



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2023 00803**

(22) Data de depozit: **06/12/2023**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2024 BOPI nr. **4/2024**

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

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

• **RĂCEANU MIRCEA, STR.SUB COASTĂ,
NR.4, BĂILE OLĂNEȘTI, VL, RO;**
• **IORDACHE MIHAELA,
STR.G-RAL MAGHERU, NR.16, BL.H, SC.B,
AP.12, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **BORȚA SIMONA ELENA, STR.BULETA,
NR.72, SAT BULETA, COMUNA MIHĂEȘTI,
VL, RO;**
• **OUBRAHAM ANIȘOARA, ALEEA
TRANDAFIRILOR, NR.3, BL.B9, SC.A, ET.2,
AP.10, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **CARCADEA ELENA, CALEA LUI TRAIAN
NR.60, BL.S31, SC.A, ET.4, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE FIBRE DE CARBON DECORATE
CU NANOPARTICULE DE Pd, CU APLICAȚII ÎN PILELE
DE COMBUSTIBIL**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material compozit pe bază de fibre de carbon decorate cu paladiu, pentru producerea de straturi de difuzie pentru pile de combustibil. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: prepararea unei soluții polimerice de poliacrilonitril și dimetilformamidă, adăugarea unui precursor de Pd de tip clorură de paladiu, sub agitare timp de 10 min, electrofilarea soluției în câmp electric și tensiune de 18 kV, la temperatura camerei, rezultând filamente polimerice conținând sare de Pd care se

carbonizează la 1200...1500°C într-un cuptor tubular în mediu inert din care se obțin fibre neșesute de carbon decorate cu paladiu sub forma unui compozit poros de culoare neagră care prezintă structură mezoporoasă și caracteristici de material superhidrofob, cu unghi de contact între 101,8°C și 144,8°C.

Revendicări: 3
Figuri: 5

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



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a	2023 0803
Data depozit	06-12-2023

Documentația tehnică

Procedeu de obținere fibre de carbon decorate cu paladiu, cu aplicație în pilele de combustibil

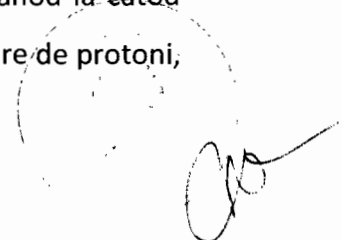

Descrierea invenției

Invenția se referă la un procedeu de obținere de fibre de carbon decorate cu paladiu și la utilizarea acestora pentru fabricarea de materiale compozite, cu aplicație în producerea de straturi de difuzie pentru diferite dispozitive electrochimice, cum ar fi pilele de combustibil.

Procedeu, conform invenției, conduce la fibre carbonice neșesute decorate cu nanoparticule de paladiu, care, cu adaosuri de materiale carbonice, pot fi folosite în obținerea de straturi de difuzie cu proprietăți îmbunătățite, în termeni de hidrofobicitate, rezistivitate electrică și porozitate.

Generarea și stocarea durabilă a energiei sunt esențiale pentru reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră și pentru atenuarea schimbărilor climatice. Pilele de combustibil cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC) sunt printre cele mai promițătoare dispozitive de generare energie pe cale electrochimică datorită eficienței ridicate, densității mari de putere și emisiilor scăzute. În comparație cu alte dispozitive electrochimice precum bateriile, care au practic configurații similare cu PEMFC, deși ambele tipuri de dispozitive permit ca energia chimică conținută în vectorii energetici obținuți din surse regenerabile să fie convertită în energie electrică, PEMFC, pe lângă faptul că prezintă o stabilitate de funcționare pe termen lung mult mai mare, au și alte avantaje specifice, precum absența componentelor lichide (ceea ce face ca utilizarea lor în dispozitivele mobile să fie practică), nu există componente toxice în afara celulei, nu există reacții de precipitare, care să le limiteze densitatea energetică, nu au electroliți cu rezistență ohmică mare (electroliți neapoși), care ar putea prezenta probleme de evaporare și instabilitate și constituie probleme serioase de siguranță.

Ansamblul membrană-electrod (MEA) este componenta de bază a pilei de combustibil PEMFC. Pe partea anodică a MEA, un combustibil (hidrogen) difuzează prin membrană și întâlnește la catod oxidantul (oxigen/aer). Catalizatorii de pe fiecare parte a membranei PEM facilitează reacțiile chimice, iar membrana permite trecerea protonilor dinspre anod la catod menținând gazele separate. Un MEA tipic este compus din membrana schimbătoare de protoni,



cele două straturi de catalizator și cele două straturi de difuzie a gazelor (GDL). Ultima componentă îndeplinește sarcini critice în funcționarea PEMFC, cum ar fi distribuția gazului, transportul apei, conducția termică și electrică, asigurarea integrității mecanice a MEA. Astfel, straturile GDL trebuie să distribuie în mod optim reacții gazosi către electrozii care acoperă membrana, dar și să elimine apa și căldura. Cu cât gazele sunt distribuite mai omogen și mai uniform pe întreaga secțiune transversală, cu atât se produce mai multă energie electrică, iar ca rezultat, densitatea de putere a PEMFC va crește.

GDL este o structură poroasă realizată din fibrele de carbon dispuse într-o pânză de carbon sau prin presarea fibrelor de carbon într-o hârtie de carbon. GDL-urile comerciale produse astăzi posedă un strat microporos (MPL) și necesită tratament hidrofob prin acoperire cu politetrafloroetilenă (PTFE). MPL și PTFE ajută la contactul cu membrana și la gestionarea apei. MPL folosește adesea PTFE ca liant pentru a crește hidrofobicitatea, ceea ce ajută la împiedicarea pierderii apei din membrană (acest fenomen conducând la uscarea membranei și la o rezistență mai mare și performanță mai scăzută).

GDL este un material conducător electric situat între straturile de catalizator și plăcile bipolare, care are următoarele roluri: transferul reactanților gazoși dinspre plăcile bipolare spre straturile de catalizator; transportul apei produse la catod, de la straturile de catalizator spre plăcile bipolare; transferul electronilor generați în reacția electrochimică printr-un circuit extern; îndepărtarea căldurii; rol de suport mecanic al membranei.

Pentru aplicațiile în PEMFC este tot mai necesară optimizarea structurii stratului de difuzie, pentru a oferi caracteristici superioare, în special rezistivitate electrică și hidrofobicitate. În general, în fabricarea stratului GDL, este indicată hârtia din fibre de carbon, datorită proprietăților de compresibilitate și ușurinței de manipulare, precum și a gradului de rigiditate, a rezistenței electrice.

Performanțele PEMFC sunt condiționate de managementul apei din sistem, întrucât este necesar un echilibru adecvat între cerințele de hidratare (umidificarea gazelor și umidificarea membranei) și eliminarea excesului de apă. Există două surse principale de apă lichidă: (i) apa produsă la catod și (ii) condensul care provine din alimentarea continuă cu gaze umezite o dată cu consumarea reactanților, când presiunea vaporilor depășește presiunea de saturație.

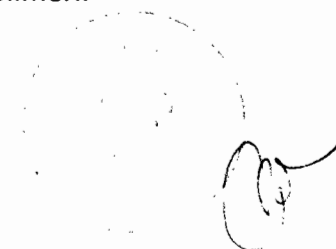
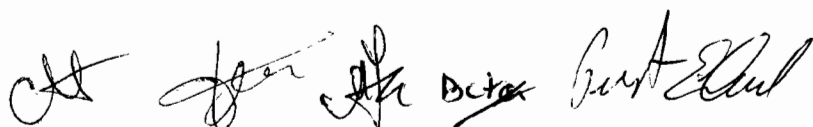


Optimizarea morfologiei tridimensionale și a hidrofobicității GDL este un pas către îmbunătățirea performanței PEMFC. În mod convențional, stratul GDL este produs prin aranjarea fibrelor de carbon prin procedee specifice și introducerea unor materiale de armare metalică pentru a crește rigiditatea stratului de difuzie. Proprietățile fibrelor de carbon sunt folosite în ultimul deceniu pentru producere de materiale compozite, în special datorită cerinței de materiale cât mai ușoare și cât mai rezistente. În ceea ce privește raportul rezistență/greutate, fibra de carbon reprezintă materialul cel mai potrivit ce poate fi produs actual la scară industrială.

În prezent, nanofibrele de carbon sunt utilizate ca materiale pentru electrozi și membrane pentru baterii, supercondensatori, pile de combustibil și celule solare. Membranele din nanofibre sunt folosite cu succes și pentru filtrarea ultra-pură a aerului, tratarea apelor uzate, purificarea apei și purificarea la presiune joasă. Impactul semnificativ al tehnologiilor de fabricare nanofibre se datorează disponibilității unei game largi de materiale care pot fi utilizate pentru producția de nanofibre, cum ar fi polimeri naturali și sintetici, metale și oxizi metalici, nanomateriale pe bază de carbon și compozite.

Până în prezent, au fost raportate în literatură diverse tehnici de fabricare de nanofibre sub diferite clasificări. Spre exemplu, tehnicile de fabricare nanofibre pot fi clasificate ca abordări de sus în jos și de jos în sus. În abordările de sus în jos se produc nanofibre prin măcinare mecanică, rafinare sau tăiere secvențială. În abordările de jos în sus se produc nanofibre prin depunere fizică sau chimică din vapori, filare în câmp centrifugal, auto-asmblare, separarea fazelor, sinteza prin liofilizare, polimerizare interfacială și filare.

Tehnicile de filare a fibrelor pot fi clasificate în electrofilare și tehnici alternative de filare. În contextul actual, în care nanotehnologia pune accentul pe dimensiune și formă în domeniul nanostructurilor, dintre procedeele de producere fibre carbonice nețesute, electrofilarea a devenit metoda cea mai folosită pentru prepararea nanofibrelor. Electrofilarea folosește forțe electrostatice, în timp ce tehnicile alternative de filare folosesc alte forțe (de ex. forța gravitațională, forța centrifugă, aer presurizat) pentru a produce fibre cu diametru de până la 100 nm prin manipularea firelor încărcate de soluții de polimeri sau topituri de polimeri.



Între tehnicile enumerate, *electrofilarea* are mai multe avantaje: (i) poate fi utilizată cu toate tipurile de materiale principale (de ex. polimeri, ceramică, compozite) direct sau indirect (adică electrofilarea materialului de bază urmat de tratament termic); (ii) nanofibrele pot fi funcționalizate înainte de filare (prin amestecarea soluției de polimer), după filare (funcționalizare la suprafață) sau prin utilizarea electrospinning de tip core-shell; (iii) costuri reduse și disponibilitate comercială a instalațiilor pentru producția industrială; (iv) nanofibrele pot fi depuse pe o varietate de substraturi (metal, sticlă, strat microfibras) cu încărcătură statică mai mică. În general, diametrul fibrei, morfologia, alinierea și orientarea moleculară sunt influențate de solvent, colector, tensiunea aplicată, distanța vârf-colector și debitul soluției. Din punct de vedere tehnic, diferite tipuri de colectoare (de exemplu, bucată plată de metal, disc rotativ, tambur rotativ sau cadru rotativ) au fost dezvoltate pentru a controla orientarea fibrelor. Prin creșterea sau coborârea tensiunii aplicate, lungimea fibrei poate fi mărită și, respectiv, dimensiunea fibrei poate fi redusă. Morfologia finală a fibrei poate fi modificată de la o formă circulară la una plată, prin schimbarea distanței duză-colector. Pentru dispersia apoasă a polimerului, este necesară o distanță mai mare pentru a usca fibrele. Tensiunea aplicată și rata de curgere a polimerului din seringă sunt, de asemenea, factori cruciali. La tensiuni mai mari, diametrul fibrei este mai redus. Nanofibrele produse prin această metodă au avantajele unei suprafețe specifice mari, raportată la volum, porozitate mare și un număr mare de pori în fibre.

Tehnicile de electrofilare funcționează cu soluții de polimeri. De obicei, polimerul este dizolvat într-un solvent volatil (5-25% polimer: solvent) și alimentat în seringă. Soluția de polimer este împinsă cu o viteză specifică prin vârful seringii prin pompă externă cu piston mecanic. Concentrația de solvent (până la 30%) dă proprietăți vâscoelastice suficiente. Când are loc polarizarea tensiunii electrice între vârful metalic (acul) și colectorul plasat la o distanță de câțiva cm, picătura de soluție generează filamente polimerice. În consecință, se produce un jet, iar picătura este deformată într-un con Taylor. Când viteza de alimentare a soluției este crescută, intensitatea câmpului electric ar trebui să fie și ea crescută prin aplicarea unei tensiuni mai mari sau prin micșorarea distanței dintre vârful seringii și colector. Viteza jetului și vitezele de deformare pot atinge valori de câțiva m/s și respectiv până la 10^7 s^{-1} [1,2].



Fibrele neșesute obținute prin electrofilarea soluțiilor polimerice sunt extrem de flexibile, au suprafețe specifice și porozități mari și au aspect de pânze. Electrofilarea permite dezvoltarea de noi materiale anodice sau catodice pentru PEMFC. Adăugarea de săruri la soluția de electrofilare crește conductivitatea soluției permițând astfel controlul mai bun al diametrului și morfologiei fibrei. În plus, datorită performanțelor electrochimice așteptate și gradului ridicat de scalabilitate, nanofibrele de carbon decorate cu metale pot fi candidații ideali pentru electrozii de generație următoare, de exemplu pentru PEMFC ori baterii.

Prezenta invenție se referă la producerea unui strat de difuzie a gazelor pentru pilele de combustibil, format din fibre de carbon decorate cu paladiu, acest strat având multiple roluri: de a favoriza eliminarea apei produse în reacția electrochimică, de a transfera electronii datorită conductivității excelente a materialului preparat, dar și rol electrochimic datorită metalului nobil introdus.

Această invenție se bazează pe un concept nou conform căruia, un material neșesut confecționat din fibre carbonice poate fi în același timp mai permeabil la trecerea unui gaz, în comparație cu hârtia de carbon, favorizând alimentarea mai uniformă a gazelor, dar poate avea și rol electrochimic.

Pentru a conferi rolul electrochimic, dar și dat fiind faptul că, platina (catalizatorul uzual pentru PEMFC) este cel mai rar metal din categoria de metale nobile, s-a ales un alt metal din aceeași grupă a metalelor platinice și anume paladiul, care posedă proprietăți chimice și electrochimice asemănătoare.

Rezistența la coroziune a structurilor de compozite carbonice depinde de diferiți parametri ca suprafață specifică, morfologia sau porozitatea. Rezistența la coroziune a carbonului, în special pentru aplicația PEMFC este legată de structura grafitică a carbonului, iar hidrofobicitatea este considerată un factor semnificativ de îmbunătățire a rezistenței la coroziune a compozitului carbonic.

Poliacrilonitrilul este precursorul predominant în fabricarea fibrelor de carbon. Datorită conductivității electrice și suprafeței specifice ridicate, a rezistivității electrice și mecanice bune la coroziune, proprietăți oferite prin grafitizare, în această invenție au fost luate în considerare


The bottom of the page features several handwritten signatures in black ink, including one that appears to be 'D. B. B.' and another that looks like 'D. B. B.'. To the right of these signatures is a circular stamp, possibly a seal or a logo, which is partially obscured by the ink.

pentru fabricarea GDL, fibrele de carbon produse prin electrofilarea fibrelor polimerice de PAN pentru a fi decorate cu particule de paladiu.

Invenția propune o tehnică inovativă de producerea stratului GDL, utilizând avantajele oferite de nanofibrele de carbon produse prin tehnica electrofilării (cu efect în creșterea porozității), prin procesul de carbonizare-grafitizare (cu efect asupra rezistenței la coroziune), prin utilizarea unor adaosuri de materiale grafenice (cu efect în creșterea hidrofobicității) și prin adăugarea de săruri în soluția de electrofilare (cu efect în creșterea conductivității soluției polimerice permițând controlul diametrului și morfologiei fibrei).

Literatura cercetată arată că au fost preparate prin electrofilare nanofibre de carbon (CNF), pornind de la precursorul polimeric PAN, cu adăugare de paladiu (Pd). Parametrii electrofilării au fost: viteza de alimentare cu soluție de 0.01 ml min^{-1} , câmp electric de 5–20 kV, temperatură de 20 °C, viteză de rotație a colectorului de 200 rpm. Nanofibrele de carbon decorate cu paladiu (Pd/CNF) au fost preparate prin dizolvarea PAN în solventul DMF (dimetilformamidă) pentru a produce soluția de polimer. Concentrația soluției a fost fixată la 10%, iar conținutul de Pd a fost între 1.0 la 2.5%. Pentru 30 g de soluție de polimer s-au dizolvat 3 g de PAN, în timp ce conținutul de Pd a fost de 0.30 și 0.75 g, iar conținutul de DMF a fost de 27.0, 26.7 și 26.25 g. Au fost obținute prin electrofilare următoarele probe: CNF (martor) cu 10% PAN, CNF cu 1.0% Pd și CNF cu 2.5% Pd. Nanofibrele obținute au trecut apoi prin etapă de stabilizare în aer (1 oră, 240 °C). După aceea, a avut loc etapa de carbonizare la 900 °C (sub N_2). Au fost preparate CNF finale de PAN și Pd/PAN. Analiza XPS a confirmat formarea de Pd/CNF. Stările de valență ale Pd au fost identificate fie ca Pd^{4+} , Pd^{2+} , fie Pd metalic. Pd metalic are proprietăți similare cu cele ale metalelor prețioase, iar mobilitatea electronilor este excelentă. Pd este prezent în stările de valență Pd^{2+} și Pd^{4+} în etapa de stabilizare a procesului de fabricație CNF și este transformat în Pd^{0+} după tratamentul termic, la temperatură înaltă în etapa de carbonizare [3]. Dezavantajul acestei metode îl constituie adăugarea de Pd în forma metalică, ca pulbere, ceea ce nu asigură formarea de legături chimice între carbon și paladiu, compozitul final fiind mai mult un amestec fizic al fibrelor de carbon cu paladiu (cu starea de valență Pd^{0+}).

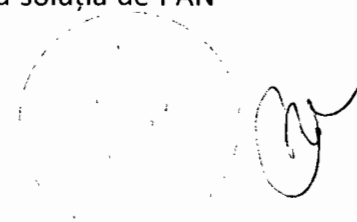
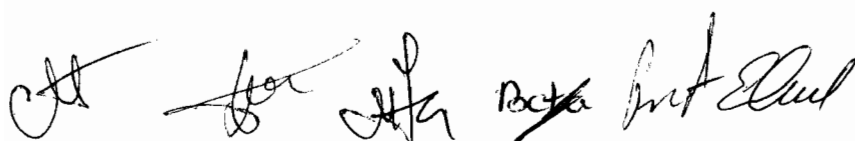
Conform altei referințe au fost preparate nanofibre de carbon decorate cu paladiu (Pd/CNF) în etape succesive. Astfel, se obțin inițial fibre de carbon electrofilate și carbonizate



(CNF), plecând de la soluția de electrofilare, preparată prin dispersarea a 1 g de PAN în 10 mL de DMF și agitarea amestecului la 60 °C (12 h), până se obține un lichid vâscos transparent galben. Apoi, soluția a fost alimentată într-o seringă, de unde este injectată printr-un ac din oțel către colector. Nanofibrele polimerice se depun sub forma unei membrane, care a fost prelucrată prin tăiere în membrane de 10 * 10 cm, acestea fiind utilizate în continuare pentru prepararea catalizatorilor Pd/CNFs prin metoda de impregnare umedă. În acest scop, 0.1 g de CNF au fost dispersate în 7.5 ml soluție apoasă de PdCl₂ (preparată prin dizolvarea ultrasonică a PdCl₂ în soluție de acid clorhidric, raportul molar PdCl₂:HCl de 1:2) și agitate la 30°C (2 ore). După impregnare, catalizatorii au fost filtrați, spălați și uscați (70°C, 6 ore). Membrana cu Pd a fost introdusă într-un cuptor tubular pentru calcinare la 700°C (în argon) cu o viteză de încălzire de 5°C/min, menținută timp de 2 ore și apoi răcită natural. Analiza elementară și analiza de suprafață XPS au confirmat prezența celor patru elemente (C, N, O și Pd) în toți catalizatorii. Se menționează încărcări de Pd cuprinse în domeniul de concentrații masice 0.01 și 1.42% [4]. Dezavantajele acestei metode sunt legate în primul rând de obținerea de Pd/CNF în etape succesive de sinteză, precum și de dificultățile tehnice, ce derivă din manipularea membranelor de pânze subțiri obținute după electrofilare.

Conform altei referințe au fost preparate nanofibre de Pd/CNF printr-un proces de carbonizare a nanofibrelor electrofilate obținute dintr-o soluție formată din PAN și Pd (Ac)₂. În compozitul nanostructurat obținut există o legătură fermă între nanoparticulele de Pd (Pd NP) și fibrele de carbon, întrucât Pd NP au fost încorporate în nanofibrele de carbon. Pd-NP/CNF au fost preparate prin carbonizarea nanofibrelor compozite electrofilate din soluția de PAN/Pd(OAc)₂. Soluția care conține 10% în greutate PAN și 3.3% în greutate Pd(OAc)₂ în DMF a fost electrofilată în câmp electric la tensiunea de 30 kV. Carbonizarea compozitelor și reducerea Pd²⁺ au condus la formarea de Pd NP decorate pe nanofibrele electrofilate și carbonizate în cuptor la temperatură de 550 [5]. Dezavantajele acestei metode sunt tensiunea mare aplicată în câmpul electric (30 kV) pentru obținerea filamentelor de Pd-CNF, precum și temperatura indicată pentru calcinare 550 C, care nu poate asigura calcinarea totală.

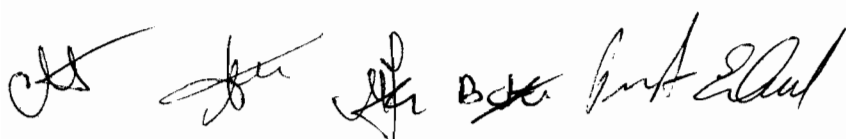
Conform altei referințe s-au folosit nanoparticule de Pd de 4 nm integrate în CNF în procesul pentru dehidrogenarea acidului formic. CNF au fost fabricate utilizând soluția de PAN



9% în DMF, electrofilată apoi la 20 kV. Nanofibrele de PAN au fost stabilizate în aer prin încălzire la 250 °C (2 ore) într-o etuvă și apoi tranferate într-un cuptor tubular pentru carbonizare la 1100 °C (1 oră) sub argon (viteză de încălzire de 10 °C min⁻¹). CNF au fost carbonizate la 1100 °C sub argon și funcționalizate cu amină prin sinteză într-un balon cu fund rotund care conține agitator magnetic, unde s-au adăugat 100 mg de CNF, apoi 8 ml de acid azotic conc. (65 %). Amestecul a fost refluxat la 90°C timp de 8 ore. CNF au fost obținute prin filtrare în vid (filtru cu membrană PVDF) și spălate cu AD până la pH neutru. Produsul de reacție a fost uscat în cuptor cu vid la 60 °C (24 de ore). Încărcarea NH₂-CNF cu Pd: într-un balon cu agitator magnetic, 10 mg de NH₂-CNF au fost dispersate în 10 ml de apă DI. Reacțiile s-au desfășurat în condiții bazice (adăugare de NaOH) ori în condiții acide HCl (apos). Amestecul a fost agitat la 1000 rpm urmat de adăugarea prin picurare a 30 mM K₂ [PdCl₄] (apos). Amestecul a fost agitat timp de 1 oră și apoi s-au adăugat 500 μL de NaBH₄ 0.5 M (apos), apoi agitare încă 1 oră. Produsul Pd/CNF a fost obținut prin filtrare la vid (filtru cu membrană PVDF). Produsul a fost spălat cu apă distilată și uscat la 60 °C (24 ore). Acest proces se realizează în două etape, iar conținutul de Pd determinat de ICP-OES a fost de aprox. 5.7% în greutate pentru reacția la pH 3, în timp ce în cazul pH-ului 11, conținutul a fost de 1.5% [6]. Dezavantajele acestei metode sunt: număr mare de etape de lucru pentru obținerea Pd/CNFs precum și complexitatea lor.

Nanofibrele de carbon dopate cu Pd-Co au fost preparate folosind tehnica de electrofilare. Astfel, pentru a prepara Pd NPs/CoAc/PVA s-au amestecat 15 g PVA (10% în greutate) și 5 g de soluție apoasă CoAc, apoi s-au adăugat 0.05 g Pd NPs; coloidul final a fost agitat la 50 °C timp de 5 ore. Paladiul este un metal foarte scump în comparație cu cobaltul, așa că pentru a introduce un catalizator ieftin a fost utilizată o cantitate mică de Pd. Compozitele formate din nanofibre au fost inițial uscate timp de 24 de ore la 80 °C sub vid și apoi calcinate la 700 °C timp de 5 ore în atmosferă de vid ridicat (1 × 10⁻⁶ atm). PVA a fost utilizat deoarece are un conținut ridicat de carbon, de asemenea, prezența cobaltului sporește grafitizarea acestuia. Rolul carbonului a fost doar de a forma un strat protector care acoperă metalul [7]. Dezavantajul metodei este metoda de lucru abordată, sol-gel, care este o metodă laborioasă.

Conform altei referințe, s-au fabricat fibre polimerice de PAN, care după carbonizare la 800 °C în Ar, au condus la CNF uniforme (diametre de 100–200 nm). CNF au fost uscate (80 °C,



timp de 24 ore), urmate de stabilizare la 250 °C (4 ore în aer) și apoi carbonizarea a avut loc la 800 °C (2 ore) în atmosferă de argon. În timpul carbonizării, fibrele au fost expuse la vapori de apă din gazul Ar barbotat printr-o baie de apă. Cantitatea de vapori a fost ajustată prin controlul temperaturii băii (40 °C) și a timpului de expunere la vaporii de apă în timpul carbonizării, care a fost variat de la 0 ore la 2 ore. Soluția de paladiu de 1% a fost preparată prin dizolvarea PdCl₂ în soluție DMF, iar soluția rezultată a fost agitată energic la 60 °C pentru dizolvare completă. Soluția PAN a fost trimisă spre partea interioară a duzei, iar soluția de Pd a fost pulverizată prin partea exterioară a duzei. Fibrele acoperite cu sare de Pd au fost stabilizate la 250 °C timp de 4 ore în aer, urmată de carbonizare la 800 °C timp de 2 ore sub o atmosferă de vapori de apă antrenați de Ar. Analiza chimică de suprafață XPS a confirmat că CNF au fost decorate cu Pd [8].

Este cunoscut faptul că adăugarea unor nanostructuri unidimensionale de tipul grafenelor în compozite poroase de fibre neșesute de carbon, conduce la formarea unui strat GDL cu structură și comportare bifazică, care permite un transfer optim de masă și sarcină, facilitând accesul reactanților gazoși la siturile catalitice, transportul electronilor către circuitul extern și transportul ionilor H⁺ către interfața membrană electrod [9].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui material compozit pe bază de fibre de carbon decorate cu paladiu printr-un procedeu care nu necesită condiții dificile de operare. Invenția descrie un procedeu de obținere GDL, care presupune următoarele etape: (a) obținerea fibrelor polimerice prin electrofilare, pornind de la PAN și sarea de paladiu (PdCl₂); (b) precarbonizarea fibrelor polimerice la 700 C; (c) carbonizarea și grafitizarea fibrelor la temperaturi 1200-1500 C; (d) amestecarea cu grafenă și cu politetrafluoroetilenă (PTFE); (e) realizarea stratului de difuzie conform metodei descrise în referința [9].

Procedeu de obținere a materialelor carbonice decorate cu nanoparticule de Pd este descris în cele ce urmează. 2 g polimer solid PAN a fost bine dispersat în 26 ml solvent DMF (99.8%, Aldrich) sub agitare ultrasonică timp de 1 oră și ușoară încălzire. La soluția obținută s-au adăgat 0.45 ml respectiv 0.9 ml soluție de clorură de paladiu (PdCl₂, 5%, HCl 10%, Aldrich) și s-a continuat ultrasonarea timp de 4 ore. Prepararea soluției (polimer - PdCl₂) prezintă avantajul de a favoriza reacția ulterioară de reducere a PdCl₂ în timpul pre-carbonizării, cu efect asupra stabilității

ott
for
Bete
bur A
Edul

CM

fibrelor carbonice decorate, precum și asupra proprietăților morfologice. Soluția obținută este transferată într-o seringă atașată dispozitivului de ultrafilare (Nanofiber Electrospinning Unit) (KATO TECH CO., LTD.) Soluția este apoi trimisă spre colector sub formă de filamente subțiri printr-o duză din oțel inoxidabil (diam. aprox. 0.5 mm) cu un debit de 0.132 ml/min, prin aplicarea unui câmp electric de 17 kV la un curent de 100 μ A, utilizând o unitate de alimentare DC de înaltă tensiune, distanța între duză și seringă fiind de 10 cm. Fibrele polimerice obținute după electrofilare au fost precalzinate la 700° C, apoi carbonizate într-un cuptor tubular (încălzire cu 1-5 °C min⁻¹, pentru a asigura obținerea unei porozități ridicate) la diferite temperaturi (1200, 1300, 1400 respectiv 1500° C) timp de 4 ore în atmosferă de azot. Fibrele de carbon obținute au fost apoi amestecate prin măcinare și ultrasonare până la omogenitate totală, cu grafenă (0.75 g) și PTFE (5 picături). Amestecul fibre carbonice – grafenă– PTFE a fost așezat într-o matriță *home-made* și presat cu o presă hidraulică la 30 – 70 kgF cm⁻² la 110-130 °C, timp de 3 minute, astfel încât să se obțină un strat cu grosimea medie de 0.2 – 0.5 mm.

Procedeu de realizare al stratului GDL constă în următoarele etape: pregătirea cavității matriței; curățarea suprafețelor ce vin în contact cu amestecul de pulberi; introducerea amestecului în matriță; presarea manuală a pulberilor până când se realizează compactarea acestora și umplerea completă a cavității matriței; îndepărtarea surplusului de material; comprimarea pulberilor în vederea obținerii stratului de difuzie al gazelor la grosimea dorită.

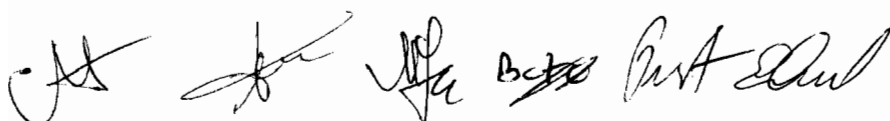
Pentru obținerea straturilor GDL conform invenției, se folosesc următoarele materii prime: PAN (Aldrich, Mw 150000), PTFE (Aldrich, 60 wt.% dispersie în apă), DMF (Scharlau), grafenă C/O atomic ratio = 2.5 - 2.6 (suprafața specifică 700 m² g⁻¹, Abalonix, Norvegia).

Se prezintă în continuare exemple de straturi de difuzie preparate conform invenției, în legătură cu Fig.1 - Fig.5, ce reprezintă:

-Figura 1 prezintă imagini de fibre polimerice electrofilate, fibre de carbon decorate cu Pd după calcinare; material compozit pe bază din fibre de carbon decorate cu Pd.

- Figura 2 prezintă imagini TEM, cu referire la fibre de carbon decorate cu Pd.

-Figura 3 prezintă analiza XPS cu referire la GDL fabricat din material carbonic decorat cu 2.79 % Pd: spectrul larg și spectre de înaltă rezoluție pentru C 1s, O s și Pd 3d; valorile numerice pentru straturile GDL preparate conform invenției sunt prezentate în tabelul 1.



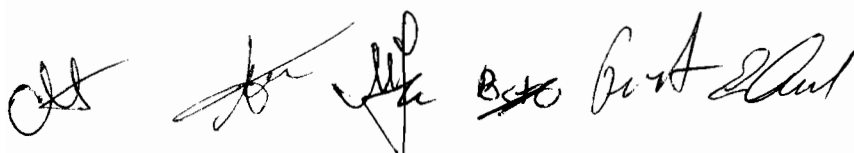
-Figura 4 prezintă analiza TGA, cu referire la fibre de carbon decorate cu Pd.

-Figura 5 prezintă analiza unghi de contact, cu referire la GDL fabricat din material carbonic decorat cu 2.79 % Pd. Valorile numerice pentru straturile GDL preparate conform invenției sunt prezentate în tabelul 1.

A fost utilizată metoda de microscopie electronică cu transmisie (TEM) pentru a studia morfologia Pd/CNF. Această analiză a confirmat prezența nanoparticulelor de Pd (puncte negre Fig. 2) și dispersia lor omogenă, care contribuie la creșterea activității catalitice. Măsurătorile de spectroscopie de fotoelectroni de raze X (XPS) au fost realizate pentru determinarea compozițiilor chimice ale fibrelor de carbon decorate cu Pd, utilizând spectrometrul de fotoelectroni de raze X, PHI-5000 VersaProbe, PHI-Ulvac/Physical Electronics). Spectrele XPS (un exemplu în Fig.3) au fost achiziționate utilizând radiația Al K α monocromatică (1486.7 eV), iar rezultatele sunt prezentate în tabelul 1. Pentru analiza termogravimetrică (TGA) a fost utilizat analizorul termogravimetric (NETZSCH, STA 449 F3 Jupiter). După cântărirea probelor, s-au efectuat scanări TGA, înregistrate la o viteză de 10°C/min în argon de la RT până la 830°C (Fig. 4). Analiza TGA a indicat stabilitatea fibrelor de carbon decorate cu Pd. Analizele de porozitate efectuate prin metoda Barret-Joyner-Halenda cu echipamentul Autosorb IQ Quantachrome au indicat valori între 0.021-0.037 cm³g⁻¹ (tabelul 1), caracteristice materialelor poroase, ceea ce conferă potențialul de a fi utilizate pentru dezvoltarea de straturi de difuzie.

Proprietățile straturilor GDL preparate au fost evaluate în termeni de: hidrofobicitate (prin măsurarea unghiului de contact), rezistivitate electrică (prin măsurarea rezistivității în plan) și porozitate.

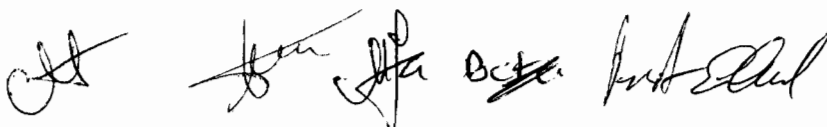
Rezistivitatea electrică a straturilor GDL preparate a fost măsurată în plan folosind metoda în 4 puncte folosind un dispozitiv format dintr-o sursă de curent constant și un nano-voltmetru de precizie ridicată. Rezistivitățile electrice calculate au avut valori cuprinse între 1.6 x 10⁻³ și 5.3 x 10⁻³ Ω m și au fost atribuite, în special, suplimentării transportului de electroni prin adaosul de grafenă. Determinarea unghiului de contact s-a efectuat utilizând analizorul de forma picăturii DSA 100, conform procedurii de lucru. Valorile unghiului de contact au fost determinate prin metoda de integrare Young-Laplace. Unghiurile de contact determinate (un



exemplu în Fig.5) corespund unui nivel scăzut de udabilitate a suprafeței (cu suprafață hidrofobă ori superhidrofobă) pentru toate GDL preparate conform invenției).

Revendicări:

1. Procedeu de obținere fibre de carbon decorate cu paladiu caracterizat prin aceea că se realizează prin carbonizarea fibrelor polimerice obținute prin electrofilarea într-o singură etapă a unei soluții care conține poliacrilonitril și precursorul de Pd și constă în prepararea unei soluții polimerice de poliacrilonitril și dimetilformamidă, peste soluția obținută se adaugă precursorul de Pd, respectiv clorura de paladiu, se continuă agitarea încă 10 min, apoi se introduce într-o seringă, urmând ca prin electrofilare în câmp electric și tensiune de 18 kV, la temperatura camerei să se obțină filamente polimerice ce conțin sarea de paladiu, după care filamentele polimerice se carbonizează la 1200-1500 °C într-un cuptor tubular în mediu inert, obținându-se fibre neșesute de carbon decorate cu paladiu sub forma unui compozit poros de culoare neagră.
2. Fibre de carbon decorate cu paladiu obținute prin procedeul de la revendicarea 1 **caracterizate prin aceea că** au un conținut de paladiu între 0.52 și 2.79 % și o porozitate între 0.021-0.037 cm³g⁻¹.
3. Strat de difuzie GDL care conține fibrele de carbon de la revendicarea 2, grafenă și politetrafluoroetilenă, **caracterizat prin aceea că**, prezintă structura mezoporoasă și caracteristici de material superhidrofob, cu unghiul de contact între 101.8°C și 144.8°C.



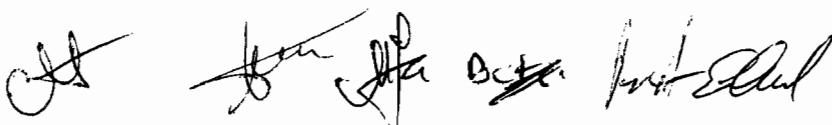
BIBLIOGRAFIE

1. Ahmed Barhoum, Kaushik Pal, Hubert Rahier, Hasan Uludag, Ick Soo Kim, Mikhael Bechelany, Nanofibers as New-Generation Materials : From Spinning and Nano-Spinning Fabrication Techniques to Emerging Applications, Applied Material Today, 17 (2019), 1-35.
2. Saraswathi Kailasa, M. Sai Bhargava Reddy, Muni Raj Maurya, B. Geeta Rani, K. Venkateswara Rao, and Kishor Kumar Sadasivuni, Electrospun Nanofibers : Materials, Synthesis Parameters, and Their Role in Sensing Applications, Macromol. Mater. Eng. 2021, 306, 2100410.
3. Properties of carbon-based nanofiber with Pd and its application to microbial fuel cells electrode, Hanki Eom, Hyun Jong Joo, Sung Chul Kim, Sung Su Kim, Environmental Technology & Innovation, Volume 19, August 2020, 100800.
4. Pd nanoparticles decorated ZIFs/polymer core-shell nanofibers derived hierarchically porous N-doped carbon for efficient catalytic conversion of phenol, Xinru Zhu, Jiuxuan Zhang, Hong Jiang, Rizhi Chen, Applied Catalysis A: General, Volume 634, 25 March 2022, 118538.
5. Novel Pd-carrying composite carbon nanofibers based on polyacrylonitrile as a catalyst for Sonogashira coupling reaction, Liping Chen, Sanguo Hong, Xiaoping Zhou, Zhengping Zhou, Haoqing Hou, Catalysis Communications, Volume 9, Issue 13, 20 July 2008, Pages 2221-2225.
6. Development of functionalized carbon nanofibers with integrated palladium nanoparticles for catalytic hydrogen generation, Muhammad Abdullah, Iram Aziz, Salman Noshear Arshad, Muhammad Zaheer, Results in Chemistry Volume 4, January 2022, 100554.
7. Pd-Co-doped carbon nanofibers with photoactivity as effective counter electrodes for DSSCs, Nasser A.M. Barakat, M. Shaheer Akhtar, Ayman Yousef, Mohamed El-Newehy, Hak Yong Kim, Chemical Engineering Journal Volumes 211-212, 15 November 2012, Pages 9-15.
8. Co-electrospun Pd-coated porous carbon nanofibers for hydrogen storage applications, Hongyeun Kim, Daehee Lee, Jooho Moon, International Journal of Hydrogen Energy Volume 36, Issue 5, March 2011, Pages 3566-3573.
9. CBI 2020 00464, OSIM, Procedeu de obținere a stratului de difuzie a gazelor pe bază de fibre de carbon pentru pile de combustibil

exemplu în Fig.5) corespund unui nivel scăzut de udabilitate a suprafeței (cu suprafață hidrofobă ori superhidrofobă) pentru toate GDL preparate conform invenției).

Revendicări:

1. Procedeu de obținere fibre de carbon decorate cu paladiu caracterizat prin aceea că se realizează prin carbonizarea fibrelor polimerice obținute prin electrofilarea într-o singură etapă a unei soluții care conține poliacrilonitril și precursorul de Pd și constă în prepararea unei soluții polimerice de poliacrilonitril și dimetilformamidă, peste soluția obținută se adaugă precursorul de Pd, respectiv clorura de paladiu, se continuă agitarea încă 10 min, apoi se introduce într-o seringă, urmând ca prin electrofilare în câmp electric și tensiune de 18 kV, la temperatura camerei să se obțină filamente polimerice ce conțin sarea de paladiu, după care filamentele polimerice se carbonizează la 1200-1500 °C într-un cuptor tubular în mediu inert, obținându-se fibre neșesute de carbon decorate cu paladiu sub forma unui compozit poros de culoare neagră.
2. Fibre de carbon decorate cu paladiu obținute prin procedeul de la revendicarea 1 **caracterizate prin aceea că** au un conținut de paladiu între 0.52 și 2.79 % și o porozitate între 0.021-0.037 cm³g⁻¹.
3. Strat de difuzie GDL care conține fibrele de carbon de la revendicarea 2, grafenă și politetrafluoroetilenă, **caracterizat prin aceea că**, prezintă structura mezoporoasă și caracteristici de material superhidrofob, cu unghiul de contact între 101.8°C și 144.8°C.



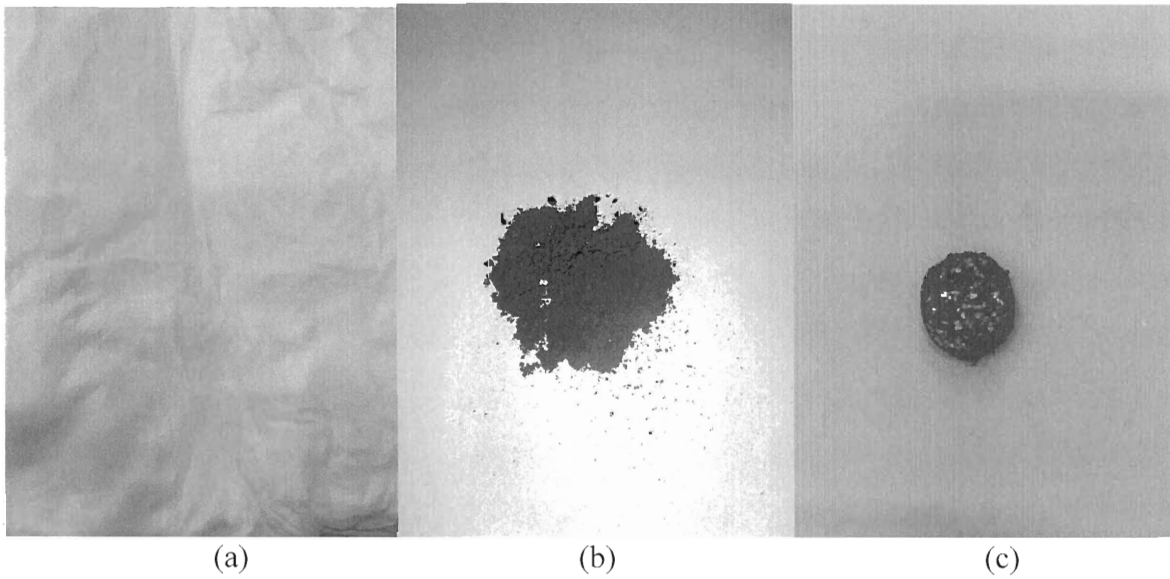


Figura 1. Fibre polimerice electrofilate (a); fibre de carbon decorate cu Pd după calcinare (b); material compozit pe bază din fibre de carbon decorate cu Pd fabricate conform invenției (c)

Alt for the Best Fund End



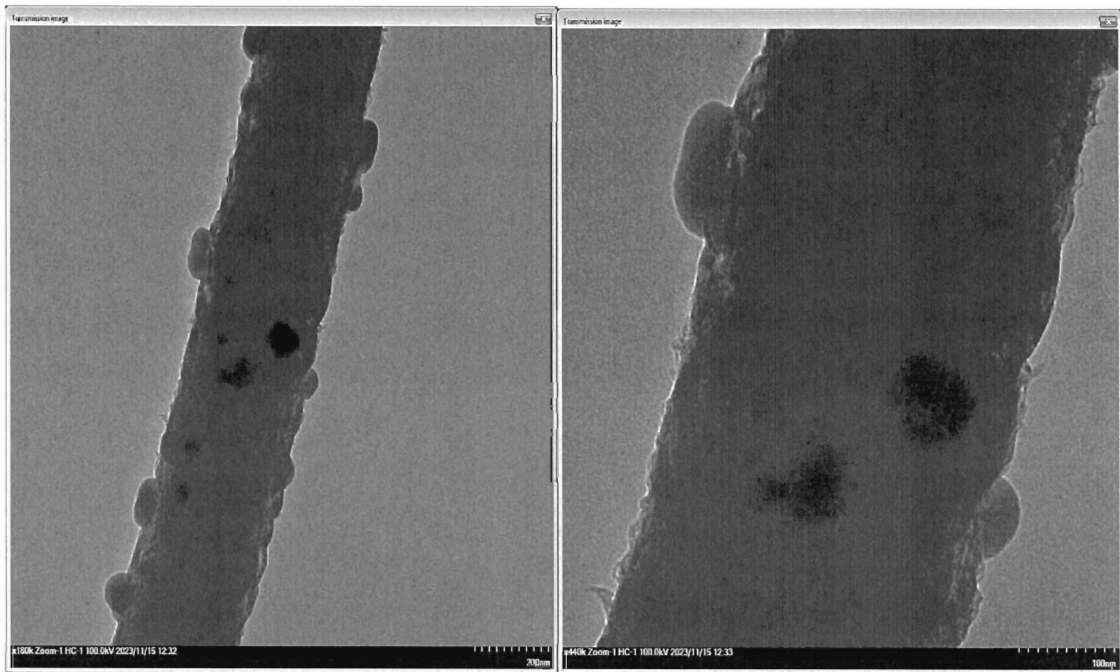


Figura 2. Imagini TEM, cu referire la un material carbonic poros decorat cu 2.79 % Pd

alt ~~for~~ ~~the~~ ~~best~~ ~~first~~ ~~of~~ ~~all~~

(2)

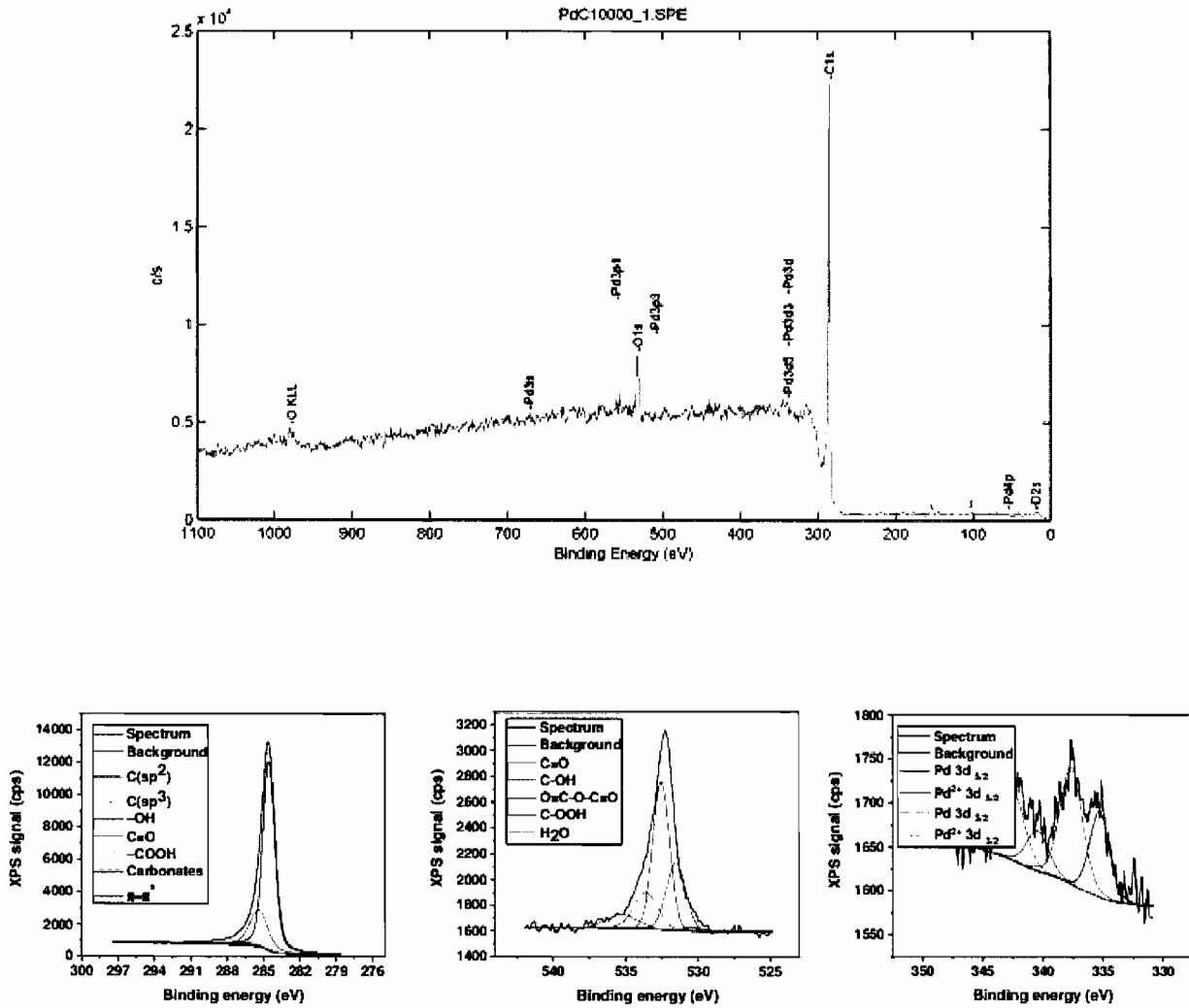


Figura 3. Analiza XPS cu referire la un material carbonic poros decorat cu 2.79 % Pd: spectrul larg (sus); spectre de înaltă rezoluție pentru C 1s, O s și Pd 3d (jos)

Handwritten signatures and notes at the bottom left of the page.

Handwritten signature and notes at the bottom right of the page.

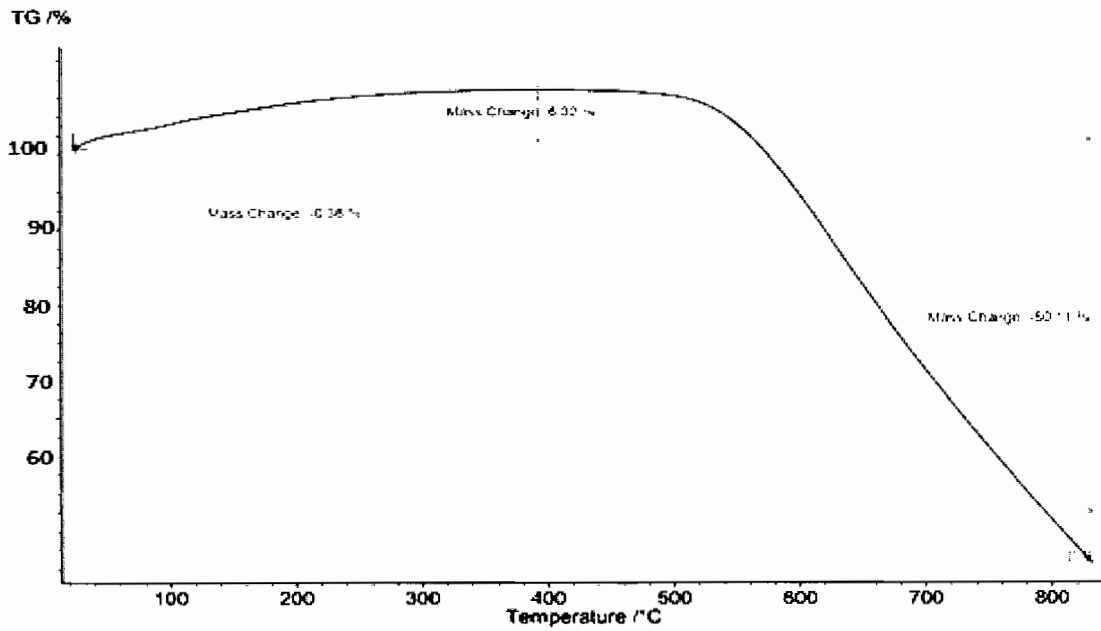


Figura 4. Analiza TGA , cu referire la un material carbonic poros decorat cu 2.79 % Pd.

Handwritten signature: O. H. for the next page just read

Handwritten signature: J. H.

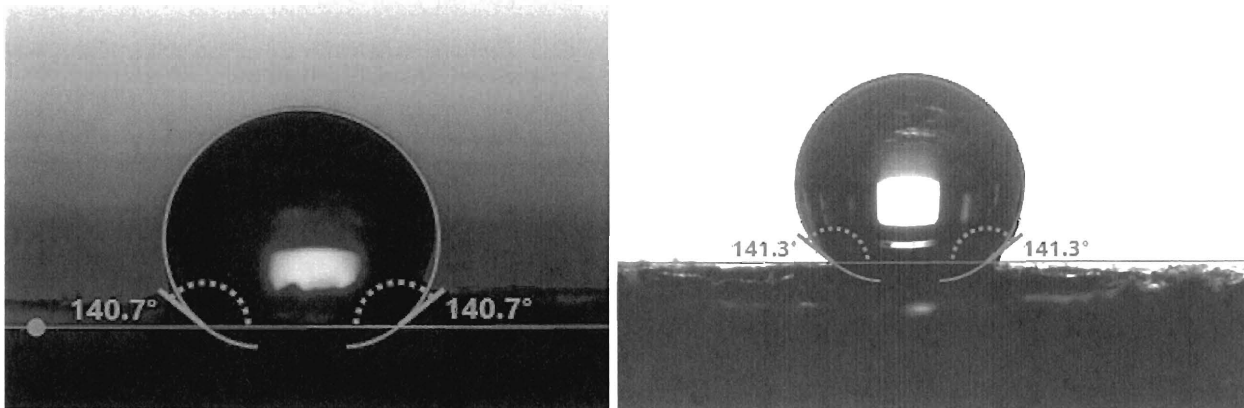


Figura 5. Analiza unghi de contact , cu referire la stratul GDL fabricat din material carbonic poros decorat cu 2.79 % Pd.

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

Tabel 1. Proprietățile materialelor - fibre de carbon decorate cu paladiu și straturi GDL, preparate conform invenției

Compoziție soluție polimerică	Temp. calcinare	Porozitate cm^3g^{-1}	Compoziție chimică (%)				Straturi de difuzie Măsurători unghi de contact (°)
			C	O	N	Pd	
2 g PAN 26 ml DMF 0.45 ml PdCl ₂	1200 C	0.029	92.88	2.8	3.8	0.52	106.4° – 107.2°
2 g PAN 26 ml DMF 0.45 ml PdCl ₂	1300 C	0.029	94.94	1.21	3.2	0.65	107.9° – 111.0°
2 g PAN 26 ml DMF 0.45 ml PdCl ₂	1400 C	0.028	95.92	0.56	2.5	1.02	101.8° – 128.9°
2 g PAN 26 ml DMF 0.45 ml PdCl ₂	1500	0.021	97.63	0.3	1.2	0.87	130.4° - 143.6°
2 g PAN 26 ml DMF 0.9 ml PdCl ₂	1200	0.036	87.02	4.6	7.1	1.28	101.8° – 128.9°
2 g PAN 26 ml DMF 0.9 ml PdCl ₂	1300	0.032	91.01	2.29	5.4	1.3	110.4° – 120.2°
2 g PAN 26 ml DMF 0.9 ml PdCl ₂	1400	0.035	93.03	0.88	3.3	2.79	134.2° – 144.8°
2 g PAN 26 ml DMF 0.9 ml PdCl ₂	1500	0.037	96.2	0.41	1.8	1.59	134.0° – 141.3°

Handwritten signatures and notes at the bottom left of the page.

Handwritten signature and a circular stamp at the bottom right of the page.