

## **STUDIAREA ANSAMBLURILOR NANOCOMPOZITE MEMBRANE- ELECTROCATALIZATORI PE SILICIU PENTRU APLICATII IN CELULE DE COMBUSTIE**

### **Importanta problematii abordate si conceptul propus**

Proiectul propus are ca scop utilizarea Si-ului si a proceselor specifice tehnologiei sistemelor micro-electro-mecanice (MEMS) pentru dezvoltarea de noi arhitecturi care sa functioneze ca o celula de combustie miniaturizata, ca de exemplu: procese fotolitografice, corodari, depunere de filme subtiri, tratamente termice. Este cunoscut faptul ca, intr-o celula de combustie cu combustibil lichid (metanol/etanol) un rol foarte important il are ansamblul membrana – electrozi, unde membrana trebuie sa asigure schimbul de protoni pentru a intretine reactiile la anod / catod.

Acest proiect raspunde necesitatilor in domeniul prioritar al energiei, legate de realizarea unor *surse de energie curate, miniaturizate*, cu eficienta buna, pentru alimentarea sistemelor electronice portabile. S-a observat ca, de exemplu, prin cresterea numarului de functii ale sistemelor electronice portabile (telefoane mobile, camere digitale, laptop-uri, PDA-uri) energia consumata de acestea creste foarte mult, ceea ce face ca perioada de functionare sa scada si implicit sa fie tot mai des nevoie de reincarcarea aparatelor. Proiectul propus va oferi informatii importante pentru a obtine un dispozitiv integrat, care are o autonomie de functionare mai mare decat bateriile clasice, si de asemenea realimentarea cu combustibil lichid este relative simpla. *Prin cercetarea propusa se urmareste:*

- fabricarea si caracterizarea unor membrane nanostructurate pe siliciu (Si) cu caracteristici care sa permita integrarea lor in dispozitive de tipul celule de combustie miniaturizate. Doua tipuri de membrane vor fi analizate: (i) membrana nanocompozita de tipul siliciu poros / polimer protonic; (ii) membrana nanostructurata anorganica protonica de tipul siliciu poros functionalizat.
- fabricarea si caracterizarea unor ansambluri noi de membrane / electro-catalizatori. Diferite geometrii ale electro-catalizatorilor vor fi studiate: (i) retele de electrozi interdigitale pe suprafata membranei; sau (ii) distributie de nanoparticulelor metalice pe suprafata / in interiorul membranei.
- analiza fenomenelor fizico-chimice in nanosistemele propuse, precum: efecte de interfata, conductie protonica in membrane, cinetica reactiilor oxido-reducere la electrozi. Rezultatele obtinute vor permite punerea la punct a unor modele teoretice si experimentale de cresterea a eficientei celulelor de combustie miniaturizate.

Subiectul reprezinta o noutate pe plan mondial din punct de vedere stiintific, iar in tara noastra este prima data cand se propune un studiu al miniaturizarii celulelor de combustie plecand de la avantajele cunoscute ale Si-ului si ale microplurucarii sale prin tehnologia MEMS specifica.

### **Realizarile in domeniu pe plan mondial/national**

Dezvoltarea unor surse de energie eficiente, fiabile, prin promovarea de tehnologii energetice curate si ieftine este un domeniu important de cercetare in ultimii ani. Celulele de combustie, dispozitive galvanice care transforma energia chimica a combustibilului direct in energie electrica, sint considerate a fi tehnologia cheie pentru generarea de putere in sisteme stationare sau portabile si chiar in microsisteme, si au primit o atentie deosebita in ultimii ani din partea cercetatorilor si a finantatorilor cercetarii [1].

Primele celule au fost pe baza de hidrogen, dar datorita problemelor legate de inmagazinarea si intretinerea sa, in 1990 s-a propus, utilizarea combustibililor lichizi, ca de exemplu metanolul ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Procesele electrochimice pe care se bazeaza functionarea acestor tipuri de celule, in care metanolul este introdus direct la anod (DMFC) sunt urmatoarele [2]: (i) la anod, metanolul este oxidat in prezenta apei generand  $\text{CO}_2$ , ioni de hidrogen si electroni (ii) la catod, ionii de hidrogen reactioneaza cu oxigenul din aer si electronii din circuitul extern rezultand apa. *Acest mecanism de producere a energiei este relativ simplu, nu necesita temperaturi inalte de functionare si demonstreaza ca nu conduce la emisii cu efect de sera.* In 2000 un grup de experti de la Jet Propulsion Laboratory – NASA, au dezvoltat o tehnologie noua pentru celule de combustie portabile si au aratat ca pot fi obtinute densitati de putere de peste  $20 \text{ mW/cm}^2$  utilizand o solutie 3% metanol [3].

*In ce priveste miniaturizarea dispozitivelor DMFC*, siliciul (Si) a prezentat cel mai mare interes si primele rezultate au fost publicate in 2002 de Kelley ( $15 \text{ mW/cm}^2$  la temperatura camerei) [4]. In 2004 Yamazaki a propus utilizarea tehnologiei sistemelor micro-electro-mecanice (MEMS) si in acest domeniu [5], iar mai recent, avantajele dispozitivelor microfluidice de tip laborator pe un chip au condus la proiectarea unui astfel de sistem integrat in celule de combustie pentru controlul apei la catod [6]. Recent, in ultimii doi ani, s-au publicat lucrari care propun utilizarea materialelor nanostructurate atat datorita proprietatilor speciale, cat si a faptului ca pot indeplini mai multe functii intr-un sistem complex [7]; au fost publicate primele studii ale utilizarii nanotuburilor de carbon [8], coloane (micro-pillars) de Si realizate prin procese fotolitografic [9], siliciul poros [10-11] ca suport pentru catalizator.

Siliciu poros (PS) este un material anorganic, bine caracterizat in prezent, format prin corodarea electrochimica a siliciului in prezenta acidului fluorhidric. *Echipe de cercetatori propusa pentru acest proiect are o ampla experienta in ceea ce priveste PS*, in urmatoarele directii: (i) prepararea si caracterizarea (proprietati de conductie electrica, fotoluminescenta, emisie in camp, biocompatibilitate) sub forma de straturi subtiri, membrane sau microparticule nanostructurate, cu morfologie controlata in domeniul nanometric [12-13]; (b) modificarea chimiei suprafetei (hidrofobicitate / hidrofilicitate) [14]; grefarea de substante organice (saruri de diazoniu) pe suprafata PS; atasarea de

glicoproteine (strat S), de celule vii pe suprafata PS [15-17]. *Studii preliminare au aratat* ca PS poate fi atat strat de difuzie a gazelor, care sa inlocuiasca stratul de carbon utilizat in mod curent [18], cat si membrana pentru schimburi protonice [19-21], in functie de chimia suprafetei sale. Natura procesului de conductie protonica nu este complet stabilit nici pentru membranele ionomerice polimerice, ca de exemplu Nafionul, care este studiat de mai multi ani.

S-au elaborat de asemenea modele teoretice care demonstreaza ca prin marirea suprafetei de catalizatorului creste si activitatea catalitica [22], ceea ce face ca depunerea sa sub forma de nanoparticule metalice pe membrana sa fie un avantaj. Si in aceasta directie ne bazam pe o experienta anterioara, de realizare a unor retele de nanoelectrozi pe Si [23-25] si, in plus, de integrare a lor intr-un sistem de detectie (bio)electrochimica [26-27]. Datorita acestor studii, plecam de la niste observatii empirice si de la niste analize complexe care au pus in evidenta elementele parazite, ce afecteaza inregistrarea proceselor electrochimice in cazul utilizarii unor electrozi de dimensiuni nanometrice. Din punctul de vedere al studiului proceselor electrochimice care se desfasoara in timpul functionarii unei celule de combustie miniaturizata, MV Kothare [28-30] a aratat ca ea poate fi tratata ca sistem microchimic: utilizeaza cantitati mici de reactanti, care sunt conduse catre electrozi controlat si sufera procese electrochimice. A propus modele teoretice care iau in considerare diferentele fundamentale dintre procesele chimice conventionale si cele la scara microscopica, date de raportul mare suprafata / volum care, de exemplu, faciliteaza aparitia unor centri suplimentari de reactie la electrod.

[1] <http://www.fuelcellstoday.com>;

[2] A. Hamnett, *Catal. Today* 38(4), (1997), p. 445 – 457;

[3] A.S. Arico, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cells* 1 (2001) p. 133 – 161;

[4] SC Kelly, GA Deluga, WH Smyrl. *AIChE J* 2002; 48, p. 1071–1082.

[5] Y. Yamazaki, *Electrochimica Acta* 50 (2004) p. 663–666;

[6] S. Yao, X Tang, C. Hsieh, Y Alyousef, M Vladimer, C. Amon, *Energy* 31 (2006), p. 636–649;

[7] S. Han, JW Lee, C Kwak, GS Chai, MY Jang, SG An, *Journal of Power Sources* 167 (2007), p. 74–78;

[8] G. An, P. Yu, L. Mao, Z. Sun, Z. Liu, S. Miao, Z. Miao, K. Ding, *Carbon* 45 (3), (2007), p. 536-542;

[9] C. Feng, Z. Xiao, PC.H. Chan, I-M Hsing, *Electrochemistry Communications* 8 (2006), p. 1235–1238

[10] S. Gold, K-L Chu, M.A. Shannon, R.I. Masel, *Journal of Power Sources* 135 (2004) p. 198–203;

[11] S.Aravamudhan, A.Rahman, S.Bhansali, *Sensors and Actuators A* 123–124 (2005), p. 497–504;

[12] I. Kleps, A. Angelescu, M. Miu -*Micro and nanostructures Vol.*, in Micro and Nanoe Rom.Acad. Ed., (2001), p. 27;

[13] M. Draghici, M. Miu, V. Iancu, I. Kleps, M. L. Ciurea - *Physica Status Solidi* (a), 182, No.1, (2000), p. 239-243 ;

[14] M. Miu, I. Kleps, et all, *Nanoscience and Nanoengineering Vol.*, in Micro and Nanoengineering Series, Rom. Acad. Ed., (2004), p. 27-42;

[15] M.Simion, I. Kleps, T. Negina, A. Angelescu, M. Miu, A. Bragaru, et all, *J. of Alloys and Compounds*, 434-435 (2007), p. 830-832;

[16] M. Miu, A. Angelescu, I. Kleps, M. Simion, T. Ignat, *Phys. Stat. Solidi (c)* 4, No. 6 (2007), p. 2093-2097;

[17] A. Angelescu, I. Kleps, M. Miu, M. Simion, T. Neghina, A. Bragaru, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5 (2003), p. 34-40;

[18] G. DArrigo, et all, *Math. Sci. Eng. C* 23 (2003), p. 13-17;

[19] T. Pichonat, B.Gauthier-Manuel, *J. Micromech. Microeng.* 15 (2005), p. S179-S185;

[20] T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel, *Journal of Power Sources* 154 (2006), p. 198–201;

[21] T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel, *Journal of Membrane Science* 280 (2006), p. 494–500;

[22] C.-Y. Lee, C.-W. Chuang, *J. of Power Sources*, in press (2007);

[23] I. Kleps, A. Angelescu, M. Miu – *Ch. 29 in Nanostructured Films and Coatings*, NATO Sci. Series 78, Kluwer Acad. Publ., , (2000), p. 337;

[24] I. Kleps, M. Danila, A. Angelescu, M. Miu, M. Simion, T. Ignat, A. Bragaru, L. Dumitru, G. Teodosiu, *Mater. Sci. and Eng. C* xx, in Press;

[25] I. Kleps, M.Miu, M. Simion, A. Bragaru, *Microelectronic Engineering*, 94, 5-8, p. 1744-1748;

[26] M. Miu, I. Kleps, A. Angelescu, M. Simion - *Int. J Environ Anal Chem*, 85, No. 9-11 (2005), p. 675;

[27] M.Miu, *Nanoelectrozi pe siliciu pentru aplicatii in electrochimie*, Ed. Printech, (2006);

[28] K. Alfadhel, M.V. Kothare, *Chemical Engineering Science*, 60, (2005a), p. 2911–2926;

[29] K. Alfadhel, M.V. Kothare, *Industrial & Eng. Chemistry Research*, 44, (2005b), p. 9794–9804;

[30] M.V. Kothare, *Computers and Chemical Engineering* 30 (2006), p. 1725–1734;

## 10.2. Obiectivele proiectului

**Obiectivul general** al proiectului consta in proiectarea si realizarea, utilizand micro- nanotehnologii pe siliciu, a unor arhitecturi noi membrana – catalizatori pentru dezvoltarea de celule de combustie miniaturizate, cu potential de aplicatii in domenii prioritare ca: electronica portabila, industria militara, industria dispozitivelor medicale implantabile. **Obiectivele specifice** decurg din planul de cercetare propus si constau in:

1. Dezvoltarea unor tipuri noi de membrane nanostructurate compozite pentru conductia protonica pe baza de siliciu; studierea fenomenelor de interfata, si a mecanismului de conductie protonica;
2. Proiectarea si realizarea unor arhitecturi noi de tipul membrana – catalizator utilizand nanotehnologii pe Si;
3. Studiarea caracteristicilor / proprietatilor componentelor proiectate, a fenomenelor de interfata si alegerea variantelor optime pentru obtinerea unui sistem cu performante tehnice imbunatatite fata de celulele de combustie realizate pina in prezent.

**Aceste obiective au un caracter multidisciplinar si implica atit o cercetare fundamentala** pentru ca odata cu miniaturizarea apar efecte / fenomene noi care trebuie luate in considerare, **dar si o cercetare aplicativa, de dezvoltare tehnologica** avand drept scop obtinerea unui model experimental, respectiv a unui sistem test.

**Elemente de originalitate vizate si importante pentru domeniul proiectului:**

- Pentru prima data in Romania se propune realizarea unor arhitecturi pentru o celula de combustie miniaturizata, utilizind nanotehnologii pe Si. Se vizeaza astfel obtinerea unor imbunatatiri suplimentare prin

reducerea dimensiunilor componentelor de la scara macroscopica la cea microscopica; de exemplu, raportul mai mare suprafata/volum si distantele mici de difuzie a reactantului accelereaza reactiile electrochimice.

➤ Se va acorda o atentie deosebita tuturor partilor componente ale celulei de combustie proiectate si se propune obtinerea unor imbunatatiri importante ale performantelor prin introducerea unor solutii noi in acest domeniu, specifice nanotehnologiilor, astfel:

(a) *Se vor studia comparativ 2 tipuri de membrane nanostructurate cu schimb de protoni (PEM), pe baza de Si nanostructurat (siliciu poros - PS):*

(i) O membrana compozita nanostructurata, care combina avantajele celor doua materiale, obtinute prin impregnarea cu polimer protonic (Nafion) a straturilor de PS;

(ii) De asemenea, pentru ca Nafionul este un material geometric instabil (sufera modificari in volum in timpul functionarii celulei odata cu nivelul de hidratare), fiind dificila integrarea sa in dispozitive complexe, integrate, propunem realizarea unei membrane anorganice, pe baza de Si. PS oxidat este un slab conductor de protoni, dar suprafata sa interna mare, puternic reactiva, se preteaza dezvoltarii unor metode noi de functionalizare, care sa ii permita sa se comporte ca un bun material conductor de protoni. *Se va stabili astfel o metoda noua, de grefarea pe peretii porilor a unor molecule care sa aiba grupari ionizabile pentru a reproduce structura moleculara a unui ionomer.*

Prin cele 2 directii de cercetare *se vor aduce astfel contributi la nivel experimental*, iar studierea/stabilirea mecanismelor de conductie protonica *vor fi utile ca baza teoretica pentru alte dezvoltari ale domeniului.*

(b) *Se vor studia comparativ diferite ansambluri membrana / electro-catalizatori:*

(i) se vor depune pe membranele protonice filme subtiri de de platina (Pt) prin evaporare in vid si se vor realiza retele cu diferite geometrii prin procedee fotolitografice;

(ii) se vor dezvolta si arhitecturi noi, bazate pe procese din aria nanotehnologiei: retele de nanoparticule de Pt pe substratul nanostructurat prin cresterea electrochimica, sau prin nanoplotare.

*Se vor analiza fenomenele de interfata si se vor calibra parametrii de proces* pentru a obtine o adeziune buna a catalizatorului in vederea reducerii pierderilor ohmice si cresterii rezistentei la stres mecanic in timpul functionarii celulei de combustie. *Atat prin acoperirea conforma a suprafetei interne a structurii poroase cu filme subtiri de Pt, cat si prin realizarea unor retele de nanoparticule de Pt, se urmareste obtinerea unei mariri a suprafetei active a catalizatorului; se vor studia modificarile inregistrate fata de sistemele prezentate in literatura si vom propune un model teoretic al conductiei.*

(c) *Se va conecta membrana la un sistem de conductie a combustibilului*, proiectat pentru prima data sub forma unor canale de conductie sapate in Si, prin tehnici fotolitografice sau prin corodare electrochimica, si se va studia influenta dimensiunilor lor asupra performantelor celulei. Prin realizarea sistemului de conductie cu macropori in timpul procesului electrochimic prin simpla modificare a parametrilor, urmarim avantaje suplimentare prin realizarea unei cuplari mai bune la membrana nanoporoasa si posibilitatea de utilizare a fortei capilare pentru controlarea presiunii de alimentare. In plus, functioneaza ca o bariera de difuzie, prevenind accesul unor molecule mai largi ( $H_2$ ,  $O_2$ ).

(d) *Se vor prezenta avantajele si dezavantajele inregistrate in functionarea sistemului proiectat pentru doua tipuri de combustibil: metanol si etanol.* Utilizarea etanolului in celulele de combustie este de actualitate [Appl. Catal. B 63, 3–4 (2006) 187], in primul rind datorita faptului ca largeste foarte mult aria de aplicatii, pentru ca de exemplu metanolul nu poate fi utilizat in dispozitive medicale, fiind toxic. In plus, densitatea energetica teoretica este mai mare, este mai ieftin, regenerabil, putand fi obtinut din surse alternative petrolului, ca de exemplu din prelucrarea de masa vegetala sau deseuri (green-chemistry). Un dezavantaj este dat de cietica scazuta a reactiei de electro-oxidare la anod, pe care urmarim sa o imbunatati prin arhitecturile proiectate si sa propunem un model teoretic.

Actualitatea domeniului abordat, noutatea solutiilor propuse – dezvoltarea unor procese inovative si a unor studii teoretice, de explicare a fenomenelor observate pentru depasirea problemelor semnalate – dau proiectului propus caracterul de originalitate si complexitate si multidisciplinaritate si constituie o baza solida pentru dezvoltarea ulterioara a domeniului.

### **Impactul estimat al proiectului**

Acest proiect va avea in primul rand *impact in mediului academic*, oferind unor tineri cercetatori posibilitatea sa-si imbunatateasca experienta profesionala si sa-si definitiveze lucrarile de doctorat. De exemplu, in IMT sunt doi tineri doctoranzi in domeniul chimiei – cu tematicile: functionalizarea suprafetelor nanostructurate prin metode fizico-chimice si respectiv depunerea electrochimica de nanoparticule metalice – si unul in domeniul modelarii fenomenelor fizice in microsisteme si proiectarea unor dispozitive miniaturizate pe Si.

De asemenea, va permite dobandirea cunostintelor teoretice si practice pentru dezvoltarea unor celule de combustie miniaturizate viabile cu aplicatii directe in electronica portabila (telefoane mobile, camere digitale, laptop-uri, PDA-uri). Este important de precizat ca atat tehnologiile utilizate, cat si aplicatiile urmarite nu au *impact negativ asupra mediului*; celulele de combustie produc in general energie curata, fara emisie de monoxid de carbon.

### **Caracterul interdisciplinar**

Tema propusa este interesanta atat din punctul de vedere al cunostintelor de fizica, cat si a celor de chimie care sunt necesare sau care vor fi dobandite in timpul derularii proiectului. Acestea vor fi necesare pentru: (i) dezvoltarea unor metode noi – chimice / electrochimice (grefare), fizice (tratamente termice sau in plasma) – de functionalizare a

suprafetei interne a unui material nanostructurat cu grupari specifice pentru a indeplini o functie data; (ii) studierea proceselor de interfata in materialele nanocompozite; (iii) modelarea procesele de transport protonic; (iv) modelarea reactiile electrochimice care au loc la electrozi. *Complexitatea* acestui studiu vine in principal din conditionarea reciproca a fenomenele chimice, electrice, mecanice, microfluidice, termice, fiecare din ele trebuind la randul sa fie revizuit pentru dimensiunile micro- nanometrice. **In concluzie**, proiectul propus este in concordanta cu obiectivele strategice ale sistemului national CDI contribuind la crearea de cunoastere multidisciplinara/interdisciplinara in domenii de cercetare fundamentala: (i) fizica si fizica tehnologica 4.4 *Procese si fenomene in materia condensata*); (ii) chimie, mediu si stiinta materialelor: 2.1 *Stiinta nanosubstantelor, nanomaterialelor si aplicatii in nanotehnologii*, 2.6. *Procese poluante, cataliza, catalizatori si tehnici de depoluare*. De asemenea, materialele/ansamblurile pe care ne propunem sa le dezvoltam si implicit analizarea lor se incadreaza in domenii de granita: 6.1 *Modelarea proceselor fizice, chimice, biologice si geologice*; 6.2 *Nanocompozite*.

### 10.3. Metodologia cercetarii

#### **Metodologia de cercetare:**

Obtinerea unor arhitecturi noi membrana / electro-catalizatori optime pentru dezvoltarea de celule de combustie miniaturizate fiabile, se bazeaza pe un set complex de experimente de laborator sustinut de analize, caracterizari, complementare.

#### **A. Etapele de realizare a structurilor experimentele, propuse in acest proiect, sunt:**

**1. realizarea membranei nanostructurate conductoare de protoni (PEM).** Doua directii de cercetare vor fi abordate, utilizand ca matrice siliciul poros (PS) pentru cresterea suprafetei active prin nanostructurare:

**1.1.** realizarea unei membrane nanocompozite prin impregnarea structurii PS cu polimer protonic (Nafion);

**1.2.** realizarea unei membrane nanostructurate anorganice, care sa reproduca caracterul de bun conductor de protoni al membranelor ionomerice. In acest scop, plecand de la structura PS, vom dezvolta o metoda noua, bazata pe procese chimice simple, de reproducere a gruparilor functionale care sa asigure conductivitatea protonica. In principiu, membrana de Nafion poate fi descrisa ca o retea de lanturi hidrofoabe, care includ domenii hidrofile conectate ce contin molecule de apa; diametrul canalului de conectare este de aproximativ 3nm [*J. of Nanotechnology 1, (2005), 1-7*]. PS nu este natural un conductor de protoni. Insa, suprafata peretilor porilor acestuia poate fi usor modifica prin grefare de molecule de silan care contin grupari protonconductive (grupari sulfonat  $SO_3^-$  sau carboxilat  $COO^-$ ). Cum suprafata interna a PS este acoperita un strat de oxid, se pot utiliza procesele standard de silanizare cu molecule silan care contin de exemplu functiuni ( $COO^-$ ); in plus, prin imersarea acestora in solutii de acid sulfuric, se vor inlocui terminatiile ( $-Na$ ) cu terminatii ( $-H$ ).

**2. proiectarea / realizarea ansamblului membrana / electro-catalizatori (MEA)** care trebuie sa indeplineasca mai multe cerinte in sistem, spre exemplu sa intretina reactiile chimice si sa reduca pierderile ohmice. Pentru studierea efectelor induse asupra proceselor electrochimice de cresterea raportului suprafata activa/volum prin reducerea dimensiunilor se vor dezvolta doua tehnici de fabricare a ansamblului membrana / catalizator:

**2.1.** depunerea filme subtiri de de platina (Pt) prin evaporare in vid si realizarea unor retele cu diferite geometrii prin procedee fotolitografice standard din tehnologia pe Si;

**2.2.** realizarea unei geometrii noi, 3D, de tipul retele de nanoparticule de Pt pe/in substratul nanostructurat prin cresterea electrochimica. In timpul depunerii electrochimice a catalizatorului pe PS va avea loc o concentrare a campului electric in jurul fibrelor de Si, contribuind la depunerea/cresterea selectiva a nanoparticulelor de Pt pe peretii porilor, ceea ce va conduce teoretic la o imbunatatire suplimentara a ratei reactiilor electrochimice.

**3. proiectarea / realizarea unei arhitecturi noi**, structuri multistrat, de tipul *Si macroporos (pori de ordinul  $\mu m$ ) / Si nanoporos (pori de ordinul nm)* in care fiecare din cele doua straturi sa indeplineasca un rol dat: prin sistemul de macropori se va conduce prin capilaritate combustibilul catre nanoporii umpluti cu polimer protonic. Din punct de vedere teoretic, presiunea capilara de conducere a fluidului creste cu scaderea diametrului porilor, si astfel, prin alegerea parametrilor de fabricare a PS putem impune presiunea de pompare. Pentru a propune un set de dimensiuni optime ale microcanalelor, se va realiza o simulare a curgerii utilizand programe noi in domeniu (COVENTORWARE 2006, ANSYS). In acest sens, pentru a fi siguri ca porozificarea este totala, dintr-o parte in alta a membranei, si ca toti porii sunt deschisi pentru a permite accesul combustibilului, se va utiliza un proces suplimentar de corodare in ioni reactivi (RIE).

In plus, rata de curgere va fi data de natura suprafetei micro- nanocanalelor si se vor utiliza procese fizico-chimice (tratament termic, tratament in plasma de  $O_2$ , spalari in  $H_2O_2$ ,...) pentru a determina hidrofilicitatea peretilor porilor si implicit pentru facilitarea curgerii fluidelor. Astfel, avem in vedere faptul ca suprafata peretilor porilor in PS proaspat preparat este puternic reactiva, fiind formata 99% din legaturi Si-Hx unde  $x = 1-3$ , satisfacand astfel tetravalenta atomului de siliciu. Se vor analiza fenomenele de capilaritate: plecand de la integrarea ecuatiilor Navier Stokes in spatii inguste, modelul de curgere a fluidelor in microcanale va tine cont de conditiile limita (viteza relativa de alunecare la pereti) definite prin numarului Knudsen. De asemenea, modelele se vor adapta pentru modificarile induse de procedeele de functionalizare propuse.

**B. In vederea optimizarii proceselor, in fiecare etapa tehnologica se vor utiliza tehnici complementare de caracterizare a structurilor experimentale, utilizand echipamentele de cercetare din IMT:**

**1. Caracterizarea morfologica / structurala:** Geometria si morfologia suprafetei sunt caracterizate utilizandu-se tehnicile de microscopie clasice: *microscopia electronica de baleiaj (SEM)*, *microscopia de forta atomica (AFM)* si respectiv, *microscopia optica si de fluorescenta*. Analizele SEM ne vor permite evaluarea gradului de nanostructurare a suprafetei, geometria si morfologia porilor in cazul siliciului poros; in plus vor da informatii despre grosimea si calitatea straturilor si in plus a interfetei dintre cele doua regiuni cu grad de porozificare diferit. Pe de alta parte, prin microscopia optica se va analiza calitatea proceselor fotolitografice utilizate pentru realizarea retelelor cu geometrii diferite de electrozi. AFM-ul va oferi date complete despre topografia substratului si, de asemenea despre distributia de nanoparticule metalice.

**2. Caracterizarea compozitionala** se va realiza prin tehnici de analiza complementare: *difractie de raze X*, *spectroscopie IR cu transformata Fourier*, *spectroscopie RAMAN*, *elipsometrie*, *spectroscopie UV-VIS* si de *fotoluminescenta*. Este importanta cunoasterea atat a structurii cit si a compozitiei chimice a straturilor nanostructurate realizate experimental, pentru ca, propunind spre studiu un nanosistem, ansamblu (material nanostructurat / nanostructuri metalice), raportul suprafata/volum este foarte mare si efectele de suprafata devin dominante. Astfel, pentru realizarea membranei protonice, grefarea moleculelor functionale pe suprafata interna a porilor are loc prin reactii chimice specifice si este important sa urmarim evolutia chimiei suprafetei, harta ei chimica, in procesele propuse; in plus, ea va permite stabilirea naturii interactiilor si tipurilor de legaturi care se stabilesc, date utile pentru obtinerea unui model teoretic complet. De asemenea, curgerea fluidelor in micro- nanocanale, rata de curgere, sunt influentate de gradul de hidrofilicitate / hidrofobie a suprafetei, care determina intensitatea fortelor capilare.

**3. Caracterizarea electrica a ansamblului membrana / electro-catalizatori** pentru analiza activitatii specifice a catalizatorilor si pentru evaluare/caracterizare a conductiei protonice, se va realiza utilizand: *masuratori electrice I-V*, *prin voltametrie ciclica (CV)* si *prin spectroscopie de impedanta electrochimica (EIS)*. Pentru masuratorile electrochimice, anodul se va alimenta cu metanol/etanol, in timp ce catodul este expus in atmosfera ceea ce ii asigura cantitatea de O<sub>2</sub> necesara intretinerii reactiei.

**4. Metode de caracterizare suplimentare** vor fi utilizate in timpul stagiilor de cercetare propuse in laboratoare recunoscute din strainatate. De exemplu: **1.** in *Facultatea de Fizica, Universitatea din Trento*, va fi utilizata interferometria de fotoluminescenta pentru monitorizarea penetrarii combustibilului lichid (metanol / etanol) in micromatricea de siliciu poros; **2.** in Institutul pentru Microelectronica (IMEL) – Centrul National de Cercetare Stiintifica (NCSR), Atena se va utiliza microscopia de scanare electrochimica (SECM) pentru analiza activitatii catalizatorilor; **3.** in *Departamentul de Fizica si Ingineria Suprafetelor., Institutul de Stiinta Materialelor, Madrid*, structurile experimentale vor fi analizate utilizind spectroscopia fotoelectronica de raze X (XPS) pentru determinarea compozitiei atomice cantitative; si respectiv **4.** in Universitatea Politehnica Paris, Laboratorul de Fizica a Starii Solide, se vor realiza analize de spectroscopie RAMAN cu amplificare pe suprafata (SERS) pentru o intelegere completa a efectelor cuantice care apar in nanoparticulele metalice.

**Pentru a verifica modelele experimentale propuse si pentru a dezvolta modele teoretice, de intelegere / explicare a fenomenelor observate, se vor lua in considerare rezultatele tuturor analizelor.** Se va obtine astfel o cuantificare a performantelor diferitelor arhitecturi experimentale si decelarea tipurilor de pierderi care afecteaza parametrii celulei (la traversarea membranei protonice, in activarea reactiei electrochimice, la contactul catalizatorilor cu membrana).