

	STIMPEX S.A. BUCUREȘTI STRADA NICOLAE TECLU 46-48 SECTOR 3; COD POȘTAL 032368	NECLASIFICAT Exemplar nr. _____
---	--	--

Nr.754/25.06.2024

S.C. STIMPEX S.A.

Raport științific final

(2022 - 2024)

(max. 20 pag)

Competiția:	Proiect de transfer la operatorul economic - PTE 2021
Nr. contract:	96PTE/2022
Cod proiect:	PN-III-P2-2.1-PTE-2021-0592
Domeniul de cercetare:	3.1 - Energie
Titlul:	„Celule de combustie cu anozii fără metale nobile, alimentate cu bioetanol, pentru dispozitive portabile”
Acronim:	BioEnergyCell
Dată începere proiect:	30/06/2022
Dată finalizare proiect:	28/06/2024
Durata (luni):	24
Buget total:	1.541.454,00 lei
Sursa 1 Bugetul de stat	1.193.104,00 lei
Sursa 2 Alte surse atrase (cofinanțare):	348.350,00 lei
Pagina web proiect:	https://stimpex.ro/research/bioenergcell-celule-de-combustie-cu-anozii-fara-metale-nobile-alimentate-cu-bioetanol-pentru-dispozitive-portabile/
Instituția coordonatoare:	SC STIMPEX SA
Director de proiect:	Dr.ing. Vasile Șomoghi
Partener 1 proiect (P1):	Institutul Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Fizica Materialelor RA
Partener 2 proiect (P2):	Institutul de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu” al Academiei Române

Planul de realizare a proiectului BioEnergyCell a cuprins următoarele etape:

- Etapa I. „**Elaborarea tehnologiei de fabricație a prototipului industrial BEC și pregătirea execuției lotului prototip industrial BEC**”
- Etapa II. „**Execuția lotului prototip industrial BEC**”
- Etapa III. „**Testarea în condiții reale a lotului prototip industrial BEC**”

În cadrul acestor etape s-au desfășurat următoarele activități de cercetare:

- A1.1 *Analiza tehnologiei de fabricație a modelului experimental și stabilirea cerințelor pentru trecerea la nivel industrial;*
- A1.2 *Elaborarea specificației de fabricație prototip industrial BEC și stabilirea necesarului de utilaje, echipamente și materiale pentru realizarea instalației pilot industrial;*
- A1.3 *Prepararea electrocatalizatorilor pentru anod la scală de 10 g, 100 g și 500 g;*
- A1.4 *Realizarea instalației tehnologice de obținere a prototipului industrial (pilot);*
- A1.5 *Diseminarea rezultatelor cercetării. Raport de analiză experimentală a caracteristicilor structurale, texturale și de chimia suprafeței ale anozilor. Crearea unei pagini web, realizarea de contacte profesionale și seminarii.*
- A2.1 *Caracterizarea avansată a anozilor preparați în A.1.3;*
- A2.2 *Întocmirea procedurilor tehnice de realizare a prototipului industrial BEC;*
- A2.3 *Pregătirea execuției lotului prototip industrial BEC;*
- A2.4 *Probe tehnologice pentru instalația pilot de fabricație. Execuția unui lot pre-prototip industrial;*
- A2.5 *Teste relevante cu lotul pre-prototip. Optimizarea funcțională și constructivă a instalației pilot în funcție de rezultatele testelor;*
- A2.6 *Actualizarea documentației de execuție și a specificației de fabricație;*
- A2.7 *Realizarea lotului prototip industrial BEC;*
- A2.8 *Diseminarea rezultatelor cercetării. Participarea la cel puțin o conferință pe tematica proiectului, prezentarea prototipului industrial la expoziții sau saloane de invenție, articol în revistă internațională. Actualizare pagină web.*
- A3.1 *Întocmirea plan de testare evaluare în condiții reale a lotului prototip industrial BEC;*
- A3.2 *Parcurgerea planului de testare evaluare cu lotul prototip industrial BEC;*
- A3.3 *Întocmirea raportului de testare evaluare BEC;*
- A3.4 *Actualizarea tehnologiei de fabricație și a specificației de fabricație;*
- A3.5 *Elaborarea documentației necesare înregistrării la OSIM a unei cereri de brevet de invenție;*
- A3.6 *Diseminarea rezultatelor cercetării în reviste de specialitate, participare la conferințe, saloane de invenție pe tematica proiectului. Organizarea unui workshop de prezentare a produsului, cu participarea factorilor de decizie interesați. Finalizarea paginii web.*

În cadrul acestui raport științific final vor fi redată succint date experimentale obținute din desfășurarea acestor activități de cercetare aferente proiectului BioEnergyCell, punându-se accent pe următoarele aspecte: obiective prevăzute/realizate; nivelul de maturitate tehnologică (TRL) la finalul proiectului; gradul de atingere a rezultatelor estimate; impactul rezultatelor obținute, cu sublinierea celui mai semnificativ rezultat; exploatarea și diseminarea rezultatelor proiectului și prezentarea livrărilor/indicatorilor obținuți la finalul proiectului, comparativ cu cei propuși.

Introducere

Obiectivul principal al proiectului a fost dezvoltarea unui prototip industrial (cunoscut sub numele de BEC) pentru o celulă de combustie cu electrolit membrană schimbătoare de protoni (PEMFC) alimentată cu bioetanol, cu un anod oxidic și fără metale nobile. Această celulă de combustie este competitivă din punct de vedere financiar și este dedicată alimentării cu energie electrică a dispozitivelor portabile. Celule de combustie cu anodi fără metale nobile, alimentate cu bioetanol pentru dispozitive portabile sunt echipamente care vor deschide în primul rând piața generatoarelor de energie portabile, care sunt concepute atât pentru utilizare personală în aer liber, cât și pentru nevoile de energie ale militarilor în misiune.

Celulele de combustie sunt dispozitive electrochimice care transformă direct căldura produsă de arderea unui combustibil specific (de exemplu, hidrogen, etanol, metanol, gaz natural și alte hidrocarburi) în energie electrică. În timp ce combustibilul este oxidat electrochimic la anod, oxidantul, care este oxigenul din aer, este redus la catod. Acest proces este ilustrat în **Figura 1**.

Celulele de combustie cu electrolit membrană polymer sau celulele de combustie cu electrolit membrană schimbătoare de protoni (PEMFC) sunt celule de combustie în care electrolitul este alcătuit dintr-un polymer organic care este bun purtător de protoni. Acest tip de celulă are o problemă minimă de coroziune, deoarece singurul ei lichid este apa. Cu toate acestea, managementul apei în celulele PEMFC este esențial. Pentru a evita uscarea membranei, membrana trebuie să fie întotdeauna în soluție de apă. Acest lucru va limita temperatura celulei la temperatura de vaporizare a apei și va împiedica co-generarea de energie prin energia termică disipată. 50% până la 60% eficiență totală a procesului.

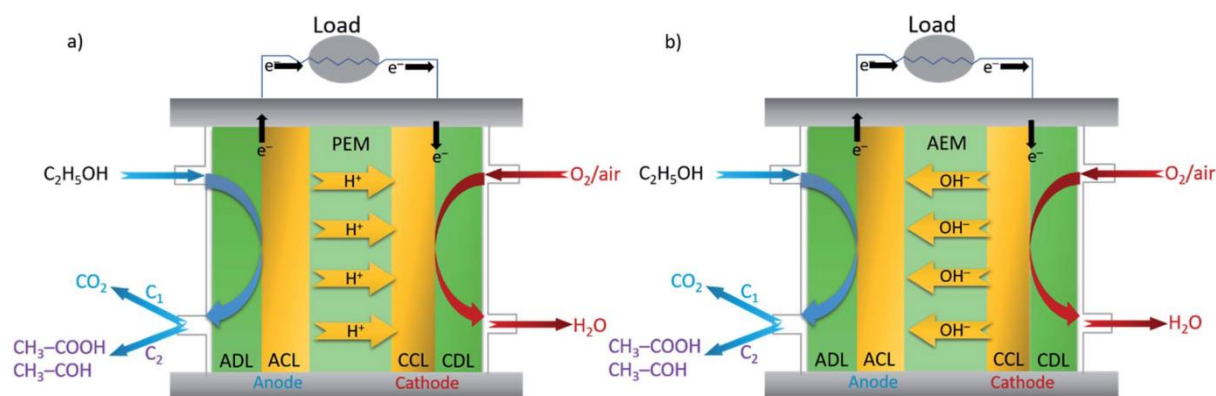


Figura 1. Schema de design a celulelor DEFC: proton exchange membrane fuel cell (PEM-DEFC) și anion exchange membrane fuel cell (AEM-DEFC). Există două moduri diferite de a realiza oxidarea directă a etanolului la anod. De notat este faptul că C1 produce un număr mai mare de electroni decât calea C2.

Deoarece gazele bogate în hidrogen și hidrogenul pur oferă cea mai mare eficiență electrică, acestea sunt folosite drept combustibil PEMFC. Producția, depozitarea și distribuția de hidrogen sunt principalele dezavantaje ale acestor celule, care încă se confruntă cu o serie de limitări în procesul de dezvoltare a acestei metode.

În aceste circumstanțe, utilizarea alcoolilor purtători de hidrogen (metanol, etanol etc.) într-o celulă de combustie (denumită generic DEFC) pare a fi o alternativă viabilă din două motive principale: sunt lichide (deci permit stocarea ușoară) și au o masă și o densitate de energie destul de mari (6.1 și 8.0 kWh kg $^{-1}$ pentru metanol și etanol, respectiv), comparabile cu cele ale benzinei (10.5 kWh kg $^{-1}$), iar randamentul de transformare a energiei chimice în energie electrică este net superior randamentului motoarelor cu combustie internă. În prezent, există două modele principale DEFC documentate pentru reacția de oxidare directă a etanolului (EOR). Acestea sunt celulele de combustie proton-exchange membrane (PEM-DEFC) și celulele de combustie anion-exchange membrane (AEM-DEFC). Aceste clase DEFC sunt reprezentate schematic în Figura 1.

Celule de combustie pe bază de alcool au fost recent recunoscute ca o alternativă promițătoare pentru dispozitivele generatoare de energie electrică, având în vedere contextul și cererea actuală de energie electrică a omenirii. În comparație cu o celulă de H_2 , combustibilul celulelor de combustie pe bază de alcool poate fi obținut din biomasa rezultată în principal din fermentarea unei varietăți largi de materii prime care au la bază plante folosite de oameni. Aceste materii prime celulozice includ materii prime forestiere sau agricole, iarbă și copaci care cresc foarte rapid. În primul rând, folosirea dimetil eterului sau bioetanolului ca sursă de hidrogen pentru celulele de combustie prezintă o serie de beneficii. Este foarte sigur să fie folosite. În viitor, pilele de combustie care funcționează cu etanol la temperatură scăzută ar putea servi drept sursă de energie pentru mașini și dispozitive electronice portabile.

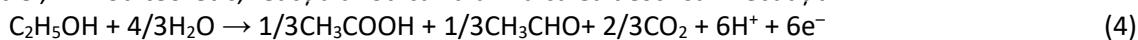
O celulă PEM-DEFC folosește de obicei un ansamblu membrană-electrozi (MEA), care este format prin includerea PEM între un anod și un catod. Recunoscut drept „inimă” PEMFC-urilor, MEA este

format din cinci straturi: (i) un strat de difuzie anodic (ADL), care, ca majoritatea straturilor de difuzie, este format din două părți: un strat de backing (BL) care este făcut din hârtie de carbon și un strat microporos (MPL), care este de obicei o combinație formată dintr-un polimer hidrofobic (de obicei PTFE) și pulbere de carbon (utilizarea acestor straturi de difuzie permite transferul eficient al reactanților la stratul catalitic și evacuarea corespunzătoare a produșilor de reacție); (ii) o țesătură de catalizator anodic (ACL), care conține un singur catalizator sau o combinație de catalizatori și ionomeri care furnizează așa numitul “triple phase boundaries” (TPB) pentru EOR; (iii) o membrană PEM, care este de obicei alcătuită din Nafion®115 sau Nafion®117- produse de firma DuPont, care ajută la transferul protonilor produși de la anod la catod și servește ca un separator fizic între anod și catod; (iv) un strat de catalizator catodic (CCL) care conține ionomeri și catalizatorul pentru realizarea reacției de reducere a oxigenului (ORR); și (v) un strat de difuzie catodic (CDL).

Ca și principiu de bază al funcționării lor, în cazul DEFC, EOR are loc la ACL, producând electroni, protoni și diferiți produși ai reacției de electrooxidare. În conformitate cu ceea ce a fost menționat anterior, EOR este considerată a fi o reacție complexă cu mai multe etape care au loc printr-un mecanism dual cunoscut sub numele de C1 și C2. În conformitate cu acest lucru, mecanismul cu o putere mai mare de electro-eficiență (C1) se referă la oxidarea totală a etanolului până la CO₂ și la generarea a 12 (douăsprezece) electroni și protoni (vezi ecuația (1), în timp ce mecanismul C2, care se caracterizează printr-o electro-eficiență mai mică, constă în oxidarea parțială a etanolului la acid acetic și/sau acetaldehidă și generarea a 4 (patru) și/sau 2 (doi) electroni/protoni, așa cum este redat în ecuațiile (2) și (3):



Este important de notat faptul că, în cazul utilizării unor catalizatori obișnuiți, produșii de reacție ai reacției de oxidare directă a etanolului sunt de fapt un amestec de acid acetic, acetaldehidă și CO₂. Astfel, în mod teoretic, reacția anodică va urma calea descrisă în ecuația 4:



Cu toate acestea, în practică, cantitatea de acid acetic și acetaldehidă formată este întotdeauna mai mare decât cea de CO₂. Mai mult de atât, este comun acceptat faptul că oxidarea totală a etanolului ar putea fi aproape imposibil de realizat la temperaturi mai mici de 90 °C. De aceea, într-un mod realist și luând în calcul reacția de reducere a oxigenului de la catod, reacția efectivă totală în cazul celulelor PEM-DEFC va urma mai degrabă ecuația (5) în loc de reacția (6):



Așa cum a fost deja precizat, EOR este de fapt un proces complex care, cu scopul de a conferi o electro-eficiență și o performanță bună, necesită ruperea legăturii C–C (prin intermediul mecanismului C1). Însă, pentru a realiza acest lucru în mediu acid este necesară utilizarea unui catalizator extrem de activ. Când discutăm despre catalizatorii utilizați la anod, este important de menționat faptul că Pt însăși suferă un proces de otrăvire rapidă din cauza speciilor adsorbite provenite în urma adsorbției disociative a moleculelor organice, îndepărtarea acestora necesitând folosirea de potențiale mai mari de 0.5–0.6 V. În acest sens, modificarea suprafeței electrodului în așa fel încât să-i crească gradul de acoperire cu specii oxigenate (cum ar fi grupările hidroxil adsorbite) este benefic pentru îndepărtarea speciilor de tip CO de pe suprafață.

Așa cum a fost precizat mai înainte, MEA este componenta principală a unei celule de combustie pe bază de alcool. Pe fețele sale se depun interfețele de difuzie și catalizatorii, care sunt reprezentați prin anodul și catodul, respectiv. Pentru ca o membrană să fie utilizată ca și conductoare de protoni într-o celulă de combustie, trebuie să aibă următoarele caracteristici:

1. stabilitate electrochimică și chimică în condițiile de funcționare a celulei de combustie;
2. conductibilitate crescută a protonilor pentru susținerea curenților mari, cu pierderi minime de rezistență și zero conductivitate electronică;
3. să asigure o evacuare bună a apei la temperaturi ridicate, de aproximativ 100 °C;
4. stabilitate termică și hidrolitică;

5. proprietăți chimice compatibile cu cerințele de lipire ale ansamblului electrod-membrană;
6. permeabilitate extrem de redusă la speciile de reactanți pentru a maximiza eficiența celulei;
7. rezistență mecanică și stabilitate în condiții de funcționare (membrana trebuie să fie rezistentă la mediul reducător al anodului, precum și la mediul oxidativ dur al catodului);
8. rezistență la transportul combustibilului prin aceasta (această proprietate este importantă mai ales în cazul celulelor DMFC, în care are loc trecerea metanolului și oxidarea lui la catod. Rezistența la transport reduce tensiunea celulară prin formarea unui potențial mixt la catod);
9. stabilitate/durabilitate ridicată;
10. facilitarea cineticii rapide a electrozilor;
11. flexibilitate în ceea ce privește operarea cu o gamă largă de combustibili;
12. cost de producție compatibil cu cerințele comerciale ale celulei de combustie.

Pe lângă aceste proprietăți, hidratarea membranei (gestionarea apei) și grosimea cât mai mică au un rol important în ceea ce privește afectarea performanței globale a celulelor de combustie.

Prezentarea generală a realizării obiectivelor proiectului, cu punerea în evidență a rezultatelor și gradul de realizare a obiectivelor

Așa cum este expus și în propunerea de proiect, **obiectivul principal** al BioEnergyCell este de a dezvolta un prototip industrial (denumit generic BEC) - celulă de combustie PEMFC alimentată cu bioetanol, cu anod oxidic și fără metale nobile, competitivă din punct de vedere economic și dedicată alimentării cu energie electrică a dispozitivelor portabile.

Obiectivele specifice ale propunerii noastre sunt următoarele:

OS1. Ridicarea la scală mai mare a electrocatalizatorilor oxidici, mai ieftini și mai eficienți, care să nu conțină metale nobile, cu o activitate crescută, stabilitate îmbunătățită și o toleranță crescută la depunerile de carbon generate de formarea CO ca produs intermediar de reacție.

OS2. Transferul tehnologic de la institutele de cercetare implicate în proiect (INCDFM și ICF) către compania privată (SC STIMPEX SA) în vederea realizării unui prototip industrial (BEC) - celulă de combustie cu electrolit polimer (PEMFC), generator de energie electrică din surse regenerabile, utilizat în dispozitivele portabile.

În mod concret, după cum se va putea observa din expunerea graduală a etapelor proiectului, toate obiectivele prevăzute în cadrul proiectului BioEnergyCell au fost realizate în totalitate, gradul de atingere a rezultatelor estimate fiind de 100%, aceste rezultate stând la baza elaborării a **4 articole** și expunerea lor publică în cadrul unor participări la **10 conferințe naționale/internaționale** și la un **workshop național**, participarea la un **Salon de Invenții** și depunerea unei cereri de brevet. Echipele de lucru ale proiectului au realizat instalația tehnologică pilot de fabricație pentru prototipul industrial, iar această instalație va putea fi utilizată și pentru producția de serie. Totodată, a fost realizat și testat prototipul industrial BEC. Activitățile de testare au confirmat eficiența deosebită a prototipului industrial.

Precizăm că nu există nicio diferență între activitățile preconizate și cele realizate, echipele de lucru ale proiectului reușind să parcurgă efectiv și în totalitate toate etapele proiectului.

Etapa I. „Elaborarea tehnologiei de fabricație a prototipului industrial BEC și pregătirea execuției lotului prototip industrial BEC”

A1.1 Analiza tehnologiei de fabricație a modelului experimental și stabilirea cerințelor pentru trecerea la nivel industrial

Scopul acestei activități a fost acela de a dezvolta noi anodi prin înlocuirea metalelor nobile cu un metal nenobil precum nichelul. Ni este un element superior diverselor metale nobile datorită gamei variate de aplicații în domeniul energiei. Electrocatalizatorii pe bază de nichel sunt materiale excepționale pentru aplicații precum supercondensatori¹ și evoluția hidrogenului². Cercetătorii au studiat efectul diferiților parametri precum efectul suportului, influența temperaturii și modificării

¹Gund GS, Dubal DP, Shinde SS, Lokhande CD, *Ceram. Int.* **2013**, 39, 7255–7261;

²Gong M, Wang D-Y, Chen C-C, Hwang B-J, Dai H, *Nano Res.* **2015**, 9, 28–46;

morfologice, precum și structuri nucleu-cochilie de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pentru aplicații ca și supercapacitori³. Alți compuși care conțin Ni, cum ar fi oxidul de nichel sau cobaltita de nichel s-au dovedit, de asemenea, a fi materiale performante pentru aplicații în energie⁴.

În urma desfășurării acestei activități de cercetare a rezultat livrabilul *D1 Raport de analiză a tehnologiei de fabricație a celulelor de combustie la nivel industrial*, prevăzut în Planul de realizare a proiectului, în conformitate cu Cererea de finanțare. Livrabilul asociat acestei activități de cercetare are caracter confidențial și este înregistrat la coordonator.

A1.2*Elaborarea specificației de fabricație prototip industrial BEC și stabilirea necesarului de utilaje, echipamente și materiale pentru realizarea instalației pilot industrial*

Alegerea materialelor din care se realizează produsul se face pe baza condițiilor de calitate impuse prin standardele și normativele aflate în vigoare, a certificatelor de calitate, declarațiilor de conformitate și a buletinelor de analiză. Materialele folosite la realizarea prototipului industrial BioEnergyCell trebuie însoțite de certificate de calitate, buletine de analiză sau fișe tehnice ale firmei producătoare. Dacă furnizorii de materiale și reactivi sunt certificați de un organism acreditat conform legislației în vigoare sau ISO 9001, nu este obligatorie testarea acestora înainte de introducerea în procesul tehnologic de fabricație.

În urma desfășurării acestei activități de cercetare au rezultat livrabilele *D2 Necesari de tehnologie pentru realizarea liniei pilot și a lotului prototip industrial*, *D3 Documentație de execuție și Specificație de fabricație prototip industrial*, *D4 Tehnologie de obținere a suporturilor oxidici cu suprafață specifică mare* și *D5 Tehnologie de sinteză a anozilor fără metale nobile*, prevăzute în Planul de realizare a proiectului, în conformitate cu Cererea de finanțare. Livrabilele asociate acestei activități de cercetare au caracter confidențial și sunt înregistrate la coordonator.

A1.3*Prepararea electrocatalizatorilor pentru anod la scală de 10 g, 100 g și 500 g*

Suportul mezoporos obținut prin procesul tehnologic care implică tratamentul hidrotermal a fost preparat în mai multe loturi. Astfel, menționăm că în urma procesului tehnologic de obținere, așa cum a fost descris mai sus, s-au obținut 2.6 grame pulbere mezoporoasă de SnO_2 per lot. Procedeele de obținere a fost efectuat pentru mai multe loturi de material astfel încât s-au putut atinge mai multe scale, în speță, de 10.4 g, 96.2 g și 475.8 g. Aceste materiale au fost folosite pentru depunerea a 5% în greutate Ni, astfel obținându-se până la 499.6 g material catalitic.

A1.4*Realizarea instalației tehnologice de obținere a prototipului industrial (pilot)*

După parcurgerea primelor trei activități ale etapei 1 a proiectului, echipele de lucru au achiziționat echipamentele necesare realizării instalației de obținere a prototipului industrial BEC și au început montarea acestora pe fluxul de fabricație. Având în vedere creșterea masivă a costurilor pentru unele echipamente, consorțiul a decis realizarea acestora de către parteneri, în cooperare. De remarcat este interconectivitatea aproape „simbiotică” dintre activitățile de cercetare A1.1–A1.4 desfășurate. Totodată, după parcurgerea acestor activități s-a ajuns la concluzia că, pentru a întruni toate cerințele pentru partea anodică a celulei de combustie, anodul trebuie să aibă o porozitate adecvată, să aibă o cantitate suficientă de Ni distribuită pe matricea oxidică poroasă și să prezinte o conductivitate electronică bună. În ceea ce privește porozitatea materialului anodic obținut, acesta a prezentat o structură mezoporoasă ordonată, cu o distribuție a dimensiunilor porilor în jur de 10 nm, fapt confirmat de măsurătorile de adsorbție/desorbție de azot (BET). Ni detectat pe suprafață în specii chimice diferite a fost, de asemenea, confirmat de chimia suprafeței evaluată prin spectroscopie de fotoelectroni de raze X (XPS). Pentru procesul tehnologic de depunere a stratului anodic, partenerul P2 a recomandat folosirea unui material carbonic de tip nanofolii de grafenă în formă redusă sau perle de carbon în raport masic oxid/material carbonic de 9:1. Având în vedere

³a) Dubal DP, Gund GS, Lokhande CD, Holze R, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 2446–2454; b) Gund GS, Dubal DP, Jambure SB, Shinde SS, Lokhande CD, *J. Mater. Chem.* **2013**, 1, 4793; c) Dubal DP, Fulari VJ, Lokhande CD, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 151, 511–516; d) Wolfart F, Dubal DP, Vidotti M, Gomez-Romero P, *RSC. Adv.* **2016**, 6, 15062–15070;

⁴a) Gund GS, Dubal DP, Shinde SS, Lokhande CD, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 3176–3188; b) Dubal DP, Gomez-Romero P, Sankapal BR, Holze R, *Nano Energy* **2015**, 11, 377–399;

cercetările anterioare ale echipei de lucru în proiect în domeniul electrochimiei, acest raport s-a dovedit a fi optim pentru asigurarea unei conducții electronice suficiente în procesul de oxidare a bioetanolului.

A1.5 *Diseminarea rezultatelor cercetării. Raport de analiză experimentală a caracteristicilor structurale, texturale și de chimia suprafeței ale anozilor. Crearea unei pagini web, realizarea de contacte profesionale și seminarii.*

Rezultatele cercetării au fost diseminate în cadrul unui simpozion la o conferință națională. Responsabilul de proiect pentru partenerul P2 a primit o invitație pentru o prezentare în cadrul Simpozionului național de chimie care s-a desfășurat la Craiova, în data de 28 Octombrie 2022. Tot în cadrul acestei etape s-a realizat și analiza experimentală a caracteristicilor structurale, texturale și de chimia suprafeței ale anozilor fără metale nobile. Aceste date constituie baza livrabilului *D6 Raport de analiză experimentală a caracteristicilor structurale, texturale și de chimia suprafeței ale anozilor*, prevăzut în Planul de realizare a proiectului, în conformitate cu Cererea de finanțare. Livrabilul asociat acestei activități de cercetare are caracter neconfidențial și este înregistrat la coordonator.

Livrabile etapa I

În urma derulării activităților de cercetare din Etapa I au rezultat următoarele livrabile, prevăzute în Planul de realizare a proiectului, în conformitate cu Cererea de finanțare:

- *D1 Raport de analiză a tehnologiei de fabricație a celulelor de combustie la nivel industrial*, nr. 968/05.12.2022
- *D2 Necesari de tehnologie pentru realizarea liniei pilot și a lotului prototip industrial* v.0, nr. 969/05.12.2022
- *D3 Documentație de execuție și specificație de fabricație prototip industrial* v.0, nr. 970/05.12.2022
- *D4 Tehnologie de obținere a suporturilor oxidici cu suprafață specifică mare*, nr. 971/05.12.2022
- *D5 Tehnologie de sinteză a anozilor fără metale nobile*, nr. 972/05.12.2022
- *D6 Raport de analiză experimentală a caracteristicilor structurale, texturale și de chimia suprafeței ale anozilor*, nr. 973/05.12.2022.

O parte din livrabilele asociate acestei etape au caracter confidențial (D1–D5).

Concluzii etapa I

În urma parcurgerii activităților aferente etapei I din 2022, echipele de lucru ale proiectului au analizat tehnologia de fabricație a modelului experimental, au stabilit cerințele pentru trecerea la nivel industrial, a fost elaborată Specificația de fabricație prototip industrial, a fost stabilit necesarul de echipamente și materiale necesare realizării instalației pilot industrial și a fost realizată instalația tehnologică de obținere a prototipului industrial (pilot).

Etapa II. „Execuția lotului prototip industrial BEC”

A2.1 *Caracterizarea avansată a anozilor preparați în A.1.3*

Anozii de tip Ni/SnO₂ – BP (Ni/SnO₂, cu suportii SnO₂ mezoporoși obținuți prin folosirea surfactanților anionici, Triton X100 și Brij35, ca agenți de direcționare structurală) și Ni/SnO₂ – GNP [anozi de tip SnO₂-GNP (Graphene Nanoplatelets) decorați cu specii diferite de Ni folosind metode diferite de depunere a Ni], ambii preparați în cadrul activității A.1.3., au fost evaluați din punct de vedere a proprietăților texturale, chimia suprafeței și a morfologiei și distribuției Ni pe suprafața SnO₂ mezoporos utilizând mai multe tehnici de caracterizare: suprafața specifică utilizând formalismul BET, analiză XPS, analiza TEM/HRTEM. Detalii pot fi regăsite în cadrul Raportului științific al etapei II.

A2.2 *Întocmirea procedurilor tehnice de realizare a prototipului industrial BEC*

Scopul acestei activități a fost acela de a întocmi procedurile tehnice de realizare a prototipului industrial BEC pornind de la modelul experimental al proiectului. Astfel, după ce în etapa precedentă s-a analizat tehnologia de fabricație a acestui model experimental și s-au stabilit cerințele pentru

trecerea la nivel industrial, în cadrul acestei activități s-au întocmit procedurile tehnice care au stat la baza realizării prototipului industrial.

A2.3 Pregătirea execuției lotului prototip industrial BEC

După parcurgerea primelor două activități ale etapei II a proiectului, echipele de lucru au trecut la montarea echipamentelor necesare execuției lotului prototip industrial BEC. În cele ce urmează, vor fi prezentate echipamentele și materialele utilizate la realizarea instalației pilot industrial BEC. Astfel, instalația pilot conține următoarele:

a. Sistem de depunere catalizator prin pulverizare (vezi Figura 2)

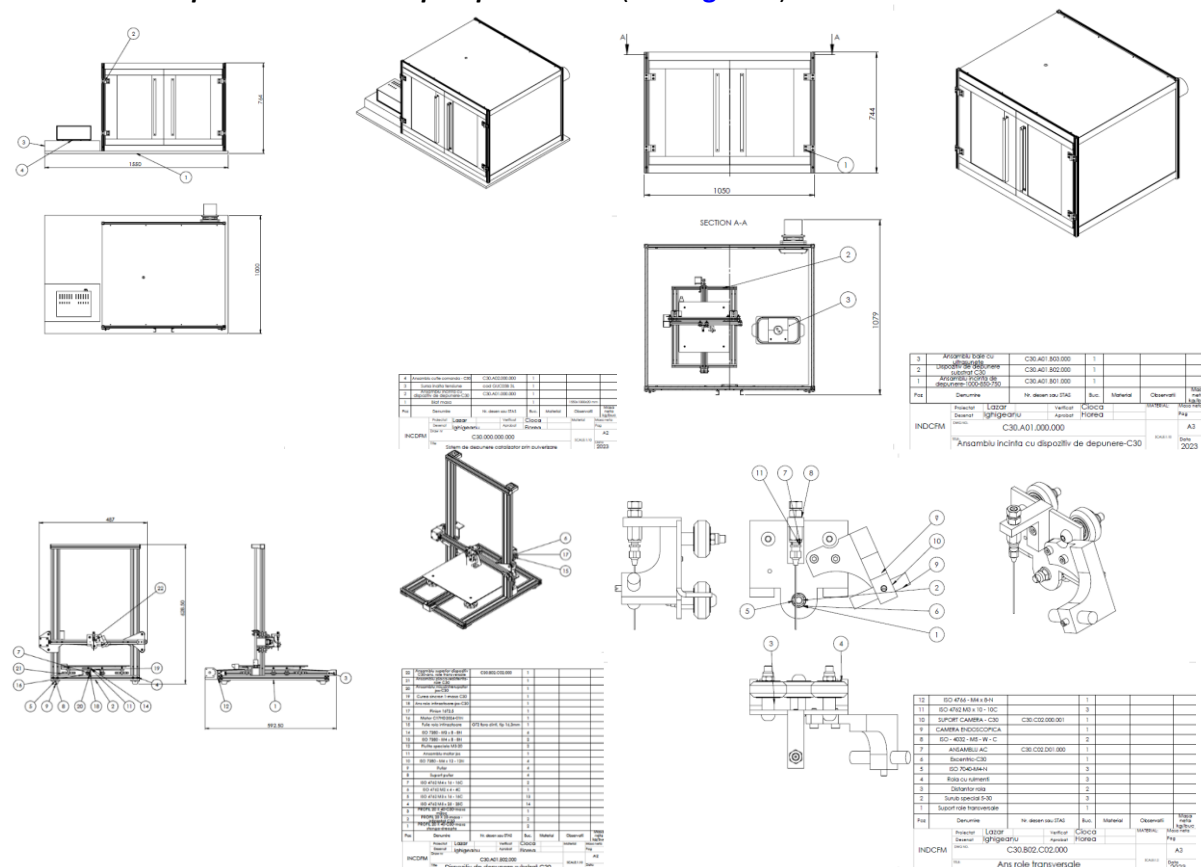


Figura 2. Imagini schematice ale componentelor sistemului de depunere prin pulverizare.

b. Presă termică cu sertar

c. Etuvă cu ventilație forțată

d. Cuptor de calcinare

e. Autoclavă pentru sinteză hidrotermală

f. Aparatură, sticlărie și consumabile de laborator

O imagine fotografică a acestora este redată în Figura 3.



Figura 3. Imagini fotografice ale presei termice cu sertar, etuvei cu ventilație forțată, cuptorului de calcinare și autoclavei pentru sinteză hidrotermală.

În urma desfășurării acestei activități de cercetare a rezultat livrabilul **D7 Instalație pilot de fabricație**, prevăzut în Planul de realizare a proiectului, în conformitate cu Cererea de finanțare. Livrabilul asociat acestei activități de cercetare are caracter neconfidențial și este înregistrat la coordonator. Detaliile constructive (cote exacte, desene tehnice etc.) se regăsesc în livrabilul asociat acestei activități.

A2.4 Probe tehnologice pentru instalația pilot de fabricație. Execuția unui lot pre-prototip industrial

Odată realizată instalația pilot industrial BEC, s-a trecut la efectuarea de probe tehnologice. Atât catalizatorii descriși în cadrul activității A2.1 cât și electrocatalizatori comerciali (pentru obținerea catozilor) au fost utilizați pentru a obține cerneluri catalitice. Astfel, utilizând programe de ghidaj și diverși parametri electrici ale sistemului de depunere prin pulverizare s-au realizat filme de catalizatori (atât anozii cât și catozii) pe substraturi de fibră de carbon. În ambele cazuri, concentrația de metal activ electrocatalitic (Ni sau Pt/Ru) a fost menținută la valoarea de 0.5 mg/cm^2 utilizând diverși parametri de depunere (valorile optime de depunere fiind determinate a fi 2.839 kV, 37.5 mA și 80°C , temperatura platformei de depunere). **Figura 4** prezintă schema electrică și modulul de comandă al sistemului de depunere prin pulverizare.

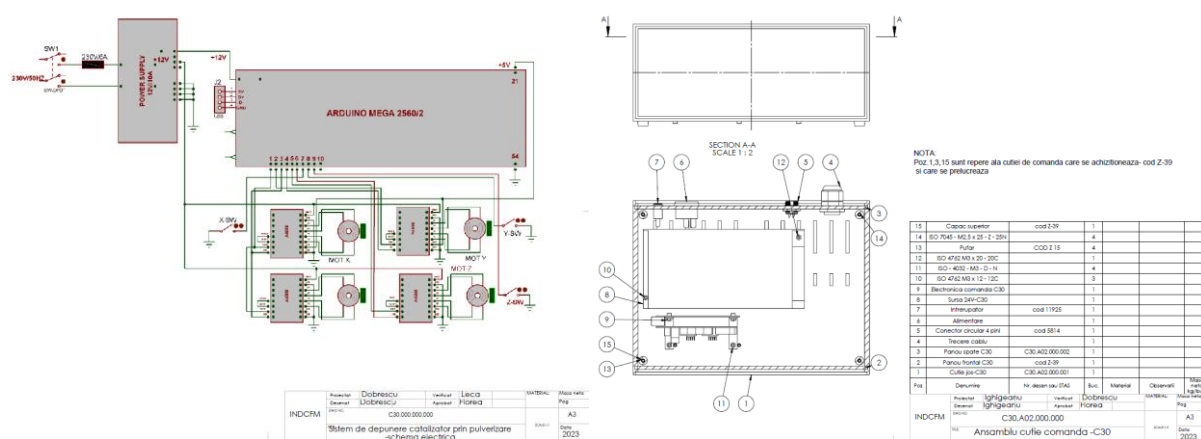


Figura 4. Schema electrică a sistemului de depunere și o imagine schematică a modulului de comandă.

Filmele catalitice astfel create au fost mai departe folosite pentru producția unei serii mici pre-prototip industrial. Astfel, folosind presa termică cu sertar descrisă în cadrul activității A2.4, s-au confecționat mai multe MEA, care mai apoi au fost asamblate în celule PEM-DEFC.

În urma desfășurării acestei activități de cercetare au rezultat livrabilele **D8 Proceduri tehnice de operare a instalației pilot** și **D9 Serie mică pre-prototip industrial**, prevăzute în Planul de realizare a proiectului, în conformitate cu Cererea de finanțare. Livrabilele asociate acestei activități de cercetare au atât caracter confidențial (D8) cât și neconfidențial (D9) și sunt înregistrate la coordonator.

A2.5 Teste relevante cu lotul pre-prototip. Optimizarea funcțională și constructivă a instalației pilot în funcție de rezultatele testelor

Pentru o mai bună conductivitate electrică, cele două materiale de tip Ni/SnO₂ au fost amestecate cu perle de carbon, în proporție de 9:1. O cantitate de 0.0152 g din pulberea astfel obținută a fost utilizată pentru prepararea unei suspensii, fiind omogenizată prin ultrasonicare împreună cu 930 μL alcool izopropilic și 40 μL Nafion (5% soluție alcoolică). Din această suspensie, prin pipetarea pe ambele fețe ale unei hârtii de grafit (Goodfellow) a unui volum de suspensie de 60 μL , s-au obținut electrozii de lucru corespunzători (notați A și B), având fiecare suprafața de 1 cm^2 .

Experimentele electrochimice au fost efectuate la temperatura camerei într-o celulă convențională cu trei electrozi (utilizând un electrod auxiliar de platină și un electrod de referință Ag/ClAg în soluție saturată de KCl) cu ajutorul unui potențiostat PAR 273A. Pentru măsurătorile de spectroscopie electrochimică de impedanță (EIS) s-a utilizat un detector de răspuns PAR-FRD 100, domeniul de frecvență fiind cuprins între 100 kHz și 10 mHz, cu o amplitudine a semnalului alternativ aplicat de 10

mV. Spectrele de impedanță obținute au fost fitate cu ajutorul unui soft dedicat (ZSimpWin 3.21) pentru estimarea parametrilor circuitului electric echivalent asociat interfeței electrod/electrolit studiate.

În urma desfășurării testelor electrochimice cu lotul pre-prototip s-a trecut la optimizarea funcțională și constructivă a instalației pilot ajustând, acolo unde a fost absolut necesar, parametrii de curgere ai combustibilului (bioetanolul) celulei de combustie precum și temperatura de operare a acesteia. Câteva imagini reprezentative sunt prezentate în **Figura 5**.



Figura 5. Imagini schematice și fotografice ale componentelor echipamentului de testare a lotului pre-prototip industrial.

A2.6 Actualizarea documentației de execuție și a specificației de fabricație

Alegerea materialelor din care s-a realizat produsul s-a făcut pe baza condițiilor de calitate impuse prin standardele și normativele aflate în vigoare, a certificatelor de calitate, declarațiilor de conformitate și a buletinelor de analiză. Astfel, materialele folosite la realizarea prototipului industrial BEC sunt însoțite de certificate de calitate, buletine de analiză sau fișe tehnice ale firmei producătoare. De evidențiat este faptul că, dacă furnizorii de materiale și reactivi sunt certificați de un organism acreditat conform legislației în vigoare sau ISO 9001, atunci nu este obligatorie testarea acestora înainte de introducerea în procesul tehnologic de fabricație.

În urma desfășurării acestei activități de cercetare au rezultat livrabilele *D10 Documentație de execuție prototip industrial actualizată* și *D11 Specificație de fabricație actualizată*, prevăzute în Planul de realizare a proiectului, în conformitate cu Cererea de finanțare. Livrabilele asociate acestei activități de cercetare au caracter confidențial și sunt înregistrate la coordonator.

A2.7 Realizarea lotului prototip industrial BEC

Prototipul industrial BEC este în principiu o celulă PEM-DEFC care se compune din următoarele componente principale:

- Plăci de capăt cu colectoare de curent din cupru;
- Placă monopolară pentru anod cu sistem de alimentare și distribuție a bioetanolului;
- Ansamblu membrană electrozi (MEA) compus din:
 - o Strat conductiv de difuzie a etanolului către catalizatorul anodic;
 - o Catalizator pentru anod depus pe membrana de schimb de protoni;
 - o Membrană schimbătoare de protoni;
 - o Catalizator pentru catod din platină/ruteniu pe suport de carbon, depus pe membrana schimbătoare de protoni;
 - o Strat conductiv de difuzie a aerului către catalizatorul catodic;
- Placă monopolară pentru catod cu sistem de alimentare și distribuție a aerului;
- Garnituri de etanșare și separare a fluxurilor de bioetanol și aer.

Pentru realizarea stivelor de celule de combustie cu elemente înseriate mai sunt necesare plăci bipolare cu sisteme de alimentare și distribuție a reactanților și ansambluri membrană electrozi, pentru fiecare celulă de combustie elementară adăugată în stivă.

După parcurgerea tuturor activităților etapei II a proiectului, elementele constitutive descrise anterior au fost asamblate pentru a obține în final prototipului industrial BEC. **Figura 6** prezintă

succint scheme și imagini fotografice ale acestui prototip. Detaliile constructive (cote exacte, desene tehnice etc.) se regăsesc în livrabilul asociat acestei activități.

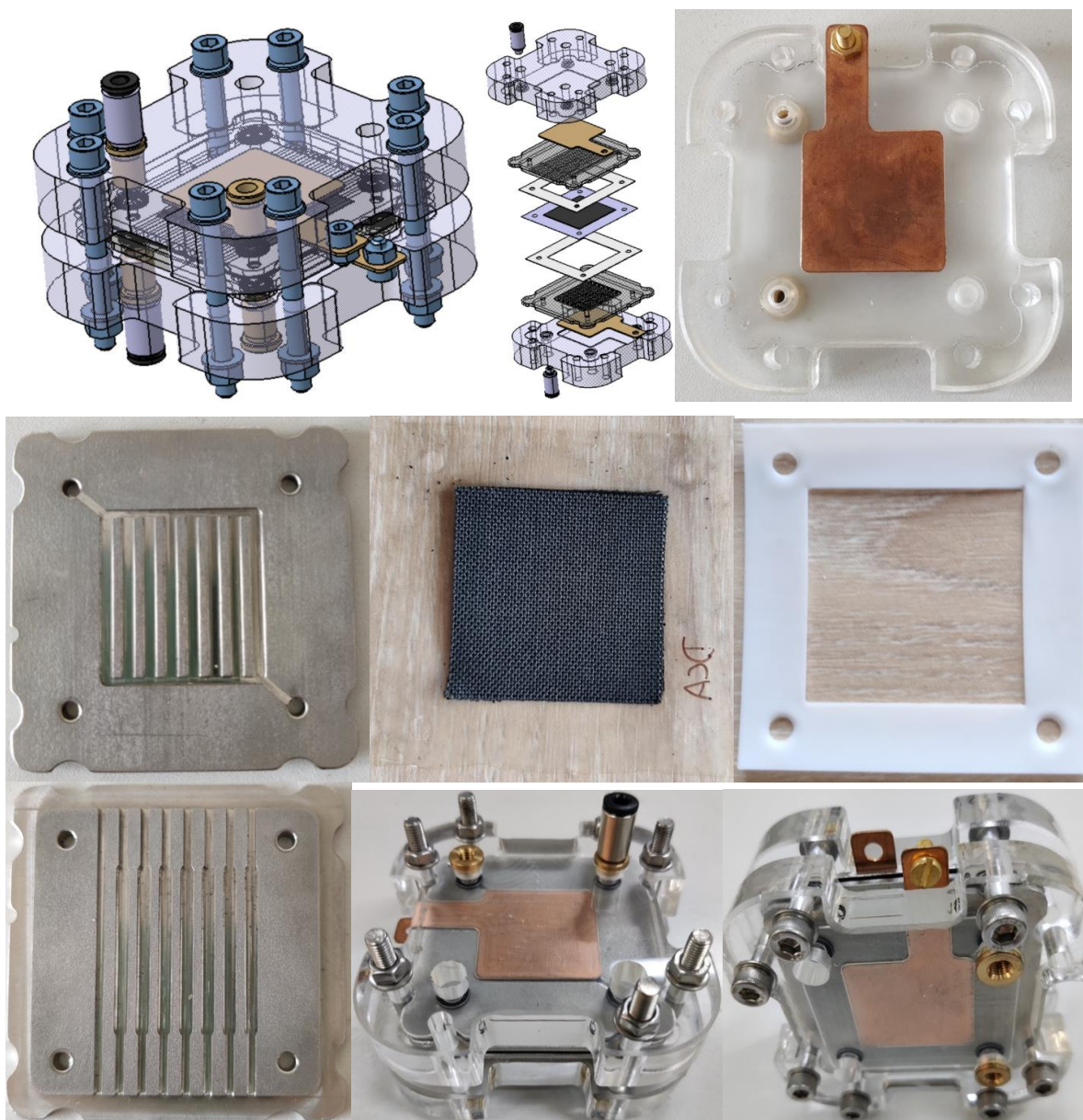


Figura 6. Imagini schematice și fotografice ale componentelor lotului prototip industrial BEC.

În urma desfășurării acestei activități de cercetare a rezultat livrabilul *D12 Lot prototip industrial*, prevăzut în Planul de realizare a proiectului, în conformitate cu Cererea de finanțare. Livrabilul asociat acestei activități de cercetare are caracter neconfidențial și este înregistrat la coordonator.

A2.8 Diseminarea rezultatelor cercetării. Participarea la cel puțin o conferință pe tematica proiectului, prezentarea prototipului industrial la expoziții sau saloane de invenție, articol în revistă internațională. Actualizare pagină web.

Rezultatele cercetării au fost diseminate în cadrul a șapte conferințe naționale și internaționale și în trei articole publicate sau trimise spre publicare în reviste cotate ISI.

Livrabile etapa II

În urma derulării activităților de cercetare din Etapa II au rezultat următoarele livrabile, prevăzute în Planul de realizare a proiectului, în conformitate cu Cererea de finanțare:

- *D7 Instalație pilot de fabricație*, nr. 2089/04.12.2023
- *D8 Proceduri tehnice de operare a instalației pilot*, nr. 2090/04.12.2023

- *D9 Serie mică pre-prototip industrial*, nr. 2091/04.12.2023
- *D10 Documentație de execuție prototip industrial actualizată*, nr. 2092/04.12.2023
- *D11 Specificație de fabricație actualizată*, nr. 2093/04.12.2023
- *D12 Lot prototip industrial*, nr. 2094/04.12.2023.

O parte din livrabilele asociate acestei etape au caracter confidențial (D8, D10 și D11).

Concluzii etapa II

În urma parcurgerii de către echipele de lucru ale proiectului a activităților aferente etapei II din 2023, a fost realizată instalația pilot de fabricație, s-au definit procedurile tehnice de operare a instalației pilot, s-a creat o serie mică de pre-prototip industrial, a fost elaborată Documentația de execuție prototip industrial într-o formă actualizată, a fost elaborată Specificația de fabricație actualizată și s-a realizat lotul prototip industrial.

Etapa III. „Testarea în condiții reale a lotului prototip industrial BEC”

A3.1 Întocmire Plan de testare evaluare în condiții reale a lotului prototip industrial BEC

Pentru a atinge obiectivul acestei activități de cercetare, echipele de lucru au elaborat un plan de testare cuprinzător. Planul de testare prezintă procedurile, condițiile și parametrii de evaluare a performanțelor prototipului industrial BEC.

În urma desfășurării acestei activități de cercetare a rezultat livrabilul *D13 Plan de testare lot prototip industrial*, prevăzut în Planul de realizare a proiectului, în conformitate cu Cererea de finanțare. Livrabilul asociat acestei activități de cercetare are caracter confidențial și este înregistrat la coordonator.

A3.2 Parcurgerea Planului de testare evaluare cu lotul prototip industrial BEC

Scopul acestei activități a fost acela de a executa Planul de testare evaluare cu lotul prototip industrial BEC realizat la activitatea precedentă. Parcurgerea Planului de testare evaluare în condiții reale a lotului prototip industrial BEC marchează o etapă importantă în dezvoltarea și comercializarea acestei tehnologii promițătoare. Acest proces amplu de evaluare are ca scop validarea performanței, fiabilității și stabilității operaționale a lotului prototip industrial în condiții practice.

A3.3 Întocmirea Raportului de testare evaluare BEC

După parcurgerea primelor două activități ale etapei III a proiectului, echipele de lucru au trecut la întocmirea Raportului de testare evaluare a lotului prototip industrial BEC. În consecință, în urma desfășurării acestei activități de cercetare a rezultat livrabilul *D14. Raport de testare lot prototip industrial*, prevăzut în Planul de realizare a proiectului, în conformitate cu Cererea de finanțare. Livrabilul asociat acestei activități de cercetare are caracter confidențial și este înregistrat la coordonator.

A3.4 Actualizarea tehnologiei de fabricație și a specificației de fabricație

Odată întocmit Raportul de testare evaluare BEC, echipele de lucru au realizat Documentația de fabricație a prototipului industrial și au realizat actualizarea Specificației de fabricație. Astfel, în urma desfășurării acestei activități de cercetare au rezultat livrabilele *D15 Documentație de fabricație prototip industrial* și *D16 Specificație de fabricație actualizată*, prevăzute în Planul de realizare a proiectului, în conformitate cu Cererea de finanțare. Livrabilele asociate acestei activități de cercetare au caracter confidențial și sunt înregistrate la coordonator.

A3.5 Elaborarea documentației necesare înregistrării la OSIM a unei cereri de brevet de invenție

Pregătirea documentației necesare pentru depunerea cererii de brevet elaborată în cadrul proiectului a implicat mai multe etape cheie și a necesitat utilizarea unor informații detaliate și precise.

A3.6 Diseminarea rezultatelor cercetării în reviste de specialitate, participare la conferințe, saloane de invenție pe tematica proiectului. Organizarea unui workshop de prezentare a produsului cu participarea factorilor de decizie interesați. Finalizarea paginii web.

Rezultatele cercetării care au făcut obiectul unei cereri de brevet național, depusă la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci (OSIM) având numărul de înregistrare A/00167 / 09.04.2024, au fost diseminate la Salonul de inventică EUROINVENT 2024 (*The 16th Edition of EUROINVENT – European Exhibition of Creativity and Innovation*) care s-a desfășurat la Iași, în perioada 6-8 Iunie 2024.

Detalii Prezentare: *Design PEMFCs fed by bioethanol, with non-noble anodes based on SnO₂ decorated with different Ni chemical species*, Mihaela FLOREA, Florentina NEATU, Stefan NEATU, Simona SOMACESCU, Tanta SPATARU, Nicolae SPATARU, Petre OSICEANU, Nicoleta PETREA, Vasile SOMOGHI.

În cadrul Salonului de inventică EUROINVENT 2024, colectivul de autori a obținut Medalia de aur pentru rezultatele științifice publicate, precum și un Certificat de excelență (vezi Figura 7).



Figura 7. Imagini ale diplomei și certificatului de excelență primite la EUROINVENT 2024.

De asemenea, rezultatele științifice obținute, descrise în cererea de brevet mai sus menționată, au fost completate cu investigații suplimentare legate de aspectele morfologice evaluate prin Microscopie de Transmisie (TEM/HRTEM). Astfel, un manuscris cu toate aceste rezultate este în curs de finalizare și urmează să fie trimis spre publicare la o revistă indexată ISI. Avem în vedere pentru trimiterea la publicat, jurnale precum: *Chemical Engineering Journal* sau *Applied Surface Science*. Detalii Manuscris: *Anodes based on different Ni chemical species deposited on the SnO₂ and SnO₂-Graphene nanoplatelets supports for bioethanol electrooxidation in fuel cells*, Tanta Spataru, Simona Somacescu, Loredana Preda, Daniela Culita, Petre Osiceanu, Florentina Neatu, Stefan Neatu, Anca Gabriela Mirea, Andrei Kuncser, Nicoleta Petrea, Vasile Somoghi, Mihaela Florea, Nicolae Spataru.

În ceea ce privește realizarea unui eveniment de promovare, directorul de proiect - STIMPEX SA împreună cu partenerii implicați în proiect: P1- Institutul Național pentru Fizica Materialelor (INCDFM) și P2- Institutul de Chimie Fizică "Ilie Murgulescu" (ICF) au organizat un Workshop final al proiectului „Celule de combustie cu anodi fără metale nobile, alimentate cu bioetanol, pentru dispozitive portabile - BIOENERGCELL”. Workshop-ul s-a desfășurat la sediul STIMPEX SA și a avut ca scop diseminarea rezultatelor obținute în proiect, concluzii și perspective de viitor. În cadrul workshop-ului au fost prezentate principalele rezultate de cercetare, dezvoltare și inovare obținute în cadrul proiectului BIOENERGCELL. Astfel, a fost expus și prototipul industrial pentru o celulă de combustie (denumit BEC) cu electrolit membrană schimbătoare de protoni (PEMFC) alimentată cu

bioetanol, cu un anod oxidic și fără metale nobile. Această celulă de combustie este competitivă din punct de vedere financiar și este dedicată alimentării cu energie electrică a dispozitivelor portabile.

Totodată, pagina de internet a proiectului a fost actualizată.

Livrabile etapa III

În urma derulării activităților de cercetare din Etapa III au rezultat următoarele livrabile, prevăzute în Planul de realizare a proiectului, în conformitate cu Cererea de finanțare:

- [D13 Plan de testare lot prototip industrial](#), nr. 712/17.06.2024
- [D14 Raport de testare lot prototip industrial](#), nr. 752/25.06.2024
- [D15 Documentație de fabricație prototip industrial](#), nr. 713/17.06.2024
- [D16 Specificație de fabricație actualizată](#), nr. 714/17.06.2023
- [D17 Articole de specialitate](#), nr. 775/27.06.2024

O parte din livrabilele asociate acestei etape au caracter confidențial (D13–D16).

Concluzii etapa III

În urma parcurgerii activităților aferente etapei III din 2024, echipele de lucru ale proiectului au întocmit un Plan de testare evaluare în condiții reale a lotului prototip industrial BEC, au parcurs Planul de testare evaluare, au întocmit Raportul de testare evaluare, au actualizat tehnologia de fabricație și Specificația de fabricație. După realizarea acestor activități, echipele de lucru ale proiectului au trecut la elaborarea documentației necesare înregistrării la OSIM a unei cereri de brevet de invenție și, în final, au diseminat rezultatele cercetării.

Prezentarea și argumentarea nivelului de maturitate tehnologică (TRL) la finalul proiectului

În contextul nivelului TRL, la momentul de început al proiectului BioEnergyCell, anodul de tip Ni/SnO₂ (dezvoltat de către același consorțiu între 2014 și 2017 în cadrul proiectului PCCA ERGBIOGEN) folosit în prototipul industrial BEC, atinsese deja un nivel de maturitate **TRL4**, validat în laborator. Mai mult decât atât, tot în cadrul aceluiași proiect PCCA fusese dezvoltat un model experimental de celulă de combustie cu membrană cu schimb de protoni alimentată direct cu bioetanol pentru care se atinsese un nivel de maturitate **TRL4**, validat în laborator.

În urma derulării proiectului, s-a realizat elaborarea Specificației de fabricație prototip industrial BEC (vezi activitatea 1.2), s-a reușit prepararea electrocatalizatorilor pentru anod la scală mare (vezi activitatea 1.3) și execuția unui lot pre-prototip industrial (vezi activitatea 2.4), pentru a realiza transferul tehnologic pentru dezvoltarea prototipului industrial BEC alimentat direct cu bioetanol și funcțional în domeniul de putere electrică 0.01-50 W (vezi Schema 1). Drept anod s-au folosit materiale care nu conțin metale nobile și sunt pe bază de oxizi, în timp ce pentru catod s-a folosit un catod comercial (Pt/C). Celula de combustie dezvoltată în cadrul acestui proiect a ajuns în faza de **TRL6** în urma realizării lotului prototip industrial (vezi activitatea 2.7), întocmirea și parcurgerea Planului de testare evaluare (vezi activitățile 3.1 și 3.2) într-un mediu relevant pentru condițiile reale de exploatare.

În concluzie, la finalul derulării proiectului, putem afirma că prototipul BEC dezvoltat și-a atins faza dorită de **TRL6**, în urma executării Planului de testare evaluare în condiții reale, fiind elaborat deja un Raport complet de testare a prototipului industrial (vezi activitatea 3.3). De asemenea, tehnologia de fabricație industrială și Specificația de fabricație a prototipului industrial BEC a fost deja elaborată și actualizată (vezi activitatea 3.4).



Gradul de atingere a rezultatelor estimate

Așa cum s-a specificat deja în cadrul acestui raport științific, gradul de atingere a rezultatelor estimate a fost de 100%, produsul principal al proiectului reprezentându-l prototipul industrial BEC. Acesta este în fapt o celulă de combustie PEMFC alimentată cu bioetanol, cu anod oxidic și fără metale nobile. Prototipul se utilizează în dispozitive portabile generatoare de energie electrică din surse regenerabile, așa cum este etanolul.

Componentele principale ale prototipului industrial BEC sunt prezentate detaliat în livrabilul aferent activității A.2.7, în mod etapizat, realizarea prototipului industrial BEC presupunând parcurgerea următorilor pași:

a. Pregătirea membranei electrolitice polimerice

Pentru realizarea prototipului industrial BEC, tipul de Nafion® ce s-a utilizat a fost cel de tip Nafion® 117, membrană de ionomer de acid perfluorosulfonic (PFSA) cu lanțuri copolimerice lungi. Membrana de electrolit polimeric Nafion® 117, care este o peliculă subțire, transparentă, a fost tăiată la dimensiunea adecvată pentru designul celulei PEM-DEFC, membrana respectivă fiind supusă unui proces etapizat de pretratare înainte de realizarea fizică a ansamblurilor electrod-membrană. Această etapă de pretratare/activare este extrem de importantă, ea fiind practic determinantă în asigurarea unei bune permitivități protonice în timpul funcționării celulei de combustie. În consecință, membrana a fost scufundată în mai multe soluții încălzite de apă deionizată, soluție de apă oxigenată și acid sulfuric diluat pentru a activa grupările sulfonice din membrană. O secvență tipică pentru tratarea membranei include scufundarea în soluții încălzite la 80 °C în pahare de sticlă. Fiecare pahar ține filmul PEM timp de o oră în secvență, după cum urmează:

1. Apă distilată pentru a hidrata membrana și a dizolva contaminanții de suprafață;
2. Soluție de apă oxigenată pentru a îndepărta contaminanții organici de pe suprafața PEM;
3. Acid sulfuric diluat pentru a îndepărta contaminanții cu ioni metalici de pe suprafața PEM și sulfonați de pe suprafața PEM;
4. Apă distilată pentru a clăti acidul sulfuric de la suprafață și pentru a hidrata PEM;
5. Apă distilată pentru clătirea și hidratarea PEM din nou;
6. Apă distilată pentru clătirea și hidratarea finală.

Pe timpul tratării membranei, aceasta trebuie să fie complet scufundată în orice moment, astfel încât să fie uniform hidratată. Temperatura soluției trebuie monitorizată pentru ca temperatura să rămână constant la 80 °C. După ce membrana a fost supusă acestui tratament, aceasta trebuie uscată într-un loc curat.

b. Electrozi și pregătire MEA

Electrozii sunt pregătiți prin aplicarea unui strat de cerneală catalitică pe un suport de electrod folosit ca strat de difuzie a gazelor.

Pregătirea cernelii catalitice

Există diverse tehnici pentru prepararea electrozilor. Cu toate acestea, majoritatea dintre ele implică utilizarea cernelii catalitice. Această cerneală conține particule de catalizator în suspensie într-un amestec de solvent organic și apă. Pentru a crește zona catalitică, este de preferat o dimensiune mai mică a particulelor. Acesta este motivul pentru care particulele de catalizator sunt măcinate și sitate. Pentru realizarea ansamblurilor electrod-membrană, s-au preparat cerneluri de catalizator, soluție de Nafion și carbon, care, ulterior, s-au depus pe o suprafață delimitată a membranei de Nafion (cca. 5 cm²). Pentru anod s-au utilizat catalizatorii preparați în cadrul proiectului, și anume Ni/SnO₂, iar pentru catod s-a utilizat pulbere de platină/rutheniu 50/50 pe carbon. În cadrul livrabilelor D4 și D5, aferente etapei I a proiectului, a fost prezentat procesul tehnologic cu etapele de obținere a pulberii catalitice anodice.

Stratul catalitic trebuie să conțină o anumită cantitate de Nafion®. Soluția de Nafion® este adăugată pentru a ajunge la procentul dorit din greutatea catalizatorului (de regulă, 10%). Astfel, cerneala catalitică a fost preparată prin amestecarea cantității de catalizator necesar pentru un electrod (de regulă 0.5 mg metal/cm²) cu apă deionizată și etanol sau izopropanol. Apoi se adaugă soluție Nafion® 5% astfel încât masa de Nafion® să fie 10% din masa catalizatorului. Cerneala se

omogenizează în baia ultrasonică timp de 3 ore și apoi se depune utilizând sistemul de depunere prin pulverizare prezentat în activitățile precedente.

Avertisment: *etanolul și izopropanolul sunt solvenții organici cel mai frecvent utilizați în pregătirea cernelii catalitice pentru DEFC. Ei pot reacționa violent cu catalizatori (mai ales Pt și Pt/Ru Black) și pot iniția o reacție de ardere. Pentru a preveni orice risc, atunci când este pregătită cerneala, catalizatorul va fi amestecat mai întâi cu apă înainte de adăugarea alcoolului.*

Cerneala catalitică a fost depusă pe pânza din fibră de carbon ce este utilizată ca strat de difuzie a gazelor (GDL), prin pulverizare în câmp electrostatic. În timpul funcționării celulei de combustie, protonii formați trebuie transferați cât mai repede posibil la catod. Aceasta implică o continuitate bună între Nafion®-ul conținut în stratul catalitic și membrană. Pentru a realiza acest lucru, electrozii și membrana sunt presăși împreună la temperaturi ridicate. Ansamblul membrană electrozi se obține prin presarea electrozilor depuși pe GDL pe ambele fețe ale membranei de Nafion®, la temperatura de 135 °C și presiunea de 2 tone/cm². Ansamblul membrană electrozi s-a asamblat într-o celulă de combustie simplă și s-au realizat suficiente ansambluri electrod-membrană care să se insereze într-o stivă de celule de combustie.

c. Confecționarea plăcilor monopolare și bipolare

Ansamblul membrană electrozi este inima celulei de combustie, dar, nu poate fi folosit singur. Plăcile monopolare și bipolare sunt utilizate drept colector de curent, precum și ca un distribuitor de combustibil. Pe suprafața lor este prelucrată o rețea de canale. Bioetanolul este alimentat la electrodul în contact cu canalul, în timp ce electronii sunt transferați de la electrod la placa unde sunt în contact direct. Aerul este furnizat stratului catalitic de la catod într-un mod similar. Confecționarea plăcilor monopolare și bipolare s-a făcut din oțel inoxidabil prin prelucrare pe dispozitive cu comandă numerică. După prelucrare, plăcile sunt hidrofobizate prin electrodepunere cu soluție de Teflon.

d. Asamblarea celulei de combustie

Garniturile de Teflon cu grosime adecvată sunt utilizate pe fiecare parte a membranei. Ele trebuie să fie la fel de groase ca electrozii pentru a preveni scurgerile, dar nu prea groase, astfel încât să se păstreze bine contactul electric între electrozi și plăcile bipolare. Plăcile monopolare și bipolare sunt etanșate prin garnituri de cauciuc de plăcile de capăt. Aceste plăci sunt fixate cu șuruburi strânse cu cheia dinamometrică pentru a ține totul împreună.

Impactul rezultatelor obținute, cu sublinierea celui mai semnificativ rezultat obținut

Proiectul BioEnergyCell a condus la completarea portofoliului de produse și echipamente al Stimpex SA, crescând vizibilitatea și competitivitatea companiei pe piața echipamentelor de producere de energie.

Toate obiectivele proiectului BioEnergyCell au fost realizate în proporție de 100%, iar *cel mai semnificativ rezultat* derivat din derularea proiectului îl reprezintă obținerea **prototipului industrial BEC** care este practic o celulă de combustie PEMFC alimentată cu bioetanol, cu anod oxidic și fără metale nobile (generator de energie electrică din surse regenerabile, utilizat în dispozitivele portabile), dar și punerea în funcțiune a instalației pilot de producție, fapt ce va permite Stimpex SA trecerea în timp scurt la producția de serie.

Perspective:

Printre perspectivele viitoare pe care le deschide proiectul BioEnergyCell evidențiem:

- Integrarea și folosirea în linia de producție a Stimpex SA a unui protocol integrat de sinteză a anozilor oxidici fără metale nobile, care permite controlul complet de fază, dimensiune și proprietăți electrochimice;
- Introducerea în fabricație a prototipului industrial BEC, fapt ce va avea un impact major la nivel național în aplicațiile industriale cu celulele de combustie portabile. Impactul la nivel internațional este relevant pentru Directiva UE privind energia regenerabilă și se aliniază la Strategia energetică a UE pentru 2050;

- c) Departamentul de Cercetareal Stimpex SA va efectua mai departe cercetări proprii în domeniul celulelor de combustie, care vor conduce la dezvoltarea de dispozitive mai eficiente dinpunct de vedere al costurilor, fără metale nobile șicare vor aborda sustenabilitatea utilizării lor pe termen lung; un obiectivcomplet aliniat cu mai multe ramuri a tehnologiilor cheie ale Comisiei UE - materiale avansate,nanotehnologie.

Detalii privind exploatarea și diseminarea rezultatelor proiectului

Autorii lucrărilor prezentate mai jos sunt membri în echipele de lucru ale proiectului, astfel:

Articole ISI publicate în reviste internaționale:

1. I. Borbath, K. Salmanzade, Z. Paszti, A. Kuncser, D. Radu, S. Neatu, E. Talas, I. E. Sajo, D. Olasz, G. Safran, A. Szegedi, M. Florea, A. Tompos, "Strategies to improve CO tolerance and corrosion resistance of Pt electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells: Sn-doping of the mixed oxide-carbon composite support", *Catalysis Today* **2024**, 438, 114788; [10.1016/j.cattod.2024.114788](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114788)
2. M.A. Mihai, T. Spataru, S. Somacescu, O.G. Moga, L. Preda, M. Florea, A. Kuncser, N. Spataru, "Nitrite anodic oxidation at Ni(ii)/Ni(iii)-decorated mesoporous SnO₂ and its analytical applications", *Analyst* **2023**, 148, 6028–6035; [10.1039/D3AN01249B](https://doi.org/10.1039/D3AN01249B)
3. I. Dascalu, C. Hornoiu, J.M. Calderon Moreno, P. Osiceanu, S. Somacescu, "Layered Sol-Gel Deposition of a Sn, Ti, Zn, and Pr Mixed Oxide Thin Film with Electrical Properties for Gas Sensing", *Gels* **2023**, 9(8), 638; [10.3390/gels9080638](https://doi.org/10.3390/gels9080638)
4. T. Spătaru, S. Somacescu, P. Osiceanu, D. C. Culita, M. Florea, A. Kuncser, M.A. Mihai, N. Spătaru, "Nickel species-modified mesoporous SnO₂ as a non-platinum electrocatalyst for bioethanol anodic oxidation", *Journal of the Electrochemical Society* **2023**, 170(12), 124518; [10.1149/1945-7111/ad1557](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad1557)

Conferințe:

1. *Electrocatalizatori de tip compozit pe bază de oxizi metalici pentru pilele de combustie alimentate cu etanol*, Tanta Spataru, Niculae Spataru, Daniela Culita, Izabela Dascalu, Mihaela Florea, Florentina Neațu, Ștefan Neațu, Nicoleta Petrea, Vasile Somoghi, Simona Somacescu, SIMPOZIONUL NAȚIONAL DE CHIMIE EDIȚIA a XIV-a 28 Octombrie 2022, Craiova – **Prezentare invitată**
2. *SnO₂ mesoporous based materials as electrocatalysts*, Florentina Neațu, Ștefan Neațu, Victor C. Diclescu, Mihaela M. Trandafir, Simona Somacescu, Frank Krumeich, Amy J. Knorpp, Jeroen A. Van Bokhoven, Mihaela Florea, EmergeMAT 2022 (**5th International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering**), Octombrie 2022, București – **Prezentare orală**
3. *The effect of Ni deposition methods on SnO₂ on the bioethanol electrooxidation performance*; I. Dascalu, T. Spataru, D.C. Culita, S. Neatu, F. Neatu, M. Florea, N. Petrea, V. Somoghi, S. Somacescu, 8th International Workshop on Materials Physics, Magurele, 17–19 Mai **2023 8IWMP**, **Poster**
4. *Oxide electrocatalysts based on non noble metals used as anodes for pemfcs working with bioethanol*; M. Florea, F. Neațu, S. Neațu, S. Somăcescu, N. Petrea, D.-G. Iosub, V. Somoghi, 8th International Workshop on Materials Physics, Magurele, 17–19 Mai **2023 8IWMP**, **Poster**
5. *Use of novel carbonaceous materials in mixed oxide-carbon composite supported Pt catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells*, I. Ayyubov, E. Tálas, I. Borbáth, Z. Pászti, C. Silva, M. Florea, Á. Szegedi, I. Sajó, A. Tompos, **EuropaCat 2023**, 27.08–01.09.2023, Praga, Cehia, **Poster**
6. *Strategies to improve CO tolerance and corrosion resistance of Pt electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells*, I. Borbáth, K. Salmanzade, E. Tálas, Z. Pászti, A. Kuncser, Ș. Neațu, M. Florea, I. E. Sajó, D. Olasz, Gy. Sáfrán, A. Tompos, **EuropaCat 2023**, 27.08–01.09.2023, Praga, Cehia, **Prezentare orală**
7. *Noble metal-free anode fuel cells for portable devices*, S. Neatu, F. Neatu, S. Somacescu, A. G. Mirea, V. Somoghi, M. Florea, **EuropaCat 2023**, 27.08–01.09.2023, Praga, Cehia, **Poster**

8. *Nitrite anodic oxidation at Ni/SnO₂-carbon composites: synergistic effects and analytical applications*, S. Șomănescu, T. Spătaru, M.M. Radu, O. Moga, M.A. Mihai, L. Preda, N. Spătaru, **Poster** - S04-P50, ROMPHYSICHEM 17th edition: September 25–27, **2023**, ROMANIAN ACADEMY, București, România.
9. *Ni/SnO₂ for bioethanol electrooxidation*, T. Spătaru, I. Dascălu, D. Culiță, S. Neațu, F. Neațu, M. Florea, N. Petrea, V. Șomoghi, S. Șomănescu, **Poster** - S04-P51 ROMPHYSICHEM 17th edition: September 25–27, **2023**, ROMANIAN ACADEMY, București, România
10. *Chimia suprafeței anozilor pentru pilele de combustie alimentate cu bioetanol și hidrogen*, Dr. Simona ȘOMĂNESCU, **Simpozionul Național de Chimie** „Contribuții la Creșterea Calității Învățământului și Cercetării în Domeniul Chimiei - ediția XV”, 26–27 Octombrie **2023**, **Conferința plenară**.
11. *Design PEMFCs fed by bioethanol, with non-noble anodes based on SnO₂ decorated with different Ni chemical species*, Mihaela FLOREA, Florentina NEATU, Stefan NEATU, Simona SOMACESCU, Tanta SPATARU, Niculae SPATARU, Petre. OSICEANU, Nicoleta PETREA, Vasile SOMOGHI, Salonul de invenție EUROINVENT 2024 (*The 16th Edition of EUROINVENT – European Exhibition of Creativity and Innovation*) care s-a desfășurat la Iași, în perioada 6-8 Iunie 2024.

Brevet: Cerere brevet OSIM, A00167/09.04.2024 – „Anozi de tip SnO₂ și SnO₂-nanofolii de grafenă decorați cu specii chimice diferite de nichel pentru pilele de combustie de putere mică alimentate cu bioetanol și procedeele de obținere anozi”, S. Somacescu, T. Spataru, N. Spataru, D.C. Culita, P. Osiceanu, M. Florea, F. Neatu, S. Neatu, A.G. Mirea, N. Petrea, V. Somoghi.

De asemenea, ca parte a activității 3.6, rezultatele proiectului au fost diseminate în cadrul unui workshop, organizat de către coordonatorul proiectului în data de 17 iunie 2024, la care au participat factori de decizie din M.Ap.N. (Centrul de Cercetare și Inovare pentru Apărare CBRN și Ecologie – CCIACBRNE, Academia Tehnică Militară), de la institute de cercetare (ICECHIM, ICF, INCDFM) și firme (WING, CHIMCOMPLEX, STIMPEX). Considerăm că în urma acestui workshop (vezi Figura 8) se prefigurează crearea de parteneriate cu firme și centre de cercetare pentru a continua dezvoltarea și perfecționarea tehnologiei dezvoltate în cadrul implementării proiectului BioEnergyCell, dar și facilitarea schimbului de cunoștințe și experiențe prin stagii de cercetare și programe de schimb.

WORKSHOP BIOENERGCELL la final de proiect
Luni 17 Iunie 2024, ora 10:00



Celule de combustie cu anodi fără metale nobile, alimentate cu bioetanol, pentru dispozitive portabile

Cod: PN-III-P2-2.1-PTe-2021-0592, Nr. proiect: 96PTE/2022

Avem plăcerea de a vă invita la Workshop-ul final al proiectului „Celule de combustie cu anodi fără metale nobile, alimentate cu bioetanol, pentru dispozitive portabile - BIOENERGCELL”, derulat de STIMPEX SA împreună cu colaboratorii de la Institutul Național pentru Fizica Materialelor (INCDFM) și Institutul de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu” (ICF). Workshop-ul are ca scop diseminarea rezultatelor obținute în proiect, concluzii și perspective de viitor. În cadrul workshop-ului se vor prezenta principalele rezultate de cercetare, dezvoltare și inovare obținute în cadrul proiectului, BIOENERGCELL.

Programul evenimentului este următorul:

- 10.00-10.20 – Viziunea de ansamblu și obiectivele proiectului BIOENERGCELL.
Director proiect Dr. Vasile Șomoghi (STIMPEX)
- 10.20-10.40 – Rezultatele proiectului BIOENERGCELL (prepararea și caracterizarea materialelor).
Responsabil proiect Dr. Simona Șomănescu (ICF)
- 10.40-11.00 – Rezultatele proiectului BIOENERGCELL (prezentarea prototipului proiectului).
Dr. Ștefan Neațu (INCDFM)
- 11.00-11.20 – Diseminarea proiectului și concluziile proiectului BIOENERGCELL.
Responsabil proiect Dr. Mihaela Florea (INCDFM)
- 11.20-11.40 – Discuții pe marginea proiectului.
- 11.40-12.00 – Concluzii și potențiale colaborări viitoare.

STIMPEX SA împreună cu INCDFM și ICF au finalizat în luna Iunie 2024 proiectul BIOENERGCELL care a dezvoltat un prototip industrial pentru o celulă de combustie (denumit BEC) cu electrolit membrana schimbătoare de protoni (PEMFC) alimentată cu bioetanol, cu un anod oxidic și fără metale nobile. Această celulă de combustie este competitivă din punct de vedere financiar și este dedicată alimentării cu energie electrică a dispozitivelor portabile. Proiectul BIOENERGCELL a călăuit valoare a fost de 1.541.454 lei, s-a derulat în perioada Iulie 2022-Iunie 2024 și a avut următoarele obiective specifice:

- Elaborarea tehnologiei de fabricație a prototipului industrial BEC și pregătirea execuției lotului prototip industrial BEC
- Execuția lotului prototip industrial BEC
- Testarea în condiții reale a lotului prototip industrial BEC

Proiect a fost finanțat de Ministerul Cercetării, Inovării și Digitalizării, program Transfer la Operatorul Economic (PTE) 2021.

Workshopul are loc la sediul STIMPEX SA, str. Nicolae Teclu 46, sector 3, București.



Figura 8. Imagini de la workshop-ul de închidere a proiectului BioEnergyCell.

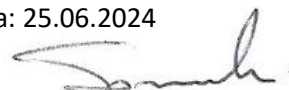
Totodată, în perioada 6–8 iunie 2024, prototipul industrial BEC a fost prezentat la standul INCDFM de la cea de-a XVI-a ediție EUROINVENT, Iași. Astfel, rezultatele cercetării care au făcut obiectul cererii de brevet național, depusă la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci (OSIM), au fost diseminate și în cadrul Salonului de invenție EUROINVENT 2024 (*The 16th Edition of EUROINVENT – European Exhibition of Creativity and Innovation*) sub forma unei prezentări: *Design PEMFCs fed by bioethanol, with non-noble anodes based on SnO₂ decorated with different Ni chemical species*, Mihaela FLOREA, Florentina NEATU, Stefan NEATU, Simona SOMACESCU, Tanta SPATARU, Niculae SPATARU, Petre OSICEANU, Nicoleta PETREA, Vasile SOMOGHI. În final, în cadrul Salonului de invenție EUROINVENT 2024, colectivul de autori a obținut Medalia de aur pentru rezultatele științifice publicate, precum și un Certificat de excelență (vezi Figura 7).

Prezentarea livrabililor/indicatorilor obținuți la finalul proiectului comparativ cu cei propuși

Următorul tabel prezintă succint livrabilile/indicatorii obținuți la finalul proiectului comparativ cu cei propuși. Așa cum se poate observa, echipele de lucru ale proiectului au realizat integral indicatorii de rezultat propuși și asumați conform contractului.

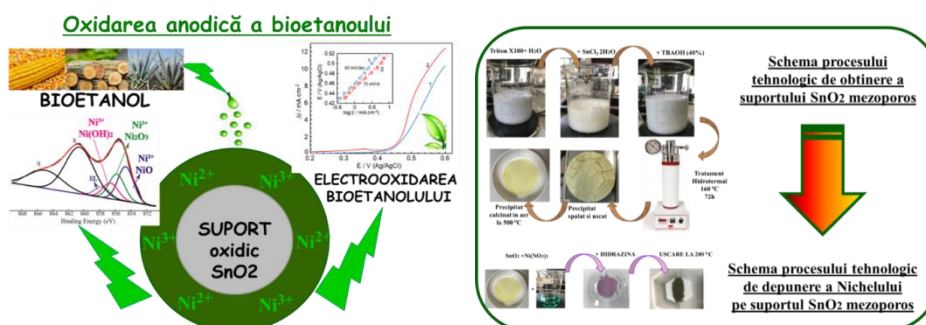
Nr. crt.	Livrabile/indicatori planificați	Nr.	Livrabile/indicatori realizați	Nr.
1.	Raport de analiză a tehnologiei de fabricație a celulelor de combustie la nivel industrial	1	Raport de analiză a tehnologiei de fabricație a celulelor de combustie la nivel industrial	1
2.	Necesar de tehnologie pentru realizarea liniei pilot și a lotului prototip industrial	1	Necesar de tehnologie pentru realizarea liniei pilot și a lotului prototip industrial	1
3.	Documentație de execuție și specificație de fabricație prototip industrial	1	Documentație de execuție și specificație de fabricație prototip industrial	1
4.	Tehnologie de obținere a suporturilor oxidici cu suprafață specifică mare	1	Tehnologie de obținere a suporturilor oxidici cu suprafață specifică mare	1
5.	Tehnologie de sinteză a anozilor fără metale nobile	1	Tehnologie de sinteză a anozilor fără metale nobile	1
6.	Raport de analiză experimentală a caracteristicilor structurale, texturale și de chimia suprafeței ale anozilor	1	Raport de analiză experimentală a caracteristicilor structurale, texturale și de chimia suprafeței ale anozilor	1
7.	Instalație pilot de fabricație	1	Instalație pilot de fabricație	1
8.	Proceduri tehnice de operare a instalației pilot	1	Proceduri tehnice de operare a instalației pilot	1
9.	Serie mică pre-prototip industrial	1	Serie mică pre-prototip industrial	1
10.	Documentație de execuție prototip industrial actualizată	1	Documentație de execuție prototip industrial actualizată	1
11.	Specificație de fabricație actualizată	1	Specificație de fabricație actualizată	1
12.	Lot prototip industrial	1	Lot prototip industrial	1
13.	Plan de testare lot prototip industrial	1	Plan de testare lot prototip industrial	1
14.	Raport de testare lot prototip industrial	1	Raport de testare lot prototip industrial	1
15.	Documentație de fabricație prototip industrial	1	Documentație de fabricație prototip industrial	1
16.	Specificație de fabricație actualizată	1	Specificație de fabricație actualizată	1
17.	Articole de specialitate	2	Articole de specialitate	4

Director de proiect
Dr. ing. Vasile Șomoghi
Data: 25.06.2024



Prezentarea succintă a proiectului „Celule de combustie cu anozii fără metale nobile, alimentate cu bioetanol, pentru dispozitive portabile” (BioEnergCell)

Celulele de combustie sunt dispozitive electrochimice care convertesc, direct și eficient, energia produsă de oxidarea unui combustibil specific în energie electrică, cu reducerea emisiilor poluante. În timp ce combustibilul este oxidat electrochimic la anod, oxidantul, care este oxigenul din aer, este redus la catod. În cadrul proiectului BioEnergCell a fost dezvoltat un prototip industrial (cunoscut sub numele de BEC) pentru o celulă de combustie cu electrolit membrană schimbătoare de protoni (PEMFC), cu anod oxidic și fără metale nobile, alimentată cu bioetanol. Bioetanolul a fost oxidat în urma unei reacții electrochimice pe anozii oxidici, **fără metale nobile**, de tip Ni/SnO₂.



Au fost preparați la scară largă electrocatalizatori performanți, fără metale nobile, cu structuri de mezopori și structuri cristaline robuste de tip SnO₂ decorat cu specii diferite de nichel. Speciile de nichel de tip NiO, Ni₂O₃ și Ni(OH)₂ au fost ancorate pe suprafața suportului de SnO₂ prin procedee de depunere diferite. Astfel, noua generație de electrocatalizatori a fost dezvoltată apelând la metode de preparare cu costuri scăzute. Rutele de sinteză abordate au fost prietenoase cu mediul, întrucât au fost folosiți compuși biodegradabili ca agenți de direcționare structurală.

Principalele rezultate ale proiectului au constat în proiectarea, realizarea și testarea **prototipului industrial BEC**, precum și în realizarea și punerea în funcțiune a instalației pilot de producție, fapt ce va permite Stimpex SA perfecționarea tehnologiei dezvoltate în cadrul proiectului, urmată de omologarea prototipului industrial BEC și trecerea la producția de serie. Rezultatele obținute au fost diseminate prin: depunerea la OSIM a unei cereri de brevet național; publicarea a 4 articole indexate ISI; participarea cu 10 lucrări în conferințe naționale/internaționale; prezentare la Salonul de invenție EUROINVENT 2024, unde am primit Medalie de aur; organizarea unui workshop la care au participat oameni de știință din MAPN, institute de cercetare, mediul universitar și industrial.

Tehnologiile abordate în cadrul proiectului: obținerea anozilor din materiale oxidice, fără metale nobile, utilizarea bioetanoului drept combustibil, precum și produsul realizat au suscitat un real interes în lumea oamenilor de știință din mediul universitar și industrial, fiind considerate tehnologii cheie în procesul de obținere a energiei din surse regenerabile, nepoluante și mai eficiente. Membrii echipelor de lucru au avut o contribuție inovativă relevantă în domeniul pilelor de combustie și al tehnologiilor bazate pe utilizarea biocombustibililor pentru producerea energiei electrice. Celulele de combustie BEC au fost concepute pentru a fi utilizate în dispozitive portabile, destinate atât utilizării personale în aer liber, cât și pentru nevoile de energie ale militarilor aflați în misiune. Aceste produse vor contribui la dezvoltarea pieții generatoarelor portabile de energie.

