele nanostructurate grafenice pot fi folosite fie ca întreg strat de difuzie de gaze, fie ca parte a unui strat de difuzie de gaze, incluzând, dar nelimitându-se la un strat microporos ancorat de un strat de suport adecvat, incluzând, dar nelimitându-se la pânză de carbon sau hârtie de carbon. Filmele grafenice pot fi obținute prin piroliză laser ce folosește orice tip de laser adecvat, incluzând, dar nelimitându-se la laser CO<sub>2</sub>, de orice lungime de undă valabilă, frecvență și putere. Procesul de piroliză laser poate folosi orice tip de material precursor adecvat, incluzând, dar nelimitându-se la orice tip de polimer ce face parte din familia poliimididelor, ce conține orice număr de unități aromatice care pot piroliza pentru a produce filme grafenice. Filmele grafenice pot conține sau susține orice tip de catalizator sau co-catalizator corespunzător, incluzând, dar nelimitându-se la platină sau nanoparticule de platină, obținute prin orice metodă de depunere adecvată, incluzând, dar nelimitându-se la pulverizare sau dopare *in-situ* a materialului precursor înainte și după piroliza laser. Filmele grafenice pot fi nanostructurate în timpul pirolizei laser conform metodei descrise în cererea de brevet anterioară și publicațiilor relevante [A. Tiliakos , I. Stamatina, A. Balan, A. Cucu, A/00662/21.09.2016.] [A. Tiliakos, A.M.I. Trefilov, E. Tanasă, A. Balan, I. Stamatina, J Power Sources Vol. 384, 145-155 (2018)], pentru a controla proprietățile de suprafață, incluzând, dar nelimitându-se la hidrofobicitate, porozitate și conductivitate. Filmele grafenice pot fi atașate unei membrane schimbătoare de protoni, incluzând, dar nelimitându-se la metode de transfer decal la temperaturi joase, conform publicațiilor noastre recente [A. Tiliakos, A.M.I. Trefilov, E. Tanasă, A. Balan, I. Stamatina, Apl Surf Sci Vol. 504, 144096 (2020)]. Materialul de grafenă indus laser a fost obținut potrivit unui brevet american înființat și publicațiilor altor grupuri de cercetători [US20170062821A1; Lin J, Peng Z, Liu Y, Ruiz-Zepeda F, Ye R, Samuel EL, Yacaman MJ, Yakobson BI, Tour JM., Nat Commun Vol. 5, 5714 (2014)], așadar această aplicație de brevet nu revendică acest lucru. Procesul de modificare de suprafață a materialului pentru a obține controlul proprietăților a fost descris în publicațiile noastre și revendicat de către noi în aplicația de brevet la Agenția Română OSIM [Tiliakos A, Ceaus C, Iordache SM, Vasile E, Stamatina I., J Anal Appl Pyrolysis, Vol. 121, 275-86 (2016)], [A. Tiliakos , I. Stamatina, A. Balan, A. Cucu, A/00662/21.09.2016.]. În exemplul oferit aici, se folosește un tip de laser cu CO<sub>2</sub> de tip CNC și un precursor disponibil în comerț a filmului de poliimidă. Folosind o modificare adecvată a procedurii clasice de transfer



decal se atașează filmul grafenic obținut pe o membrană de Nafion. Cererea de brevet acoperă exemplul oferit și orice modificări sau permutări adecvate în conformitate cu cadrul prezentat mai sus.

## STADIUL TEHNICII

Literatura de specialitate menționează importanța dezvoltării intensive a componentelor pilelor de combustie pentru: 1) a reduce costurile de producție și întreținere, 2) a asigura obținerea de densități de curent mai mari, 3) a îmbunătăți durabilitatea și 4) o mai bună administrare a apei și a gazelor [Dai W, Wang H, Yuan XZ, Martin JJ, Yang D, Qiao J, Ma J., *Int J Hydrogen Energy* Vol. 34, 23, 9461-78 (2009)], [Peighambardoust SJ, Rowshanzamir S, Amjadi M., *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 35, 17, 9349-84 (2010)]. Atât costul cât și performanța pilelor de combustie cu membrană schimbătoare de protoni sunt direct asociate cu materialele utilizate și cu eficiența ansamblului membrană-electrod-strat de difuzie al gazului.

Ansamblul membrană-electrod este format dintr-o membrană schimbătoare de protoni, în general un film de copolimer-fluoropolimer pe bază de tetrafluoroetilenă sulfonată (de ex. Nafion), înconjurată de o parte și de alta de două straturi de catalizator de platină ce joacă rol de anod și catod. Stratul de difuzie a gazului, format din două straturi și anume stratul microporos și stratul suport macroporos (de ex. hârtie carbonică sau pânză carbonică), are rolul de a echilibra transportul gaz-apă, de a menține hidratarea continuă a membranei schimbătoare de protoni fără a inunda electrozii și de a conduce curentul electric spre plăcile colectoare și circuitul exterior. O implementare corectă a stratului de difuzie a gazului implică un contact strâns cu straturile adiacente (stratul de catalizator și plăcile colectoare), asigurând astfel obținerea de densități de curent mari [Yousfi-Steiner N, Moçotéguy P, Candusso D, Hissel D, Hernandez A, Aslanides A., *J Power Sources*, Vol. 183, 1, 260-74 (2008)], [Park S, Lee JW, Popov BN., *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 37, 7, 5850-65 (2012)].

Umidificarea membranei, transportul combustibilului (oxigen și hidrogen) la stratul de catalizator, minimalizarea rezistenței la interfața straturilor adiacente și îndepărtarea excesului de apă de la catod sunt realizate de stratul microporos, format în general dintr-un carbon microporos și un liant polimeric hidrofob. Din acest motiv sunt necesare materiale cu proprietăți favorabile: costuri de fabricare și implementare reduse, conductivitate electrică ridicată, rezistență la coroziune, stabilitate și durabilitate. Cu toate acestea, obținerea de materiale carbonice ce îndeplinesc cerințele anterioare la prețuri competitive este în continuare un obiectiv critic [Park J, Oh H, Ha T, Lee YI, Min K., *Appl Energy*, Vol. 155, 866-80 (2015)].

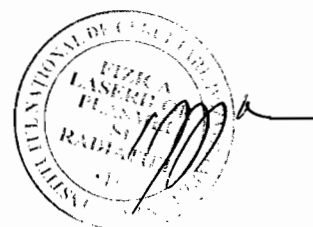


**PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENȚIA O REZOLVĂ**

În cadrul prezentei cereri de brevet propunem utilizarea spumei grafenice produse prin piroliză laser a substratelor polimerice cu ajutorul instalațiilor de gravare laser industriale [Lin J, Peng Z, Liu Y, Ruiz-Zepeda F, Ye R, Samuel EL, Yacaman MJ, Yakobson BI, Tour JM., *Nat Commun*, Vol 5, 5714 (2014)]. În cadrul etapei de pirolizare a spumei grafenice se utilizează metode de șablonare a suprafeței ce sporește hidrofobicitatea suprafeței [Tiliakos A, Ceaus C, Iordache SM, Vasile E, Stamatin I., *J Anal Appl Pyrolysis*, Vol. 121, 275-86 (2016)], [A. Tiliakos , I. Stamatin, A. Balan, A. Cucu, A/00662/21.09.2016.]. Astfel se poate elimina liantul superhidrofob. Proprietățile cheie ce identifică acest tip de film de spumă grafenică obținut prin piroliză laser (laser induced graphene - LIG) drept material performant cu rol în pilele de combustie sunt: rețeaua interconectată de structuri nanocarbonice, conductivitatea electrică, porozitatea și suprafața hidrofobă pronunțată.

S-au realizat cercetări intense dedicate pilelor de combustie ce conțin componente optimizate, concentrându-se asupra materialelor carbonice cu proprietăți favorabile: costuri de fabricare scăzute și disponibilitate ridicată, conductivitate electrică și termală înaltă, rezistență la coroziune, durabilitate la stres mecanic și ecologice. Exemple ale acestor tipuri de materiale variază de la pulberi negre de carbon pirolitic la variante mai exotice, precum aerogeluri și xenogeluri carbonice, nanotuburi de carbon și grafele. În special în ceea ce privește grafena, aplicații ce folosesc grafena ca suport pentru electrocatalizator în celule de combustie prezintă o serie de avantaje (exemple: rezistență mecanică, rezistență minimă la contact, echilibrul gaz-apă îmbunătățit), însă dezavantajele includ costuri ridicate de fabricare și susceptibilitate la degradare dacă procesarea este de lungă durată [A. Marinoiu, C. Teodorescu, E. Carcadea, M. Raceanu, M. Varlam, C. Cobzaru, I. Stefanescu, *Mater Today Proc*, Vol 14, issue 5, 728-34 (2014)].

Deoarece obținerea materialelor carbonice la un raport randament-cost competitiv rămâne un obiectiv important, tehnicile de piroliză pentru producerea de nanopulberi carbonice au fost intens cercetate. Piroliza laser este o metodă versatilă pentru producerea pulberilor fine în masă cu o morfologie și o distribuție a dimensiunii uniformă [I. Morjan, I. Voicu, F. Dumitrache, i. Sandu, I. Soare, R. Alexandrescu, E. Vasile, I. Pasuk, R.M. Brydson, H. Daniels, B. Rand, *Carbon* Vol. 41, issue 15, 2913-21 (2003)]. Piroliza laser bazată pe precursori solizi (metoda LIG) folosește laseri industriali de gravare pentru piroliza substraturilor polimerice comerciale (exemplu: poliimide, polieterimide, polisulfone) în spumă grafenică. Metoda a produs numeroase aplicații, incluzând electrocatalizatori pe bază de oxigen pentru disocierea apei [US20170062821A1]. Însă, suntem primii care am folosit LIG în celule de combustie. Având în vedere exemplele din trecut ale transferului LIG la substraturi elastomerice și metodele de transfer decal a pilelor de combustie, am demonstrat o aplicație directă din LIG în pile de combustie [A. Tiliakos, A.M.I. Trefilov, E. Tanasă, A. Balan, I. Stamatin, *Apl Surf Sci* Vol. 504, 144096 (2020)].



## EXPUNEREA INVENTIEI

Materia primă utilizată este filmul comercial de poliimidă asupra căruia se aplică metoda de piroliză cu laser cu șablonare a suprafeței pentru a induce caracterul superhidrofob al spumei grafenice conform cererii de brevet A/00662/21.09.2016 [A. Tiliakos , I. Stamatina, A. Balan, A. Cucu, A/00662/21.09.2016.]. Se utilizează un sistem de gravat-tăiere laser SLG-3020, echipat cu o sursă laser IR de 40 W (tub laser de CO<sub>2</sub> închis, racit cu apă) care operează cu o lungime de undă laser de 10.6 μm, un puls de 14 μs și un diametru al punctului focal de 50 μm. Se selectează parametrii de operare astfel: Puterea laser: 2-8 W, viteza de scanare: 50-150 mm/sec, distanța dintre liniile de scanare (line space): 50-100 μm (în funcție de diametrul spotului laser, ie. Trebuie sa fie mai mică sau egală cu spotul laser). Se configurează gravatorul cu laser IR să utilizeze o scanare orizontală mono-direcțională (gravură în mod raster). Se realizează un șablon pătrat la rezoluție de 500-1000 ppi ce a fost, mai apoi, importat în soft-ul dedicat al sistemului de gravare-tăiere. Toate componentele optice se curăță atât preliminar cât și după fiecare sesiune de piroliză; tubul laser se calibrează pentru a asigura o funcționare constantă, fără deviații de putere.

Se realizează o cerneală de catalizator de platină aplicând o metodă standard din literatura de specialitate [Arevalo-Bastante A, Álvarez-Montero MA, Bedia J, Gómez-Sainero LM, Rodriguez JJ., Appl Catal B, Vol. 179, 551-7 (2015)] astfel: un catalizator comercial de platină pe carbon (Pt/C) se amestecă cu 10-32% soluție de rășină perfluorinată de Nafion® (în formă H<sup>+</sup>) și izopropanol (1-5 mL per mg Pt/C). Mixtura se ultrasonează pe o baie de ultrasunete timp de 1-6 ore până la omogenizare.

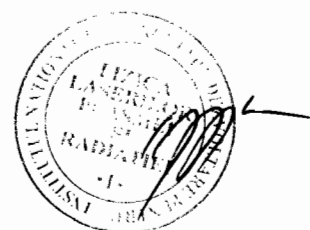
Se pulverizează uniform cerneala de catalizator de platină pe suprafața a două filme de spumă grafenică astfel încât după uscare (1-4 ore la temperaturi de 20-70 °C) se obțin două substraturi de grafene acoperite cu catalizator de platină ce prezintă o încărcare fixă Pt în intervalul de la 0,1 la 1,0 mg cm<sup>-2</sup> la anod și catod.

În timpul depunerii, Nafion-ul lichid din cerneala catalizatorului percolează rețeaua poroasă a filmului LIG, datorită interacțiilor puternice dintre ionomer și grafenă hidrofobă și se acumulează la interfața dintre stratul de grafenă și stratul de poliimidă nepirolizat, formând astfel o peliculă de Nafion. Această peliculă are rolul de strat de separare, deoarece acesta rămâne lipit de poliimidă nepirolizată, în timp ce filmul de grafene LIG se desprinde cu ușurință deasupra peliculei, menținându-și astfel integritatea structurală. În tehnica decal clasică formarea acestei pelicule este un efect nedorit deoarece această peliculă este transferată împreună cu catalizatorul, formând astfel o barieră între stratul microporos și stratul de catalizator. Astfel, prin adăugarea unei surse suplimentare ce generează rezistență interfacială în timpul funcționării pilei de combustie apar pierderi suplimentare de transport de masă și, implicit, de putere.

Se presează, utilizând o presă hidraulică cu încălzire, cele două substraturi de o parte și de alta a unei membrane polimerice de Nafion în formă H<sup>+</sup> timp de 15 minute, la temperaturi cuprinse între 100 și 140 °C și presiuni de 0,2 - 1 kN cm<sup>-2</sup>.

Se detașează substratul de poliimidă, astfel încât stratul de catalizator și filmul de grafenă rămân atașate de o parte și de alta a membranei de Nafion, în timp ce pelicula de Nafion rămâne atașată de filmul de poliimidă rămas nepirolizat.

Se atașează mecanic două folii de suport carbonic (hârtie carbonică sau pânză carbonică) de o parte și de alta a ansamblului membrană-electrod obținut conform invenției. Acest pas este opțional deoarece stratul microporos de film de spumă de grafenă este suficient de stabil și durabil pentru a juca singur rolul de strat de difuzie al gazului. În plus filmul de spumă de grafenă prezintă un caracter crescător al porozității, de la microporozitatea părții superioare la macroporozitatea bazei.





## PREZENTAREA AVANTAJELOR INVENTIEI IN RAPORT CU STADIUL TEHNICII

Procedeul conform invenției, în cadrul etapei de pirolizare a spumei grafenice, utilizează metode de șablonare a suprafeței ce sporește superhidrofobicitatea suprafeței Astfel se poate elimina liantului superhidrofobic.

În funcție de tipul de precursor folosit, acesta fie poate conține catalizatorul de la început (conversie laser în grafenă și platină *in situ*), fie se poate include un pas intermiment de pulverizare de cerneală de catalizator.

Noutatea procedurii conform invenției constă în introducerea unei metode ieftine, rapide, scalabile și eficiente de a încorpora integral filmele de spume grafenice LIG în pilele de combustie cu rol de strat microporos sau strat de difuzie de gaze. Prin utilizarea acestui material se vor îmbunătăți stabilitatea, transportul electric și administrarea apei în cadrul pilelor de combustie.

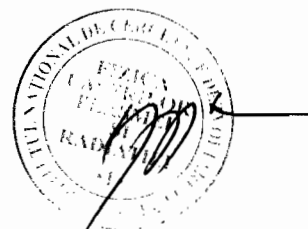
## PREZENTAREA FIGURILOR DIN DESENE

**Figura 1.** Ilustrare grafică a unei pile de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEM FC) și poziționarea stratului de spumă de LIG ca strat central microporos (MPL) ce susține un strat catalitic depozitat de nanoparticule de carbon însămânțate cu nanoparticule de platină.

**Figura 2.** Ilustrare grafică a unei proceduri obținere a pilelor de combustie pe bază de grafenă, astfel: **i)** piroliza laser a substratului de poliimidă (PI) pentru generarea spumei grafenice indusă laser (LIG); **ii)** vedere laterală a modelului LIG decal compus din stratul microporos LIG (MPL) ancorat de substratul PI; **iii)** depunerea pulverizată a stratului de cerneală de catalizator pe LIG MPL și infiltrarea Nafion-ului prin MPL; **iv)** presarea la cald a două unități de LIG decal pe ambele părți ale membranei de Nafion; **v)** îndepărtarea substratului PI decal și **vi)** finalizarea asamblului membrană-electrod prin atașarea straturilor de sprijin.

**Figura 3.** Imagini SEM: **(a)** suprafața LIG superhidrofobă – accentuând structurarea și distanțele marcate dintre structurile ierarhice; **(b)** structura de rețea LIG ce prezintă componente grafenice și non-grafenice și dimensiunea acestora; și **(c)** stratul catalitic, ce prezintă clustere de Pt/C în matricea de Nafion (**stânga**) și măsurătorile dimensiunilor particulelor carbonice ancorate și încărcătura acestora cu platină (**dreapta**). **(d)** Imagini TEM ale fulgilor de LIG și structurii cristalitelor (**stânga**) și clusterelor Pt/C ale stratului catalitic cu particule de platină ancorate de nanoparticule de carbon de dimensiuni mai mari, acționând ca suporturi (**dreapta**).

**Figura 4.** **(a)** diagrama de polarizare pentru profilele I-V pentru ansamblul membrană-electron pe bază de LIG sub toate condițiile de testare; **(b)** grafic Tafel ce reprezintă ansamblul membrană-electron pe bază de LIG sub toate condițiile de testare, fiecare pantă Tafel fiind colorată diferit și prezentată în ordine inversă a magnitudinii; **(c)** diagrama de polarizare a profilelor de densitate de putere pentru ansamblul membrană-electron pe bază de LIG sub toate condițiile de testare, colorate în funcție de graficul I-V și de valorile densității de putere prezentate în ordine inversă a magnitudinii și **(d)** diagrama de polarizare comparativă între I-V și profilele de densitate de putere între ansamblul membrană-electron pe bază de LIG și ansamblele membrană-electron de referință (zonă umbrată); maximele densității de putere pentru fiecare în parte prezentate corespunzător profilelor. Testarea polarizării *in situ* s-a realizat la o presiune generală de 150 kPa în mod galvanostatic controlând curentul, aplicând debite fixe de 200 sccm pentru Hidrogen la anod și 800 sccm pentru Aer la catod.



**PREZENTAREA IN DETALIU A UNUI MOD DE REALIZARE CU REFERIRE LA DESENE**

Se utilizează drept materie primă filmul comercial de poliimidă cu o grosime de 127  $\mu\text{m}$ , laminat pe folie de cupru Pyralux® LF9150R, DuPont™. Se aplică metoda de piroliză laser a filmului de poliimidă cu șablonare a suprafeței prin setarea parametrilor sistemului de gravat-tăiere laser SLG-3020 (Jinan Artsign Co. Ltd.) astfel: precizia de scanare de 25,4  $\mu\text{m}$ , precizia de poziționare de 10,0  $\mu\text{m}$ , rezoluția imaginii de 1000 ppi și suprafața șablonului pătrat de 6.25  $\text{cm}^2$ . Toate componentele optice se curăță prin spălare cu alcool etilic, atât preliminar cât și după fiecare sesiune de piroliză; tubul laser se calibrează pentru a asigura o funcționare constantă, fără deviații de putere. Filmele de grafenă pirolizate rămân atașate de substratul de poliimidă rămas nepirolizat din care provin.

Se realizează o cerneală de catalizator de platină astfel: 100 mg catalizator comercial de platină HiSPEC™ 9100 (60% particule de platină pe suport de carbon) se amestecă cu 300 mg soluție de rășină perfluorinată de Nafion® (de concentrație 5%) și 25 mL izopropanol. Mixtura se ultrasonează pe o baie de ultrasunete timp de 6 ore pentru omogenizare.

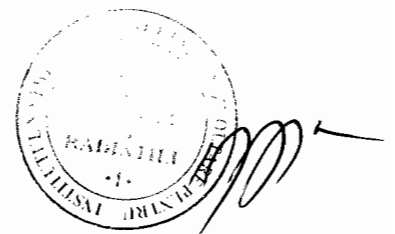
Se pulverizează uniform cerneala de catalizator de platină pe suprafața a două filme de spumă de grafenă astfel încât după uscare (1 oră la temperatura de 60 °C se obțin două substraturi de grafene acoperite de stratul de catalizator de platină ce prezintă o încărcare de Pt fixă astfel: 0.3 mg Pt  $\text{cm}^{-2}$  la anod și 0.6 mg Pt  $\text{cm}^{-2}$  la catod.

Se aduce o membrană de Nafion® 1110, Chemours|DuPont™ în formă  $\text{H}^+$  prin tratarea acesteia cu soluție 10% apă oxigenată timp de 1 oră la 75 °C și soluție 1M acid sulfuric timp de 2 ore la 75 °C.

Se presează, utilizând o presă hidraulică cu încălzire, cele două substraturi de o parte și de alta a membranei polimerice de Nafion 1110 în formă  $\text{H}^+$  timp de 15 minute, la temperaturi de 120 °C și presiuni de 0,8  $\text{kN cm}^{-2}$ .

Se detașează substratul de Pyralux rămas nepirolizat, astfel încât stratul de catalizator și filmul de grafenă rămân atașate de o parte și de alta a membranei de Nafion.

Se atașează mecanic două folii de hârtie carbonică comercială Toray TGP-H-120 de o parte și de alta a ansamblului membrană-electrod-strat microporos obținut în etapa anterioară.



### MODUL IN CARE SE POATE APLICA INDUSTRIAL

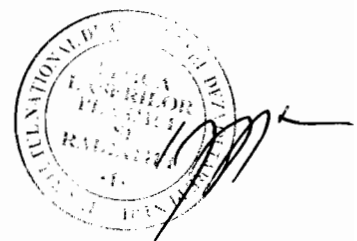
Transpunerea procedurii pentru aplicații industriale necesită folosirea unor echipamente de dimensiuni mai mari. Astfel, creșterea capacități de procesare a suprafețelor de dimensiuni mai mari ale materialelor duce la o crește proporțională a vitezei și eficienței producției, ceea ce rezultă în scăderea costurile asociate.

În cazul exemplului prezentat anterior, foi de poliimidă de dimensiuni mari pot fi achiziționate de la vânzători comerciali (DuPont, foi cu dimensiuni personalizate de minim  $1 \text{ m}^2$ ). Acestea pot fi folosite ca și materiale precursorare folosind laseri industriali de tip CNC ( $\text{CO}_2$  sau fibre, dimensiuni minime ale spațiului de lucru de minim  $1 \text{ m}^2$ ).

Piroliza laser poate fi realizată cu laseri de tip CNC în mod de scanare (gravare) setând laserul să împartă dimensiunea totală prin gravarea de matrici de electrozi de grafene. Fără a îndepărta foaia precursorare polimerică gravată, pentru al doilea pas, laserul de tip CNC folosește o putere mai mare pentru a tăia de-a lungul perimetrelor fiecărui pătrat gravat.

În funcție de tipul de precursor folosit, acesta fie poate conține catalizatorul de la început (conversie laser în grafenă și platină *in situ*), fie se poate include un pas intermiment de pulverizare de cerneală de catalizator, conform exemplului.

Foile gravate și tăiate sunt transferată în mod intact pe o presă hidraulică încălzită. O membrană de Nafion intactă, de aceleași dimensiuni, este plasată între doua astfel de foi gravate, iar apoi este presată la cald la o temperatură, presiune și un timp adecvant, precum a fost descris în exemplul anterior. Ansamblul este presat până când perimetrele anterior gravate sunt eliberate din matriță.

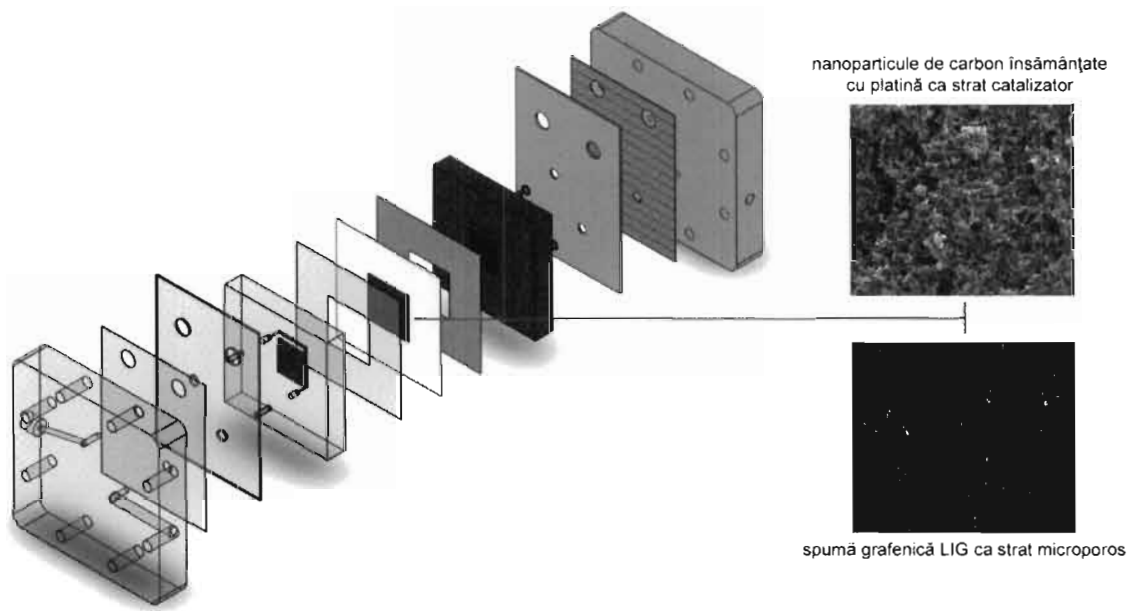




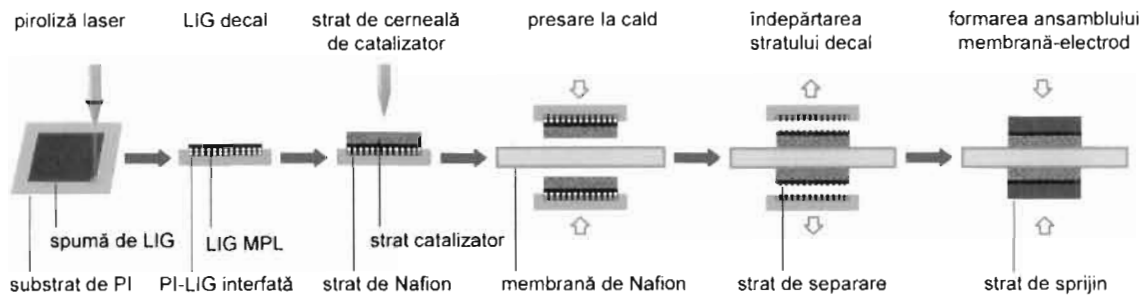
## REVEDICARILE

1. Procesul de fabricare a pilelor de combustie cu electrozi grafenici obținuți prin piroliza laser a precursorilor polimerici adecvați (exemplu: familia poliimidelor) folosiți fie ca parte sau ca întreg strat de difuzie de gaze, procedeu caracterizat prin aceea că:
  - Piroliza laser este realizată cu un laser industrial de tip CNC (echipament de gravare) de diferiți parametri aleși corespunzător.
  - Procedura implică un proces de transfer decal prin presarea la cald a electrozilor de grafenă pe o membrană de Nafion și apoi îndepărtând substratul polimeric.
  - În cazul simplu în care substratul este îndepărtat înainte, procesul implică presarea electrozilor pe membrana de Nafion în aceleași condiții.
  - Catalizatorii necesari (exemplu: platină) pot fi pulverizați pe electrozi după procesul de piroliză, sau precursorii catalitici (exemplu: acetilacetat de platină) pot fi inserați în precursorii polimerici pentru a fi pirolizați *in situ* în grafenă însămânțată cu catalizator.
2. Pilele de combustie caracterizate prin aceea că:
  - Au o suprafață superhidrofobă a stratului microporos.
  - Un strat de difuzie a gazului (incluzând strat microporos) realizat doar prin metode laser, ie. Piroliza laser a substraturilor polimerice.
3. Parametrii experimentali:
  - Puterea laser: 2-8 W
  - Viteza de scanare: 50-150 mm/sec
  - Distanța dintre liniile de scanare (line space): 50-100  $\mu\text{m}$  (în funcție de diametrul spotului laser, ie. Trebuie sa fie mai mică sau egală cu spotul laser)
  - Se presează, utilizând o presă hidraulică cu încălzire, cele două substraturi de o parte și de alta a unei membrane polimerice de Nafion în formă H<sup>+</sup> timp de 15 minute, la temperaturi cuprinse între 100 și 140 °C și presiuni de 0,2 - 1 kN cm<sup>-2</sup>.



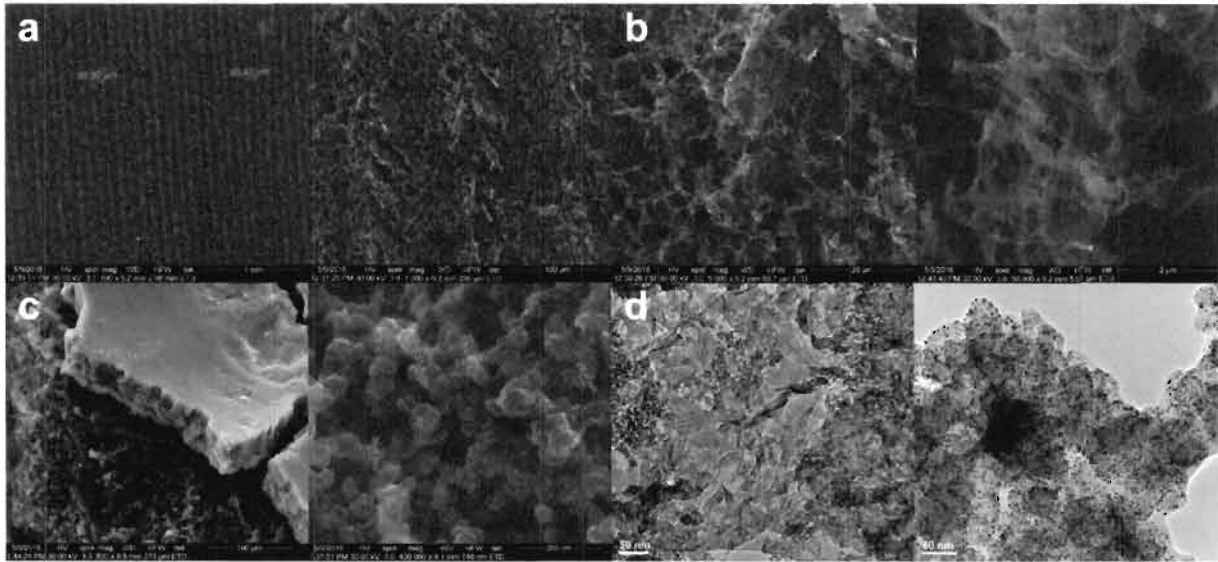


**Fig. 1 Ilustrare grafică a unei pile de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEM FC)**



**Fig. 2** Etapele procedului de fabricare pentru pile de combustie pe bază de grafenă prezentând piroliza laser și metoda de transfer decal





**Fig. 3** Imagini SEM și TEM ale suprafeței LIG



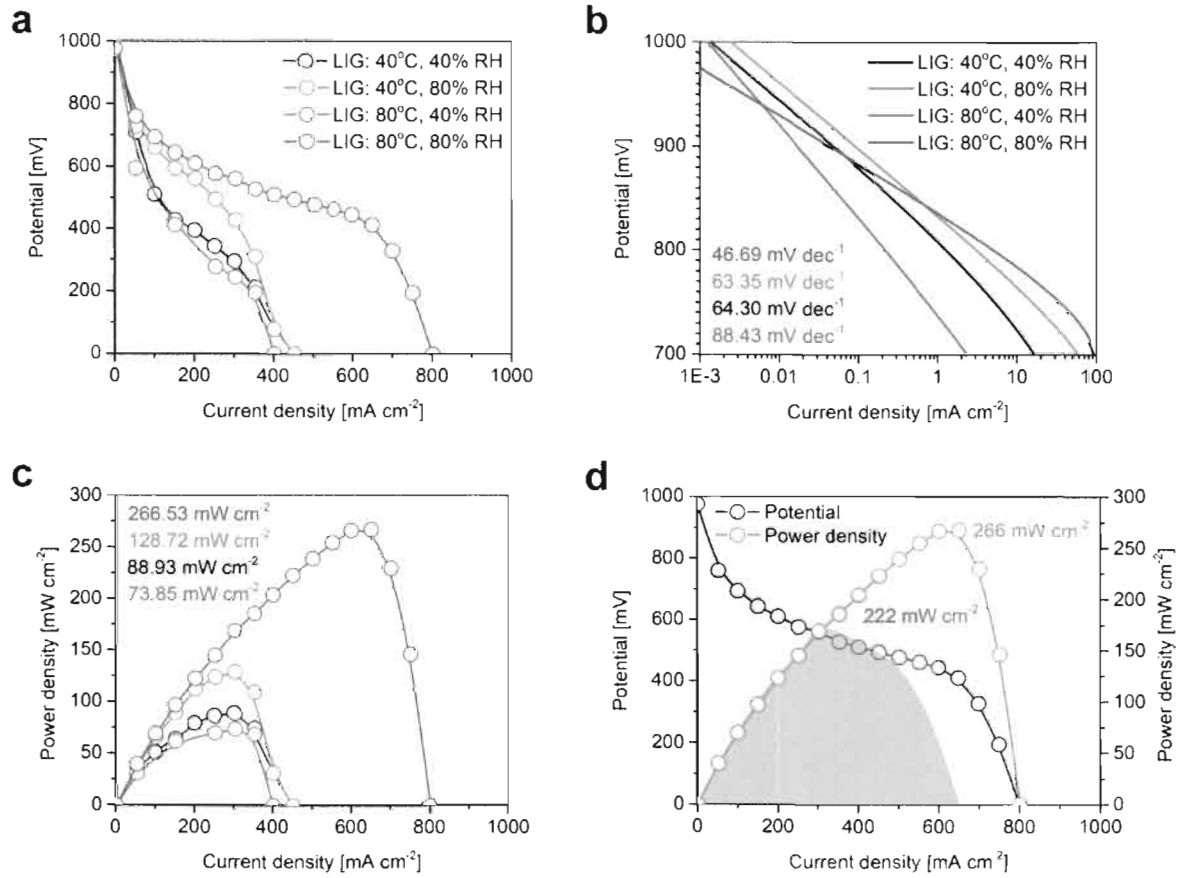


Fig. 4 Diagrame de polarizare și grafic Tafel

