

Programul IDEI, contract ID_883

Tipul proiectului: Proiecte de cercetare exploratorie

Denumirea proiectului: STUDIAREA ANSAMBLURILOR NANOSTRUCTURATE MEMBRANE-ELECTROZI PE SILICIU PENTRU APLICATII IN CELULE DE COMBUSTIE

Etapa: 2008 – SINTEZA LUCRARI

Obiectivul general al acestui proiect consta in proiectarea si realizarea, a unor arhitecturi noi membrana – catalizatori pentru dezvoltarea unor tipuri de celule de combustie miniaturizate. **Obiectivele specifice** decurg din planul de cercetare propus si constau in:

- 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;
- Proiectarea, realizarea si studierea caracteristicilor / proprietatilor componentelor proiectate unor arhitecturi noi de tipul membrana – catalizator utilizind nanotehnologii pe Si.

In aceasta etapa s-au obtinut urmatoarele rezultate:

1. Realizarea unei membrane cu structura controlata – ansamblu strat nanoporos / strat macroporos

Avind in vedere aplicatia urmarita, de obtinere a unei membrane anorganice de schimb protonic, au fost utilizate plachete de Si de tip n, puternic dopate, cu rezistivitati de ordinul 10-15 m Ω ·cm, care sa faciliteze conductia in membrana. De asemenea, pentru studierea procesului de aderenta si de cristalizare a stratului / nanoparticulelor de metal, doua tipuri de orientari cristaline ale substratului au fost utilizate: (100) si respectiv (111).

Doua fluxuri tehnologice au fost urmate pentru obtinerea membranei nanostructurate pe Si:

- Primul a constat in obtinerea pentru inceput a membranei de siliciu prin utilizarea unor procese de corodare chimica standard din tehnologia semiconductorilor, care apoi sa fie supusa unui proces de corodare electrochimica pentru porozificare;
- Al doilea a constat in obtinerea printr-un singur proces de corodare electrochimica a membranei de siliciu poros. In ceea ce priveste obtinerea prealabila a membranelor cu grosimea de ordinul a 100 μ m cel mai simplu proces din tehnologia semiconductorilor este corodarea chimica umeda, in solutii alcaline. Solutia standard de corodare este pe baza de hidroxid de potasiu, 40% KOH, care are in general viteza de corodare de aproximativ 1 μ m / min. in cazul unui substrat cu orientarea cristalina (100), si cu un ordin de marime mai mica in cazul unui substrat cu orientarea cristalina (111). In figura 1 este prezentata imaginea SEM a unei membrane de 44 μ m obtinute prin corodarea chimica a substratului de Si (100):

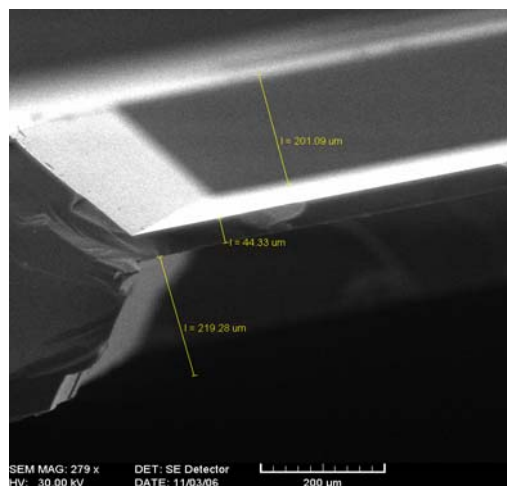


Fig. 1: Imaginea SEM a sectiunii membranei obtinute pe placheta N01

Astfel, controlind atat concentratia solutiei KOH, temperatura, si timpul de corodare s-au obtinut membrane cu grosimi diferite, ca de exemplu : 40 - 50 μ m (N02); ~ 70 μ m (N01); ~ 130 μ m (N05); ~ 220 μ m (N03).

Pentru a imbunatati viteza de corodare in cel de-al doilea caz, s-a utilizat o solutie care sa constea intr-un amestec de acid fluorhidric cu acid azotic si acid acetic in diferite raporturi ; apare insa o problema datorata faptului ca se initiaza o reactie puternic exoterma in acest proces, care duce la incalzirea solutiei si implicit afecteaza desfasurarea ulterioara, care necesita intreruperi repetate pentru racire. In figura 2 sunt prezentate imaginile de microscopie optica ale membranei obtinute prin procesarea plachetei N9:

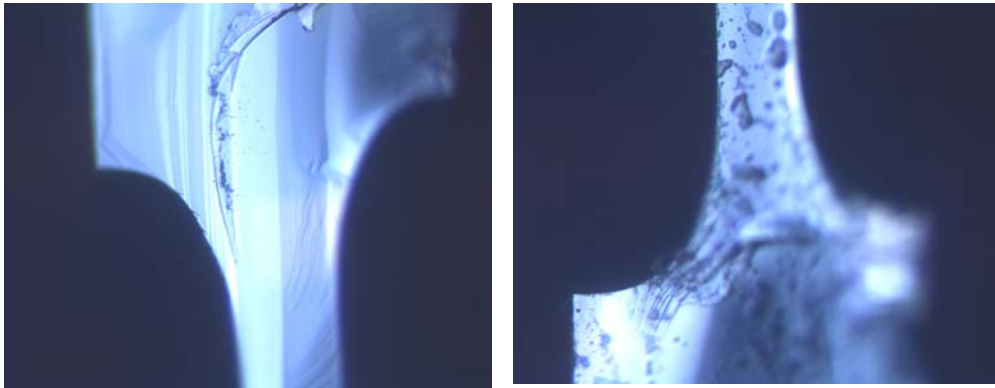


Fig.2: Imagini de microscopie optica ale membranei obtinute prin procesarea plachetei N9

Astfel, modificand raportul solutiilor de acizi si timpul de corodare, au fost obtinute membrane cu grosimi diferite pe substrat de Si – n⁺ (111), ca de exemplu : 80 μm (N1); ~ 100 μm (N6, N8); 110 μm (N7); ~ 130 μm (N2); ~ 160 μm (N9)

Etapa urmatoare consta in porozificarea acestor membrane. Pentru studierea influentei modificarii parametrilor procesului electrochimic asupra morfologiei stratului poros, au fost variate atat compozitia electrolitului cit si densitatea de curent aplicate. Trebuie mentionat ca nivelul de dopare al substratului este un factor foarte important, decisiv daca se intentioneaza fabricarea unor straturi in care porii sa aiba un diametru de ordinul zecilor de nanometri. Odata cu cresterea numarului de dopanti, implicit apare o concentrare a campului aplicat si creste potentialul local, reducand posibilitatea de obtinere a macroporilor [1-2]. Astfel, pentru dimensiuni de ordinul sutelor de nanometri este necesara aplicarea unui curent foarte mare, de sute de mA/cm² [3]. In figura 3 este prezentata imaginea optica a unei membrane dupa porozificare:

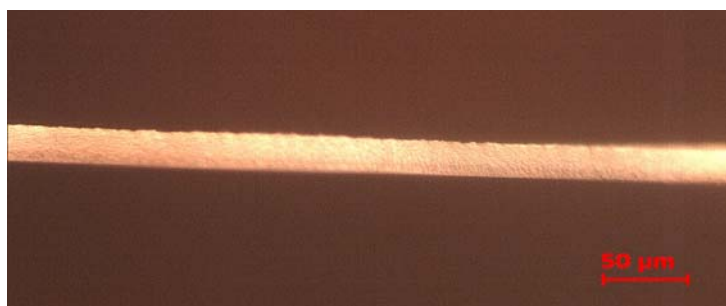


Fig. 3: Imagine optica a membranei de siliciu poros

De asemenea, pentru obtinerea unei membrane multistrat, care sa fie sub forma unui ansamblu de straturi nanoporoase si respectiv macroporoase, in timpul procesul electrochimic s-a desfasurat cu modificarea succesiva a parametrilor, astfel:

- s-a modificat densitatea de curent cu un ordin de marime, de la zeci de mA/cm², la sute de mA/cm²; astfel, aplicarea unui curent mai mare determina aparitia unui proces in avalansa si implicit penetrarea facila a substratului de Si si formarea unor pori columnari.

sau

- s-a modificat solutia electrolit, de la solutie pe baza de HF si etanol la solutie pe baza de HF si aditiv organic ;

sau

- s-a utilizat in etapa de fabricare a macroporilor a unei surse de lumina; astfel, a aparut o sursa suplimentara de goluri care domina procesul de corodare si a determinat cresterea directionata a porilor, pe directia de iluminare (N01) sau
- s-au modificat atat densitatea de curent cat si solutia electrolit (N02). Curentul si respectiv potentialul inregistrate in celula electrochimica in timpul procesului electrochimic sunt prezentate in figura 4:

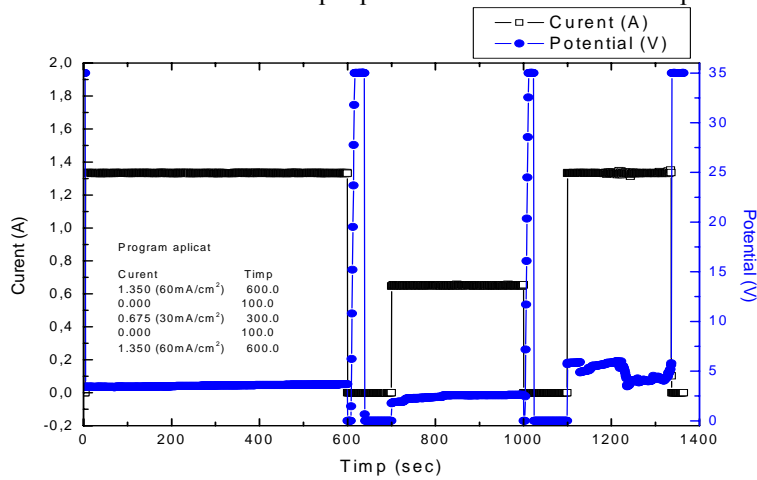


Fig.4: Curentul si respectiv potentialul inregistrat in celula electrochimica in timpul procesului electrochimic

In ceea ce priveste interfata intre doua straturi cu diferite porozitati imaginile SEM din figura 5 pun in evidenta domeniul de trecere de la un strat mezoporos la unul nanoporos:

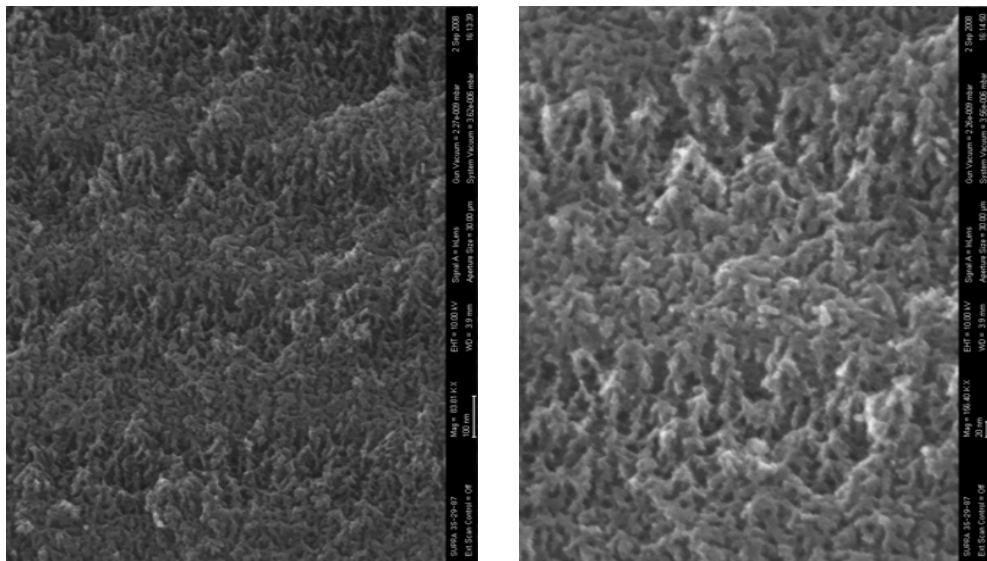


Fig.5: Imagini SEM ale sectiunii unei structuri multistrat

Se observa ca domeniile de interfata sunt foarte inguste si ele se datoreaza saracirii in purtatori.

2. Studiarea procesului de curgere capilara in stratul poros

Comportarea unui sistem in care apare curgerea lichidului cu doua faze este puternic influentata de modificarile structurii si de controlul hidrofilicitatii suprafetei; acest efect devine si mai important, chiar dominant, in microsisteme datorita raportului mare suprafata / volum. In acest sens utilizarea unui ansamblu membrana – electrozi nanostructurat permite de exemplu accesul oxigenului din aer la catod sau evaporarea apei in surplus [13,14]. Devine importanta in aceste circumstante natura suprafetei stratului poros, iar aplicarea unei functionalizari locale cu grupari hidrofobe spre exemplu poate determina ghidarea pasiva a apei catre punctul de colectare. Astfel, daca suprafata stratului catodic consta in domenii alternative cu canale hidrofile si respectiv hidrofobe, apa va fi condusa de-a lungul

canalelor hidrofile si apoi colectata, iar aerul ajunge la catod prin zonele uscate hidrofobe, dupa cum este prezentat schematic in figura 6:

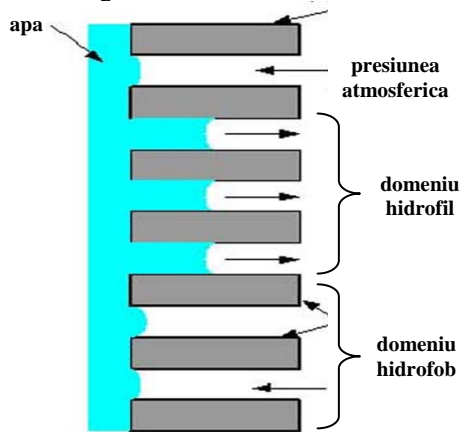


Fig. 6: Prezentarea schematica a fenomenelor ce apar in canale nanometrice fluidice functionalizate specific [15]

Se observa ca, datorita capilaritatii, apa este atrasa in interiorul zonelor hidrofile si penetreaza membrana. Astfel, daca presupunem ca asupra stratului catodic actioneaza presiunea atmosferica P_0 , iar sistemul este actionat de o presiune P_s , relatia intre tensiunea suprafetei si diferenta de presiune este data de relatia Young-Laplace, presupunind o picatura de forma semisferica:

$$P_s - P_0 = \frac{4\gamma(180^\circ - \Theta)}{D}, \quad \text{unde: } \Theta - \text{unghiul de contact;}$$

D – diametrul porilor;

γ – tensiunea suprafetei.

In cazul unui strat poros, in care in afara porilor cu geometrii columnare exista si pori interconectati, formand practic un strat de difuzie la anod sau catod, iar fluidul nu mai are o curgere liniara in interiorul unui por columnar, ci apar abateri de la directia perpendiculara, ca in figura 7:

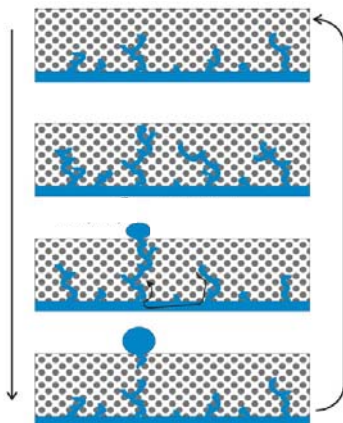


Fig. 7: Prezentarea schematica a mecanismului de transport al apei in membrana si in stratul de difuzie a electrozilor [17]

In plus, pentru un mediu poros in care spatial gol este ocupat de 2 faze, porozitatea este divizata intre porozitatea lichidului ε_l si a gazului ε_g , iar saturarea lichidului este definita ca $s_l = \varepsilon_l / \varepsilon < 1$. Este un parametru foarte important pentru ca el cuantifica geometric distributia fazei lichide intr-un mediu poros si astfel influenteaza rezistenta la curgere a ambelor faze, de el depinzand atat presiunea capilara cat si permeabilitatea relative. Presiunea capilara este definite formal ca diferenta intre presiunea fazei lichide si gazoase rezultand din interfata curbata a meniscului:

$$p_c = p_g - p_l$$

In functie de natura suprafetei, presiunea capilara este negativa sau pozitiva – astfel, intr-un mediu poros hidrofob, presiunea capilara este negativa iar intr-un mediu hidrofil ea devine pozitiva:

• mediu hidrofob: $p_c < 0 \rightarrow p_g < p_l$

mediu hidrofil: $p_c > 0 \rightarrow p_g > p_l$

În funcție de saturare și de gradul de udare curgerea bifazică poate exista în 3 regimuri posibile [24]. Se poate presupune că raportul între forțele de viscozitate și forțele tensiunii de interfață, numit numărul capilar, este în general mic și astfel transportul lichidului este dominat de difuzia capilară, iar presiunea capilară microscopică este direct proporțională cu tensiunea de interfață (σ) și invers proporțională cu raza curbării de la interfață (r) [25], prin relația Leverett:

$$p_c = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} J(s)$$

unde $J(s)$ este funcția Leverett

Această relație conduce la următoarea interpretare: pentru un por cu diametru variabil, la capatul unde raza lichidului este mai mică presiunea capilară devine mai mare decât la capatul unde raza lichidului este mai mare (saturare locală mai mare), ceea ce face ca, transportul apei lichide să aibă loc de la regiunea de saturare mică la cea de saturare mare, spre diametru mai mare. Deci gradientul de presiune capilară forțează lichidul să curgă de la zona cu presiune mai mare la cea cu presiune mai mică.

Funcționalizarea cu grupări specifice a suprafeței interne este o metodă simplă de a pasiva / stabiliza straturile de PS, dar și de controlare a compoziției chimice. Din punct de vedere tehnologic pentru pasivarea suprafeței PS cu grupări hidrofile s-au experimentat o serie de procese termice și electrochimice: pentru studierea influențelor induse de tratamentele termice asupra chimiei suprafeței s-au ales două temperaturi de interes, o temperatură moderată, aproximativ 300°C, la care se aștepta să înceapă procesul de desorbție a hidrogenului de pe suprafața internă a PS-ului și o temperatură mai ridicată, aproximativ 750°C, la care oxidarea este completă. Procesele termice au loc în atmosferă oxidantă de aer sintetic și se realizează o introducere / scoatere lentă din cuptor pentru a preveni stresarea suplimentară a structurii; durata tratamentelor este de 30 minute. Al doilea proces tehnologic propus pentru stabilizarea suprafeței PS este un proces electrochimic de oxidare anodică și pentru acesta s-a utilizat o soluție electrolit 1% KNO_3 și o densitate de curent de 1-2 mA/cm^2 ; durata procesului a fost de 2 ore.

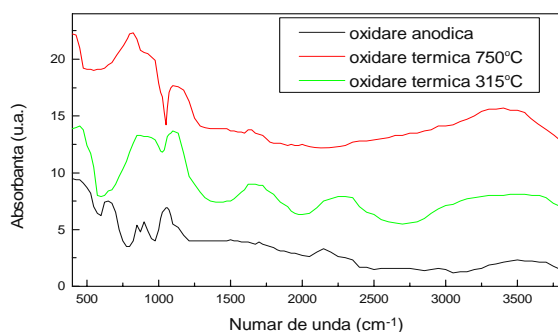


Fig. 8: Spectrele de absorbție IR pentru probe de PS supuse celor trei tipuri de oxidări propuse pentru stabilizarea suprafeței

Prima observație care reiese comparând cele 3 spectre este că oxidarea termică la temperaturi înalte duce la dispariția maximelor de absorbție din domeniul 2050 – 2150 cm^{-1} asociate speciilor SiH_x și la formarea unui maxim larg la 3400 cm^{-1} corespunzător legăturilor noi SiOH . În cazul tratamentului la temperaturi mai scăzute se păstrează benzile hidrurilor, cu o intensitate mai mică și apar și cele ale hidroxililor. La fel, oxidarea anodică determină formarea legăturilor cu oxigenul la suprafața internă a PS-ului.

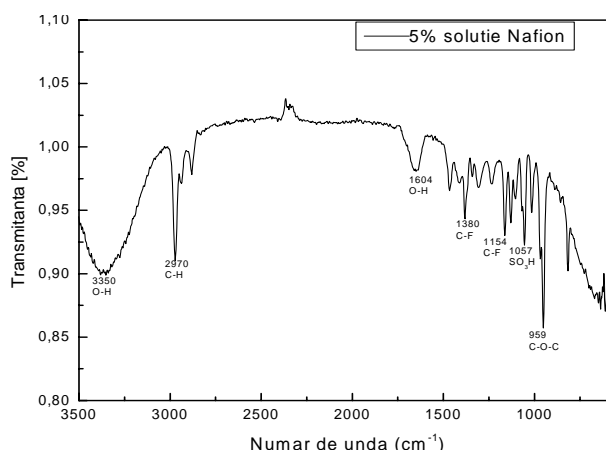
In plus, realizarea unei funcționalizări selective se obține prin utilizarea fotogravurii. Astfel, pe masca fotolitografică se definesc ariile care trebuie expuse tratamentului suplimentar pentru a fi acoperite cu grupări hidrofobe de cele hidrofile. Astfel, se delimitează zonele care trebuie funcționalizate cu grupări hidrofobe și se expun la vapori de silan, de exemplu 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltrichlorosilan sau hexametildisilan (HMDS) care reacționează cu suprafața siliciului și determină caracterul hidrofob permanent al acesteia.

3. Impregnarea cu polimer protonic (Nafion) a membranei nanostructurate - analiza compozitionala

Avind in vedere analizele prezentate in capitolul anterior, porii obtinuti prin corodarea electrochimica a siliciului se pot umple cu polimer conductori de protoni prin capilaritate. Au fost supuse impregnarii cu Nafion atit membrane cu pori de ordinul zecilor de nanometri, dar si cu pori de sute de nanometri.

Doua procese suplimentare au fost introduse inaintea impregnarii: (i) un proces suplimentar de corodare in plasma (reactive ion etching – RIE), care va asigura deschiderea tuturor porilor membranei pe spate pentru a avea diferenta de presiune necesara pentru capilaritate. Procesul RIE s-a realizat intr-un amestec de gaze 20 sccm SF₆ si respectiv 7 sccm O₂ utilizind o putere a plasmei de 150 W, care asigura o rata de corodare de 0.6 μm/min; durata de un minut a procesului a fost suficienta pentru ca stratul corodat pe spatele membranei sa lase toti porii deschisi. (ii) pentru a facilita fenomenul de capilaritate, obtinerea unei suprafete interne hidrofile a fost necesara si ea a fost obtinuta prin imersarea membranelor in solutie Piranha, care este un amestec 80% H₂SO₄ si 20% H₂O₂, timp de 10 minute.

O solutie 5% de Nafion 117 (de la Fluka GmbH- Sigma Aldrich), in alcoolii alifatici si apa a fost folosita pentru impregnarea structurilor nanoporoase de siliciu. Spectrul de transmisie IR al acesteia este prezentat in figura 9:



Se observa ca in spectrul IR apar benzile specifice vibratiilor C-H, regasite in diferite grupari functionale, in regiunea 2900 – 3000 cm⁻¹; astfel, se regasesc atat benzile de la 2970 – 2980 cm⁻¹ datorate legaturilor (-CHF-) din compusii alifatici, dar si cele de la 2920–2940 cm⁻¹ ale (-CH₂-O-) datorate prezentei solventilor alcoolici a caror intensitate scade odata cu evaporarea acestora [35]. In plus, benzile de la 1380 cm⁻¹, 1154 cm⁻¹ corespund legaturii C-F, iar cea de la 959 cm⁻¹ este atribuita gruparilor caracteristice Nafionului. De asemenea sunt vizibile si benzile de la 1440 cm⁻¹, atribuite vibratiilor gruparilor eterilor (-S(O)₂-O-).

Dupa realizarea suprafetei hidrofile, probele au fost imersate timp de 2 ore in solutie 5% de Nafion 117 si dupa evaporarea solventilor s-a obtinut o membrane nanocompozita, Nafion - siliciu poros. Volumul solutie de Nafion necesara pentru a umple membrana poroasa a fost calculata in functie de volumul aproximativ al porilor. Pentru o suprafata a membranei de 9 mm² cu 50 % porozitate, corespunzatoare unor pori cu dimensiunea de 20 nm, este necesar un volum de solutie de aproximativ 4 μl. In figura 10 sint prezentate imaginile SEM ale membranei macroporos dupa impregnarea cu Nafion:

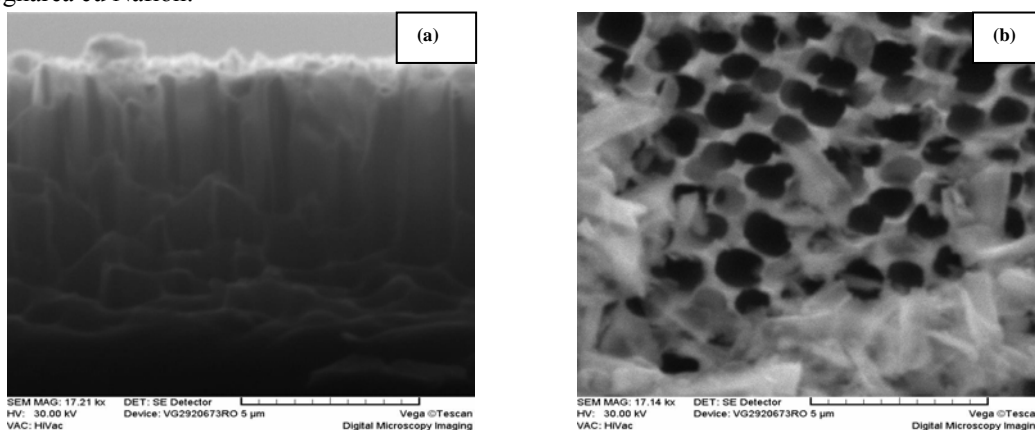


Fig. 10: Imagini SEM ale sectiunii (a) si suprafetei (b) membranei dupa imersarea in solutie de

Pentru a analiza din punct de vedere compozitional membranele nanocompozite obtinute, s-a utilizat spectroscopia IR. In figura 11 sunt prezentate spectrele inregistrate pentru structurile test fabricate atat pe substrat de Si cu orientare cristalografica (100), cit si (111):

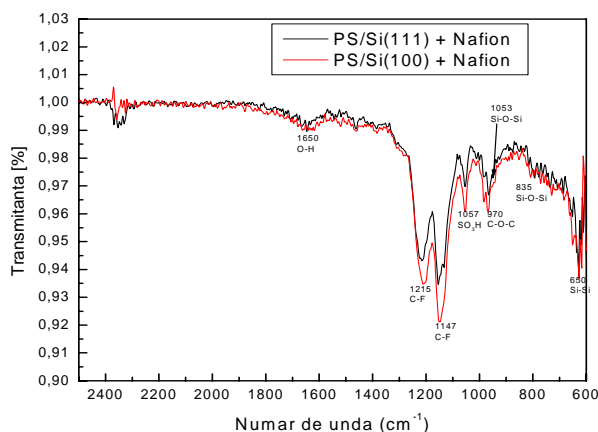


Fig. 11: Spectrele IR a doua membrane nanocompozitie Nafion - PS

Se observa ca ambele spectre IR sunt asemanatoare, prezentand atat benzile specifice solutiei de Nafion cit si ale substratului de Si nanoporos oxidat:

- 1215 cm^{-1} si 1147 cm^{-1} pentru legatura C- F (moduri de vibratie de alungire);
- 1057 cm^{-1} pentru gruparile $-\text{SO}_3\text{H}$ (mod de vibratie de alungire);
- 969, 982 cm^{-1} pentru legatura C-O-C (moduri de vibratie de alungire);
- 650 cm^{-1} pentru legatura Si- Si.

In plus, cu intensitati mai slabe, mascate de celelalte moduri de vibratie, pot fi decelate si benzile specifice oxizilor de pe suprafata interna a PS:

- 994 cm^{-1} pentru legatura Si-O-Si (mod de vibratie de alungire); sau
- 1034 cm^{-1} ale Si-OH (mod de vibratie de deformare);

De asemenea sint prezente benzile date de moleculele de apa adsorbite, de la 1650 cm^{-1} .

4. Definirea prin procedee fotolitografice pe suprafata membranei a unor geometrii de electrozi

Avind in vedere ca pentru obtinerea unor ansambluri membrana-electrozi pentru aplicatii in celule de combustie miniaturizate, metalul cel mai indicat este platina. Trebuie subliniat ca exista situatii in care tehnicile fotolitografice curente nu sunt aplicabile din diverse motive. Unul din motive poate fi rezistenta crescuta fata de agentii oxidanti a unor materiale, in special metalele nobile ca aur, platina, etc, care face imposibila corodarea prin masca de fotorezist, a straturilor din astfel de metale ce urmeaza a fi fotolitografate. In astfel de situatii se apeleaza la o tehnica fotolitografica speciala, denumita tehnica lift-off.

Mastile fotolitografice pentru realizarea geometriilor de electrozi necesare propuse au fost proiectate utilizind soft-ul CleWin 3.0 si lay-out-urile au fost transferate de la PC la Generatorul de masti (Pattern Generator). Folosind facilitatile de realizare masti, echipamentul DWL 66 de litografie cu fascicul laser, in conditii de camera curata clasa 1000 au fost realizate mastile de crom corespunzatoare. Trebuie mentionat ca DWL66 este echipat cu doua lasere si doua capete de scriere (2mm pentru rezolutie minima de scriere de 0,6 μm si respectiv 20 mm pentru rezolutie minima de scriere de 4 μm) si el poate fi utilizat atat pentru imprimarea mastilor fotolitografice cit si pentru realizarea litografiei direct pe placheta.

S-a proiectat o geometrie de tip grid a electrozilor si s-a realizat atat masca directa cit si cea inversa corespunzatoare, care sa permita atat a unor electrozi de tip plasa cit si a unor retele de microparticule pe suprafata

suprafata membranei. In figura 12 este prezentata imaginea de ansamblu geometriei de tip grid proiectata, preluate din soft-ul CleWin 3.0:

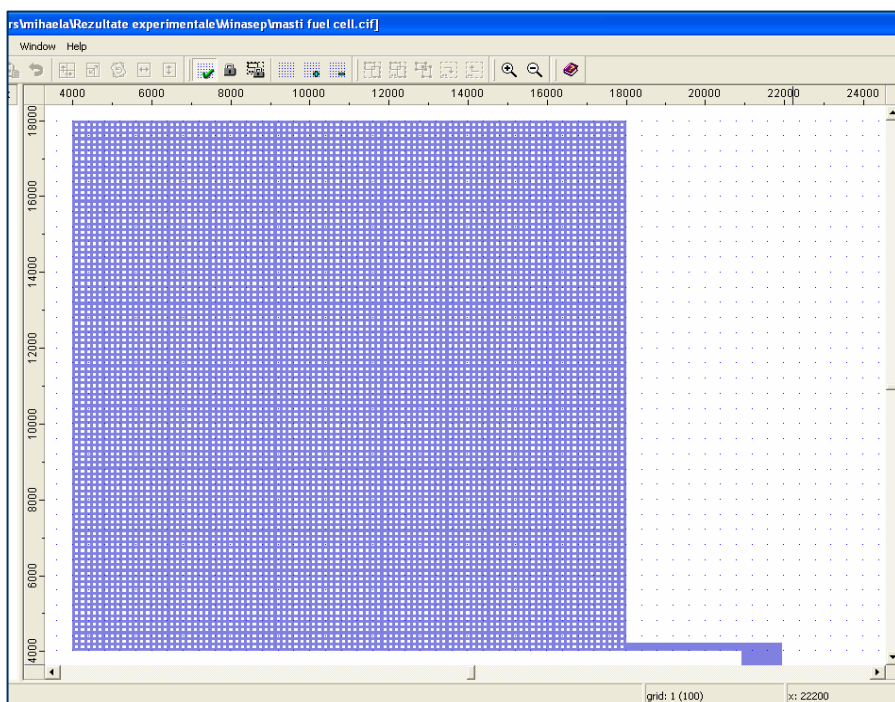


Fig. 12: Imaginea lay-out-ului mastii fotolitografice preluate din soft-ul CleWin 3.0

S-a avut in vedere ca structura proiectata acopera o arie totala de 2 cm, care corespunde ariei membranelor realizate experimental iar traseele au latimea de 50 μm si de asemenea ca patratul plasei are latura de 100 μm .

S-a observat ca procesul de lift-off nu a decurs corespunzator si au aparut intreruperi ale traseelor metalice. O explicatie a acestor deficiente poate fi faptul ca substratul a fost supus anterior procesului de porozificare, ceea ce face ca suprafata de aderenta pentru metal sa nu fie complet plana. Pentru remedierea lor, s-a propus o modificare a fluxului tehnologic si schimbarea ordinii etapelor propuse initial. Astfel, daca in prima varianta obtinerea electrozilor era ultima etapa, noua varianta consta in introducerea etapei de fotolitografie a metalului inaintea porozificarii membranei. Astfel, suprafata supusa procesului de lift-off este plana si in plus are o robustete mai mare. Porozificarea se poate realiza atat dupa spatele membranei, cat si dupa fata membranei, avand in vedere ca traseele metalice rezista in solutii pe baza de acid fluorhidric. In figura 13 sunt prezentate imaginile structurilor dupa procesul de porozificare:

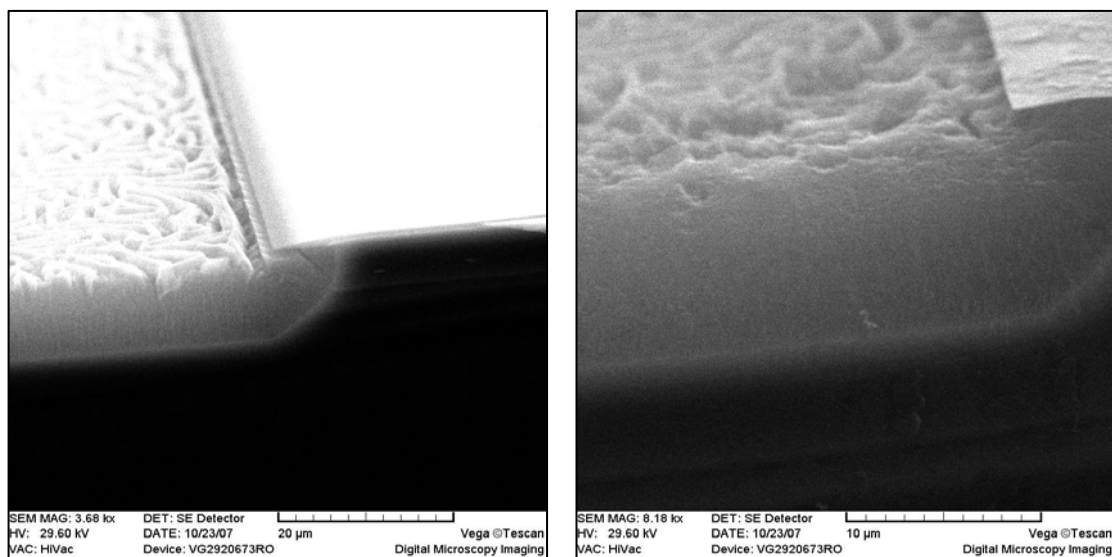


Fig. 13: Imagini SEM ale structurilor dupa prozificarea partiala a membranei

Se observa ca procesul de corodare electrochimica este izotrop, ceea ce face ca sub traseele metalice sa apara o corodare a substratului; viteza de penetrare laterala este cca 2/3 din viteza in adincime. Astfel, avind in vedere ca latimea traseelor este de comparabila cu grosimea membranei se poate presupune ca aceasta va fi uniform porozificata in final.

Concluzii

In aceasta etapa au fost propuse si s-au realizat urmatoarele obiective de cercetare:

1. Obtinerea unei membrane cu structura controlata – ansamblu strat nanoporos / strat macroporos; Caracterizarea morfologica a membranei; studierea interfetei celor doua straturi
2. Studierea procesului de curgere capilara in stratul macroporos; Dezvoltarea unor metode fizico-chimice de functionalizare a suprafetei porilor pentru a facilita curgerea capilara
3. Dezvoltarea unei metode experimentale de impregnare cu polimer protonic (Nafion) a membranei nanostructurate; Caracterizarea structurala / compozitionala a membranei nanostructurate compozite.
4. Definirea prin procedee fotolitografice pe suprafata membranei a unor geometrii de electrozi

O a doua alternativa, care va fi studiata in etapa urmataore este obtinerea electrocatalizatorilor sub forma unei retele de nanoparticule metalice; astfel se va obtine o imbunatatire a ratei reactiilor electrochimice prin cresterea ariei active.

Bibliografie

- [1] H. Foll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, *Mater. Sci. and Eng. R* **280**, (2002) 1;
- [2] M. Christophersen, J. Carstensen, H. Foll, *Phys. Solid State (a)* **182**, (2000) 45;
- [3] V. Parkhutik, *Solid-State Electronics* **43**, (1999) 1121;
- [4] H. Ohji, P.J. French, K. Tsutsumi, *Sens. Actuators A* **82** (2000) 254;
- [5] K.J. Chao, S.C. Kao, C. Yang, M.S. Hseu, T.G. Tsai, *Electrochem. Solid State Lett.* **3** (2000) 489;
- [6] M. Björkqvist, J. Salonen, E. Laine, *Applied Surface Science* **222**, Issues 1-4, (2004) 269;
- [7] V. Chirvony, A. Chyrvonaya, J. Ovejero, E. Matveeva, B. Goller, A. Huygens, P. de Witte, *Advanced Materials* **19** Issue 19, (2007) 2967 ;
- [8] J.M. Lauerhaas, M.J. Sailor, *Science* **261** no. 5128, (1993) 1567;
- [9] N. Errien, L. Vellutini, G. Louarn, G. Froyer, *Applied Surface Science* **253**, n°17, (2007) 7265 ;
- [10] S. Daniel, M. Chaudhury, J. Chen, *Science* **291** (2001) 633;
- [11] S. Yao, G. Fedder, C. Amon, C. Hsieh, X. Tang, Y. Alyousef, *Proceeding of IMECE2002* (2002), 17;
- [12] Y. Yan, L. Sung, H. Chu, K. Tsay, F. Chen, F. Shyu, *Fuel cell science. Eng Technol* (2003) 129;
- [13] T. Zhang, P. Li, Q. Wang, L. Schaefer, M. Chyu, *Fuel cell science. Eng Technol* (2003) 120;
- [14] S.-C. Yao, X. Tang, C.-C. Hsieh, Y. Alyousef, M. Vladimer, G.K. Fedder, C.H. Amon, *Energy* **31** (2006) 636;
- [15] Y. Alyousef, S. C. Yao, *Microfluid Nanofluid* **2** (2006) 337;
- [16] K.Z. Yao, K. Karan, K.B. McAuley, P. Oosthuizen, B. Peppley, T. Xie, *Fuel Cells* **4**, No. 1-2 (2004) 3;
- [17] A.A. Kulikovskiy, J. Divisek, A.A. Kornyshev, *J. Electrochem. Soc.* **146**, no. 11 (1999), 3981;
- [18] D. Bevers, M. Wohr, K. Yasuda, K. Oguro, *J. Appl. Electrochem.* **27**, no. 11 (1997) 1254;
- [19] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **138**, no. 9 (1991), 2334;
- [20] A.A. Kulikovskiy, J. Divisek, A.A. Kornyshev, *J. Electrochem. Soc.* **147**, no. 3 (2000), 953;
- [21] A.A. Kulikovskiy, *J. Appl. Electrochem.* **30**, no. 9 (2000), 1005;
- [22] Z.H. Wang, C.Y. Wang, *Proc of Electrochem Soc (DMFC) 2001-4* (2001) 286;
- [23] Z. H. Wang, C. Y. Wang, *J. of Electrochemical Society* **150**, no. 4 (2003) A508;
- [24] T. Berning, N. Djilali, *J Electrochem Soc* **150** (2003), A1589;
- [25] N. Djilali, *Energy* **32** (2007) 269;
- [26] F. Geobaldo, P. Rivolo, M. Rocchia, A. M. Rossi, E. Garrone, *Phys. Stat. Sol. (a)* **197**, No. 2, (2003) 458– 461;
- [27] W Y Hsu, J R Barkley, P.Meakin, *Internat J Macromolecules*, **13**, (1980) 198–200;
- [28] K. A.Mauritz, C. J.Hora, A. J. Hopfinger, *Ions in Polymers*; ed. A. Eisenberg, ACS Advances in Chemistry Ser. No. **187**, American Chemical Society: Washington, DC, (1980) 124-154;
- [29] H. L. Yeager, A. Steck, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 31, (1981) 1880;
- [30] A. Eisenberg, B. Hird, R. B. Moore, *Macromolecules*, **23**, (1990) 4098;

Responsabil proiect,

Dr. Mihaela Miu