



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00635**

(22) Data de depozit: **13/10/2020**

(41) Data publicării cererii:
29/04/2022 BOPI nr. **4/2022**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL PENTRU FIZICA
LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI -
INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **TREFILOV ALEXANDRA MARIA ISABEL,
STR. G. ENESCU NR. 33, ET. 3, AP. 8,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **VIZIREANU SORIN, STR. VEDEA NR.6,
BL.86AB, SC.1, AP.8, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BIȚĂ BOGDAN IONUȚ, STR.ARTARULUI,
NR.12, DROBETA TURNU SEVERIN, MH,
RO;**
• **STAMATIN IOAN, STR.LACUL PLOPULUI
NR.2, BL.P65, SC.1, ET.4, AP.13,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DINESCU GHEORGHE, STR.BĂRCĂ,
NR.17, BL.M8, AP.17, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A ANSAMBLELOR
MEMBRANĂ-ELECTROD-STRAT DE DIFUZIE A GAZULUI
PE BAZĂ DE NANOPEREȚI DE GRAFENE DEPUȘI ÎN
PLASMĂ PENTRU PILE DE COMBUSTIE PERFORMANTE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a ansamblor membrană - electrod - strat de difuzie a gazului pe bază de nanopereteți de grafene depuși în plasmă pentru pile de combustie performante. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

a) se prepară două straturi microporoase stabile, superhidrofobe și conductoare electric prin depunerea unor filme de grafene verticale pe două substraturi de sacrificiu prin depunere chimică în fază de vapori asistată de plasmă în radiofrecvență,

b) se prepară stratul de catalizator prin pulverizarea uniformă în straturi succesive și uscarea unei cerneli de catalizator direct pe suprafața celor două filme de pereți de grafene verticale obținute anterior,

c) se transferă termic la temperaturi reduse, cuprinse între 90...125°C, straturile microporoase de grafene verticale acoperite de catalizatori pe bază de Pt de o parte și de alta a unei membrane polimerice de Nafion în formă H⁺,

d) se produce ansamblul MEA - GDL prin detașarea substraturilor de sacrificiu, astfel încât filmele integrale de grafenă acoperite cu straturile de catalizator rămân atașate de o parte și de alta a membranei de Nafion, stratul de catalizator prezentând încărcări de 0,05...0,5 mg catalizator cm⁻² la anod și 0,1...1 mg catalizator cm⁻² la catod, folosind drept materie primă Pt pură sub formă de pulbere nanometrică, Pt pe suport de carbon 20...80%, sau aliaje ale platinei ca de exemplu: Pt - Cu cu 60...70% Pt și 30...40% Cu; Pt - Ru cu 50...60% Pt și 40...50% Ru; Pt - Co cu 70...80% Pt și 20...30% Co; Pt - Ni cu 60...80% Pt și 20...40% Ni; Pt - Cr cu 90...95% Pt și 5...10% Cr.

Revendicări: 3
Figuri: 1



Procedeu de obținere a ansamblelor membrană-electrod-strat de difuzie a gazului pe bază de nanopereți de grafene depuși în plasmă pentru pile de combustie performante

Invenția se referă la procedeul de producere a ansamblelor membrană-electrod-strat microporos pentru pile de combustie pe bază de straturi microporoase formate din filme de nanopereți de grafene cu proprietăți excelente: superhidrofobicitate, conductivitate electrică mare, stabilitate bună și permeabilitate a gazelor ridicată.

Pilele de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEM-FC) prezintă cel mai mare potențial de conversie a energiei din punct de vedere al cerințelor actuale ale eficienței energetice. PEM-FC sunt dispozitive electrochimice ce convertesc energia electrochimică în energie electrică și pot fi ușor integrate în cadrul tehnologiilor generatoare de energie regenerabilă auxiliară sau suplimentară într-o varietate de aplicații mobile și stationare [*Frano Barbir, PEM Fuel Cells, Theory and Practice, 2nd Edition, Elsevier, 2013, Amsterdam, Olanda*].

Cu toate acestea, pentru implementarea industrială a PEM-FC trebuie depășite dezavantajele ce împiedică utilizarea acestora la scară largă: 1) costuri de producție și întreținere ridicate, 2) durabilitate scăzută, 3) administrarea ineficientă a apei și a gazelor și 4) densități de curent mici. Raportul cost/performanță poate fi optimizat prin îmbunătățirea proprietăților materialelor componentelor cheie ale pilei: ansamblul membrană-electrod (MEA) și stratul adiacent de difuzie a gazului (GDL) [*Dai W și co. Int J Hydrogen Energy 34 (23) 2009, 9461-78; Gaby Janssen, Frank A. de Bruijn, PEM Fuel Cell Materials: Costs, Fuel Cells: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology Performance and Durability, Springer, 2012, 7694-7730.*].

MEA este partea cu prețul cel mai ridicat datorită costurilor ridicate ale componentelor individuale: membrana schimbătoare de protoni (în formă acidă), produsă dintr-un copolimer-fluoropolimer pe bază de tetrafluoroetilenă sulfonată, înconjurată de o parte și de alta de două straturi de catalizator (în general platină sau aliaje ale platinei). MEA este partea cea mai importantă a pilei de combustie, unde au loc reacțiile electrochimice care produc curentul electric în prezența gazelor combustibile: hidrogen la anod și oxigen la catod. De o parte și de alta a MEA sunt situate straturile de difuzie a gazelor, formate din straturi microporoase (MPL) de nanocarbon teflonat și straturi suport macroporoase (BL) de hârtie sau pânză carbonică [*C.Cremers, D.Bayer, Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell*].

Technology, In Situ Characterization Techniques for Low Temperature Fuel Cells, Volumul 2, Woodhead Publishing Series in Energy, 2012, 65-86].

Fiecare component trebuie produs din materiale specializate pentru a îndeplini roluri bine determinate în funcționarea pilei de combustie. Astfel: i) membrana schimbătoare de protoni (de ex. Nafion, Fumapem, etc.) împiedică transportul electronilor între electrozi și permite trecerea protonilor de la anod spre catod, ii) electrozii de platină joacă rolul de anod și catod în reacțiile electrochimice și iii) MPL-urile au rolul de a transporta combustibilii (oxigen și hidrogen) la stratul de catalizator, de a minimaliza rezistența la interfața straturilor adiacente, de a îndepărta excesul de apă de la stratul de catalizator și de a conduce curentul electric spre suportul macroporos [*V.K. Mathur, J. Crawford, Fundamentals of Gas Diffusion Layers in PEM Fuel Cells, Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Springer, 2007, 116-128; Bilal Abderezzak, Introduction to Hydrogen Technology, Introduction to Transfer Phenomena in PEM Fuel Cell, Elsevier, 2018, 1-51.*].

În cazul stratului microporos, nanomaterialele carbonice ce îndeplinesc cerințele de mai sus necesită proprietăți aparte: conductivitate electrică ridicată, rezistență la coroziune, stabilitate ridicată, durabilitate mare toxicitate redusă [*Park J și co. Appl Energy 155, 2015, 866-80*]. În prezent, aceste obiective nu au fost atinse la prețuri competitive de fabricare și implementare, ceea ce impune continuarea cercetării nanomaterialelor carbonice avansate (de exemplu nanocarbonul activ, grafenele multistrat și nanotuburile de carbon).

Procedeele de producere a MEA și/sau GDL cel mai des menționate în literatura de specialitate sunt: a) catalizator depus pe substrat – CCS și b) catalizator depus pe membrană – CCM.

Procedeul CCS implică, de obicei, depunerea a două straturi de catalizator pe suprafața straturilor de difuzie a gazului (realizate din strat suport și strat microporos teflonat), urmată de presarea la temperaturi și presiuni medii ($T: 130-150\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p: 2-5\text{ MPa cm}^{-2}$) a acestora de o parte și de alta a unei membrane polimerice la temperaturi și presiuni ridicate [*EP 2016/2774203 B8; CA 2014/2436261C; US2004/0023105 A1*].

Acest procedeu prezintă o serie de dezavantaje ce limitează puterea pilei de combustie, precum: i) instabilitate mecanică. Acest fapt se datorează elementelor componente ale stratului microporos, compuse din particule de carbon legate cu un liant superhidrofob (în general teflon). În timpul funcționării pilei de combustie se produce detașarea particulelor carbonice ce sunt ușor

antrenate de apa formată la catod și transportate prin porii hârtiei carbonice și canalele de scurgere, ceea ce conduce la blocarea porilor hârtiei carbonice și pierderea catalizatorului de platină ce este antrenat odată cu stratul microporos; ii) inundarea stratului de catalizator sau uscarea membranei polimerice. Inundarea stratului de catalizator se realizează în special datorită stratului microporos ai cărui pori se inundă cu apa rezultată din reacția de reducere a oxigenului realizată la catod. Inundarea porilor se realizează atunci când: caracterul superhidrofob nu este suficient de pronunțat, porii sunt majoritar închiși sau/și porii au dimensiuni mult prea mici și nu permit trecerea apei. Uscarea membranei schimbătoare de protoni se realizează datorită îndepărtării vaporilor de apă ce o umectează la temperaturile de operare a pilei, mai mari de 80 °C. Uscarea se produce mai ales datorită structurii straturilor microporoase, atunci când transportul gazelor umectate cu vapori de apă se realizează printr-o rețea cu porozitate mare sau cu crăpături proeminente (datorate contracției liantului superhidrofobic utilizat în depunerea stratului microporos); iii) conductivitate electrică scăzută a stratului microporos. Liantul superhidrofob de teflon este izolator electric. Pentru a obține un strat microporos stabil, cantitatea de teflon trebuie crescută, ceea ce conduce la izolarea particulelor carbonice și la scăderea conductivității electrice a stratului și, implicit, a puterii generate de pila de combustie; iv) degradarea suportului macroporos datorită presiunii aplicate.

În *procedeul CCM* cei doi catalizatori sunt direct transferați la temperaturi și presiuni înalte ($T: 150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p: 5\text{--}10\text{ MPa cm}^{-2}$) pe membrana polimerică schimbătoare de protoni de pe suprafața unor straturi de sacrificiu. Metodele de transfer includ pulverizare, printare, transfer termic, etc. Dintre acestea, metoda CCM de transfer termic este considerată cea mai avantajoasă în producția la scară largă datorită prețului redus de execuție, ușurinței de realizare a ansamblelor, reproductibilității și scalabilității metodei [**EP2016/1671388B1**; **US 2009/0233148A1**].

Dezavantajele metodei CCM constau în: i) posibilitatea formării unui strat ionomeric izolator la interfața dintre stratul de catalizator și substratul de sacrificiu. Formarea acestui strat este favorizată mai ales de temperaturile mari la care se face transferul termic; ii) degradarea parțială a membranei polimerice datorită temperaturilor ridicate, ce depășesc temperatura de vitrifiere a acesteia.

Procedeul propus prin prezenta cerere de brevet urmărește producerea unui ansamblu MEA-strat microporos care elimină dezavantajele metodelor CCS și CCM și înglobează materiale cu proprietăți favorabile MPL. În acest scop se propune un procedeu de transfer termic

la temperaturi și presiuni scăzute, de tip CCM, pentru obținerea MEA-MPL îmbunătățită. Procedeul este caracterizat prin faptul că se adaugă o etapă de depunere în plasmă de radio-frecvență a unui strat microporos superhidrofob (realizat dintr-un film de nanopereți de grafene) pe substratul de sacrificiu. Proprietățile cheie ce identifică filmele de nanopereți de grafene drept material performant cu rol de MPL sunt: i) stabilitatea crescută datorată rețelei interconectate, de tip fagure; ii) conductivitatea electrică mare, datorată rețelei de grafene interconectate cu contacte multiple; iii) superhidrofobitate pronunțată, realizată prin tratamentul de depunere în plasmă; iv) microporozitatea și aria specifică mari; v) prețuri de producție scăzute; vi) scalabilitate și vii) posibilitatea transferului la scară industrială [EP2017/3206728-A1; S. Vizireanu și co. *Plasma Processes and Polymers* 14, 1700023, 2017; M.D. Ionita, S. Vizireanu, și co. *European Physical Journal D* 70, 31, 2016].

Problemele tehnice rezolvate de procedeul conform invenției constau în:

i) producerea unui ansamblu MEA-MPL care prezintă un strat microporos cu stabilitate, durabilitate și transport electric crescute, datorită transferului direct și integral al rețelei nedeteriorate de grafene verticale interconectate în cadrul ansamblului MEA; ii) confecționarea unui ansamblu MEA-MPL ce prezintă un strat microporos cu caracter superhidrofob, indus din tratamentul în plasmă, care îmbunătățește administrarea apei fără a necesita liantul superhidrofob izolator; iii) realizarea unui ansamblu MEA-MPL care conține un strat microporos unitar ce ancorează stratul de catalizator prin pătrunderea catalizatorului între pereții verticali de grafene; iv) producerea unui ansamblu MEA-MPL care prezintă un strat microporos ce împiedică fenomenele de inundare a stratului de catalizator sau de uscare a membranei polimerice, datorită structurii interconectate de pereți de grafene ce dirijează apa de la stratul de catalizator spre canalele de scurgere și care permite transportul rapid al gazelor umidificate cu vapori de apă spre membrană; v) realizarea unui ansamblu MEA-MPL prin transferul integral și direct al filmelor nedeteriorate de grafene verticale acoperite de catalizatori legați cu polimerii de tetrafluoroetilenă sulfonată pe suprafața membranei schimbătoare de protoni; vi) producerea unui ansamblu MEA-MPL ce menține nedeteriorate proprietățile membranei schimbătoare de ioni, datorită temperaturii reduse de transfer termic; vii) producerea unui ansamblu MEA-MPL care menține neschimbată morfologia straturilor microporoase și straturilor de catalizator, datorită presiunii reduse la care se realizează transferul.

Noutatea procedului de producere a ansamblelor membrană-electrod-strat microporos conform invenției față de procedeul CCM clasic constă în:

1) un nou strat microporos, de calitate mai înaltă, obținut prin depunerea în plasmă de radio-frecvență a unei rețele de grafene interconectate cu caracter superhidrofob pronunțat pe substratul de sacrificiu;

2) un nou sistem pentru pilele de combustie, cu strat microporos care nu mai conține lianți superhidrofobici;

3) eliminarea operațiilor de depunere și uscare a stratului de copolimer-fluoropolimer pe bază de tetrafluoroetilenă sulfonată sub formă lichidă;

4) transferul stratului microporos acoperit de catalizatorul de platină pe suprafața membranei schimbătoare de ioni în condiții de temperatură și presiune reduse.

5) introducerea unei metode eficiente, ieftine, rapide, reproductibile și scalabile de încorporare integrală a filmelor funcționalizate de nanopereți de grafene verticale, produse în plasmă, în pilele de combustie PEM, cu rol de strat microporos.

Etapele procedului de realizare a ansamblelor membrană-electrozi-straturi microporoase cu cinci straturi, conform invenției, constau în:

1) producerea a două straturi microporoase superhidrofobe identice, alcătuite din nanopereți de grafene, depuse pe suprafața a două substraturi detașabile de sacrificiu flexibile, bune conductoare termic și rezistente la temperaturi înalte (folie de titan, oțel inoxidabil sau cupru). Depunerea celor două filme de nanopereți de grafene superhidrofobe se realizează în plasmă de radio-frecvență;

2) acoperirea straturilor microporoase cu straturi uniforme de catalizator de platină nanometrică sau platină pe suport carbonic sau aliaje ale platinei;

3) transferul integral, la temperaturi și presiuni reduse, al celor două straturi microporoase acoperite cu catalizator de platină de o parte și de alta a unei membrane schimbătoare de protoni;

4) detașarea straturilor de sacrificiu.

Stratul microporos, format din filme de nanopereți de grafene verticale, este depus aplicând tehnica de depunere chimică în fază de vapori asistată de plasmă de radio-frecvență (RF-PECVD) pe suprafața unui strat de sacrificiu cu suprafața de 4-10 cm² și grosimea de 0,1-0,5 mm. Procedeul include: i) o etapă de curățare a substratului de sacrificiu (folie de titan, oțel inoxidabil sau cupru) în plasmă de argon și hidrogen, timp de 5-10 min și ii) depunerea

grafenelor verticale prin injectarea unui jet de plasmă de argon (gazul transportor: 100-2000 SLM) ce transportă cantități mici de acetilenă (gazul precursor: 1-4 SCCM) în prezența hidrogenului (gazul activ: 20-40 SCCM). În timpul creșterii nanopereților de carbon puterea sursei de radiofrecvență (RF) este cuprinsă în intervalul 50-400 W, presiunea din interiorul incintei prezintă valori de 1-3 mBar, iar temperatura substratului este cuprinsă în intervalul 400-800 °C, în funcție de proprietățile structurale și morfologice ce se doresc a fi induse. Timpul de depunere este fixat în intervalul 30 min-3 h, în funcție de grosimea și de încărcarea dorită a stratului microporos (grosime: 0,5-15 μm; încărcare: 0,1-0,6 mg cm⁻²).

Stratul microporos astfel obținut este lăsat să îmbătrânească în condiții normale de temperatură și presiune timp de 3-6 zile pentru a căpăta caracterul puternic hidrofob. Deși filmul inițial de grafene verticale este puternic hidrofil, această stare nu este stabilă, deoarece în timp se petrec transformări structurale datorate oxidării suprafeței filmului și pasivării legăturilor carbonice libere de la suprafața filmului. Acest fenomen, denumit maturare sau proces de reconstituire hidrofobică, se petrece doar la suprafața filmului și nu afectează structurile interioare.

Catalizatorul de platină/platină pe suport carbonic/aliaje ale platinei este aplicat în straturi succesive, subțiri și uniforme pe suprafața stratului microporos obținut în etapa anterioară, prin pulverizarea cu un aerograf cuplat cu un compresor de aer, la presiuni de 1-2 bari, a unei cerneli de catalizator pe bază de platină (platină pulbere nanometrică sau platină pe suport de carbon 20-80% sau aliaje ale platinei: Pt-Cu: 60-70% Pt, 30-40% Cu; Pt-Ru: 50-60% Pt, 40-50% Ru; Pt-Co: 70-80% Pt, 20-30% Co; Pt-Ni: 60-80% Pt, 20-40% Ni; Pt-Cr: 90%-95% Pt, 5-10% Cr). Cernela este realizată din catalizator umectat cu apă ultrapură (0,01-0,5 mL per mg Pt/C) și amestecat cu o concentrație de 10-25% soluție de rășină perfluorinată schimbătoare de ioni (Nafion[®], Fumapem sau Fumasep) dispersată într-un alcool (etanol, metanol sau alcool izopropilic) cu cantități de 0,05-1 mL per mg Pt/C. Înainte de depunere mixtura se ultrasonează cu un procesor de ultrasunete (1000 W, 20-80 kHz) timp de 5-20 minute până la omogenizare. Ultrasonarea se realizează cu pauze de 5 minute după 1-2 minute de ultrasonare pentru a evita încălzirea mixturii peste temperatura de fierbere a alcoolului. Uscarea fiecărui strat de cernelă de catalizator se realizează pe suprafața unei plite de transfer încinsă la temperaturi de 50-80°C pentru a asigura o uscare rapidă a cernelii.

Pulverizarea cernelii de catalizator se realizează uniform pe suprafața celor două filme de strat microporos astfel încât după uscare se obțin două substraturi de nanoporeți de grafene verticale, acoperite în totalitate cu catalizator. Straturile de catalizator de platină sau aliaje ale acesteia uscate prezintă încărcări de: 0,05-0,5 mg Pt cm⁻² la anod și 0,1-1 mg Pt cm⁻² la catod. Pentru a accelera reacția catodică de reducere a oxigenului (reacție mult mai lentă decât reacția anodică de oxidare a hidrogenului), cantitatea de platină pulverizată la catod trebuie să fie dublă față de cantitatea depusă la anod.

În timpul pulverizării substratul detașabil este încălzit la temperaturi de 50-70 °C pentru a asigura o uscare rapidă a cernelii de platină. Cerneala este pulverizată în cantități mici, în straturi succesive, astfel încât rășina lichidă din cerneala catalizatorului percolează doar parțial rețeaua poroasă a filmului de grafene verticale. În acest fel ancorarea catalizatorului de stratul microporos este realizată fără a pătrunde până la suportul detașabil. În cazul în care cantitatea de cerneală pulverizată este prea mare, rețeaua de grafene verticale poate fi ruptă sau se poate forma o peliculă prin acumularea Nafionului la interfața dintre stratul de grafenă și stratul de sacrificiu. Formarea acestei pelicule este un efect nedorit, deoarece 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.

În final, plăcile astfel realizate sunt lăsate la uscat într-o etuvă la temperaturi de 50-70 °C timp de 30 min-1 h, pentru a elimina urmele de alcool rămase în stratul de catalizator. Această etapă este necesară deoarece urmele de alcool pot provoca microexplozii în etapa de transfer termic.

Tratamentul membranei schimbătoare de ioni, formată din copolimeri ai PTFE cu acidul perfluorosulfonic, în formă acidă (H⁺), se realizează inițial în apă deionizată sau apă oxigenată 3-10%, timp de 2-6 h și ulterior în acizi diluați (acid azotic, acid clorhidric sau acid sulfuric) cu concentrații de 0,2-5%, la 20-80 °C, timp de 2-6 h. Păstrarea membranelor se realizează în același acid în care au fost condiționate. Înainte de utilizare membranele se clătesc în apă deionizată de 3-5 ori și se usucă la temperaturi de 50-80 °C, timp de 12-24 h.

Transferul termic al straturilor. Cele două straturi de catalizator de platină ancorate pe suprafața straturilor microporoase de grafene verticale se presează, utilizând o presă hidraulică cu încălzire, de o parte și de alta a unei membrane schimbătoare de protoni, la temperaturi cuprinse între 90 și 125 °C și presiuni de 1-6 kPa cm⁻². Temperatura este crescută lent (în timp ce

ansamblul se află sub presiune), cu $3-7\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ și menținută timp de 15 minute pe palier. Răcirea se realizează liber timp de 10-15 h, în aceleași condiții de presiune.

Se detașează mecanic substratul de sacrificiu de ansamblul membrană-electrod-strat microporos astfel încât stratul microporos își păstrează intactă rețeaua interconectată de grafene.

În final se atașează mecanic două folii de suport carbonic (hârtie carbonică sau pânză carbonică) de o parte și de alta a ansamblului membrană-electrod-strat microporos obținut conform invenției.

Figura 1 prezintă schematic procedeul invenției, prezentat mai sus, punând în evidență etapele acestuia: (a) depunerea MPL în jet de plasmă de radio-frecvență; (b) MPL de film de grafene verticale depus pe substratul de sacrificiu; (c) Pulverizarea cernelii de catalizator pentru a forma electrozii (catod și anod); (d) presarea la temperaturi și presiuni mici a două substrate obținute după metoda prezentată la punctele (a-c); (e) detașarea substratelor de sacrificiu; (f) realizarea MEA-GDL prin adăugarea unui strat suport (hârtie carbonică) lângă stratul microporos.

EXEMPLU

Un exemplu de utilizare a invenției este descris în continuare.

Depunerea stratului microporos. Metoda RF-PECVD de depunere a stratului microporos compus dintr-un film de grafene verticale cu o grosime de $10\text{ }\mu\text{m}$, o încărcare de $0,3\text{ mg cm}^{-2}$ și o suprafață de $6,25\text{ cm}^2$, implică creșterea filmelor utilizând doi pași: i) curățarea unei folii flexibile de titan (substratul de sacrificiu) cu o grosime de $0,1\text{ mm}$ și o suprafață de $6,25\text{ cm}^2$ cu un jet de plasmă de argon (1400 SLM) în care se injectează hidrogen (25 SCCM) timp de 10 minute pentru a îndepărta impuritățile de la suprafața substratului și ii) depunerea pe suprafața substratului de sacrificiu a grafenelor verticale prin expunerea acestuia la o plasmă de argon (1400 SLM), generată de o sursă RF cu o putere de 300W, în care se injectează hidrogen și acetilenă ($\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2:25/2\text{ SCCM}$) timp de o oră. Temperatura substratului este menținută la $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ și presiunea în cameră în timpul depunerii asigurată de sistemul de pompare este de ordinul 1 mBar.

Straturile microporoase de pereți de grafene verticale sunt lăsate în condiții normale de presiune și temperatură să îmbătrânească timp de 3 zile pentru a obține caracterul superhidrofob.

Stratul de catalizator se realizează prin pulverizarea cu ajutorul unui aerograf cuplat la un compresor cu aer (presiune 1 bar) a 3 straturi, respectiv 6 straturi (s-au introdus în aerograf câte 200 μL cerneală pentru fiecare strat) de cerneală de catalizator de platină pe suport de carbon pe suprafața celor două filme de grafene verticale obținute anterior pentru a obține anodul, respectiv catodul. Datorită pierderilor de catalizator (până la 50% în funcție de presiunea de pulverizare și de suprafața suplimentară acoperită) în timpul depunerii cerneala se prepară în cantități mari astfel: 100 mg catalizator comercial de platină HiSPEC™ 9100 (60% particule de platină pe suport de carbon), 300 mg soluție de rășină perfluorinată de Nafion® de concentrație 5% (15% Nafion din cantitatea de Pt/C), 2 mL apă ultrapură și 10 mL izopropanol. Mixtura se ultrasonează utilizând un procesor ultrasonic (1000W, 40 kHz) timp de 10 minute până la omogenizare. Ultrasonarea se realizează fracționat, cu întreruperi de 5 min la fiecare 2 min de ultrasonare. În timpul pulverizării stratul de sacrificiu este încălzit la temperatura de 60 °C, temperatură care se menține timp de 30 minute și după încetarea depunerii. Încărcarea finală a catalizatorilor de platină (după uscarea cernelii) este de 0,2 mg Pt cm^{-2} la anod și 0,4 mg Pt cm^{-2} la catod.

Membrana schimbătoare de protoni, Nafion™ 1110, formată dintr-un copolimer de PTFE/acid perfluorosulfonic în formă acidă (H^+), cu o grosime de 254 μm , se condiționează prin tratarea cu apă deionizată timp de 4 ore la 75 °C și apoi cu o soluție de acid clorhidric 1% timp de 2 h, la 70 °C. După schimbarea soluției de condiționare și înainte de utilizare membrana se spală în 3 rânduri cu apă ultrapură și se usucă la temperatura de 60 °C timp de 24 ore.

Transferul termic. Se presează, utilizând o presă hidraulică cu încălzire, cele două substraturi de o parte și de alta a membranei polimerice timp de 15 minute, la temperatura de 120°C și presiunea de 2 kPa cm^{-2} . Presarea începe la rece, apoi încălzirea se face treptat, cu 5 °C min^{-1} , până la 120 °C, temperatură la care se menține un palier de 15 minute.

Ansambele MEA se obțin prin detașarea substratelor de sacrificiu fără a deteriora filmele de grafene verticale acoperite de catalizatorii de platină, care 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.

REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere a ansamblului membrană-electrozi-straturi microporoase pentru pilele de combustie **caracterizat prin aceea că**, se prepară două straturi microporoase stabile, superhidrofobe și conductoare electric prin depunerea unor filme de grafene verticale pe două substraturi de sacrificiu utilizând tehnica de depunere chimică în fază de vapori asistată de plasmă de radio-frecvență; se prepară stratul de catalizator prin pulverizarea uniformă în straturi succesive și uscarea unei cerneli de catalizator direct pe suprafața celor două filme de pereți de grafene verticale obținute anterior; se transferă termic la temperaturi reduse straturile microporoase de grafene verticale, acoperite de catalizatori pe bază de platină de o parte și de alta a unei membrane polimerice de Nafion în formă H^+ ; se produce ansamblul MEA-GDL prin detașarea substraturilor de sacrificiu, astfel încât filmele integrale de grafenă acoperite cu straturile de catalizator rămân atașate de o parte și de alta a membranei de Nafion.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, stratul de catalizator prezintă încărcări de 0,05-0,5 mg catalizator cm^{-2} la anod și 0,1-1 mg catalizator cm^{-2} la catod și folosește drept materie primă platină pură sub formă de pulbere nanometrică, platină pe suport de carbon 20-80%, sau aliaje ale platinei: Pt-Cu: 60-70% Pt, 30 -40% Cu; Pt-Ru: 50-60% Pt, 40-50% Ru; Pt-Co: 70-80% Pt, 20-30 % Co; Pt-Ni: 60-80% Pt, 20-40% Ni; Pt-Cr: 90%-95% Pt, 5-10% Cr.

3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, temperatura de transfer termic este redusă, fiind cuprinsă în intervalul 90-125°C.

DESEN EXPLICATIV

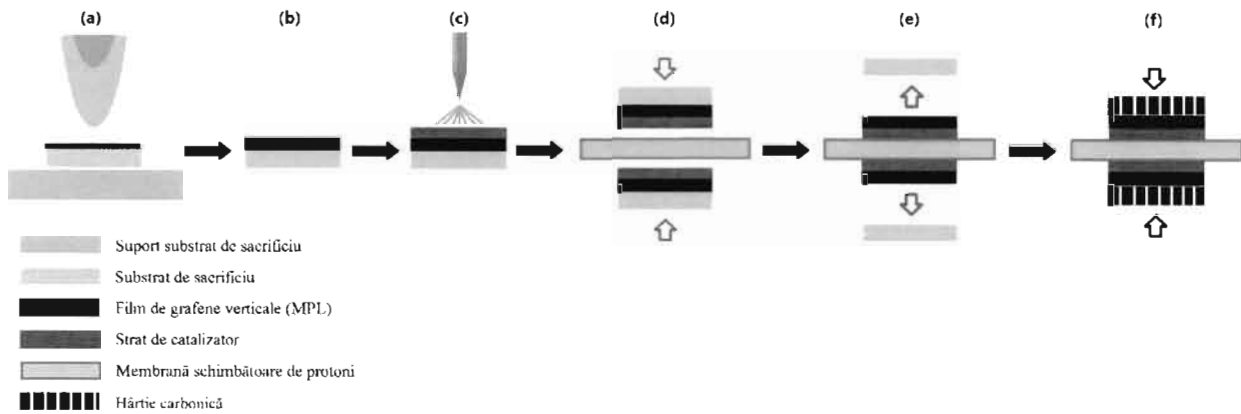


Figura 1. Schema procedurii de obținere a ansamblului membrană-electrozi-straturi de difuzie a gazului (straturi microporoase și straturi suport)