



ACADEMIA ROMÂNĂ
Școala de Studii Avansate a Academiei Române
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași
Domeniul: CHIMIE

MEMBRANE COMPOZITE PENTRU PILE DE COMBUSTIE

Rezumatul tezei de doctorat

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT:

Dr. ing. Valeria Harabagiu

DOCTORAND:

Laurențiu Baltag

2025

CUPRINS

Listă cu abrevieri și simboluri.....	1
INTRODUCERE	3
CAPITOLUL 1. NOȚIUNI FUNDAMENTALE PRIVIND PILELE DE COMBUSTIE ȘI REZULTATE DIN LITERATURĂ	11
1.1. Introducere	11
1.1.1. Evoluția pilelor de combustie.....	12
1.1.2. Principiul de funcționare al pilelor de combustie	14
1.1.3. Clasificarea pilelor de combustie	15
1.1.4. Pile de combustie alcaline (AFC)	16
1.1.5. Pile de combustie cu acid fosforic (PAFC).....	18
1.1.6. Pile de combustie cu carbonat topit (MCFC).....	18
1.1.7. Pile de combustie cu oxizi solizi (SOFC)	19
1.1.8. Pile de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC)	20
1.1.8.1. <i>Electrolit</i>	22
1.1.8.2. <i>Electrozi</i>	22
1.1.9. Pile de combustie directe, alimentate cu lichid (DLFC)	24
1.1.10. Termodinamica pilelor de combustie.....	25
1.2. Membrane schimbătoare de protoni (PEM)	26
1.2.1. Proprietăți importante ale PEM.....	27
1.2.1.1. <i>Conductivitatea protonică</i>	27
1.2.1.2. <i>Permeabilitatea membranelor</i>	30
1.2.1.3. <i>Importanța apei în PEMFC</i>	31
1.2.1.4. <i>Proprietățile mecanice și stabilitatea chimică a PEM</i>	31
1.2.2. Clasificarea membranelor schimbătoare de protoni.....	33
1.2.3. Membrane schimbătoare de protoni pe bază de acid perfluorosulfonic.....	33
1.2.3.1. <i>Îmbunătățirea performanței membranelor din PFSA</i>	37
1.2.4. Membrane polimerice fără fluor	38
1.2.4.1. <i>Membrane din poli(aril eter cetone)</i>	39
1.2.4.2. <i>Membrane din poli(aril eter sulfone)</i>	40
1.2.4.3. <i>Membrane din polibenzimidazol</i>	42
1.2.5. Membrane compozite.....	44
Introducere.....	51
CAPITOLUL 2. MATERIALE, APARATURA ȘI METODELE FOLOSITE	53
2.1. Materiale utilizate.	53

2.2. Aparatura utilizată	54
2.3. Prepararea intermediarilor și membranelor compozite	55
2.3.1. Ferite și perovskiți.....	55
2.3.2. Nanoparticule miez@coajă (ferită@TiO ₂).....	57
2.3.3. Sulfonarea PEEK	59
2.3.4. Prepararea membranelor de SPEEK și a membranelor compozite	60
2.4. Tehnici de caracterizare	60
2.4.1. Spectroscopie în infraroșu cu trasformată Fourier (FTIR).....	60
2.4.2. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN)	61
2.4.3. Difracția de raze X (XRD)	61
2.4.3.1. <i>Determinarea dimensiunii de cristalit</i>	61
2.4.4. Magnetometru cu probă vibrantă (VSM).....	62
2.4.5. Microscopia electronică de transmisie (TEM).....	62
2.4.6. Analiza termogravimetrică (TG, DTG).....	62
2.4.7. Analiza proprietăților mecanice	63
2.4.7.1. <i>Analiza mecanică dinamică a membranelor</i>	63
2.4.8. Capacitatea de absorbție a apei	63
2.4.9. Analiza stabilității chimice a membranelor.....	63
2.4.10. Spectroscopie dielectrică de bandă largă	64
2.4.11. Determinarea capacității de schimb ionic și a gradului de sulfonare prin titrare inversă	64
2.4.12. Determinarea gradului de sulfonare din ¹ H-RMN	65
2.4.13. Analiza performanței pe baza curbei de polarizare.....	65
CAPITOLUL 3. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA INTERMEDIARILOR	66
3.1. Introducere	66
3.2. Agenți de umplură.....	66
3.2.1. Prepararea feritelor și perovskiților prin metoda sol-gel autocombustie	66
3.2.1.1. <i>Rolul agenților de chelatare/combustie</i>	67
3.2.1.2. <i>Procese fizico-chimice implicate în sinteza umplurilor anorganice</i>	69
3.2.2. Caracterizarea fizico-chimică a feritelor și perovskiților.....	71
3.2.2.1. <i>Structura chimică a feritelor și perovskiților</i>	71
3.2.2.2. <i>Structura cristalină a agenților de umplură</i>	76
3.2.2.3. <i>Morfologia agenților de umplură</i>	80
3.2.2.4. <i>Proprietățile magnetice caracteristice feritelor și perovskiților</i>	81
3.3. Maricea polimeră - poli(eter eter cetona) sulfonată (SPEEK).....	83

3.3.1. Sulfonarea poli(eter eter cetonei) (PEEK)	83
3.3.2. Confirmarea structurii SPEEK.....	85
3.3.3. Solubilitatea SPEEK	87
3.3.4. Stabilitatea termică a SPEEK.....	88
3.4. Concluzii	89
CAPITOLUL 4. MEMBRANE COMPOZITE SPEEK/MATERIALE OXIDICE....	90
4.1. Introducere	90
4.2. Influența structurii chimice a agenților de umplură asupra proprietăților membranelor	92
4.2.1. Dispersabilitatea agenților de umplură în matrice	93
4.2.2. Capacitatea de sorbție a apei	96
4.2.3. Stabilitatea chimică	97
4.2.4. Analiza termogravimetrică.....	99
4.2.5. Analiza proprietăților mecanice	100
4.2.6. Analiza conductivității membranelor prin spectroscopie dielectrică	101
4.3. Efectul variației cantității de agent de umplură	103
4.3.1. Membrane compozite SPEEK/ZnFe _{1,96} Pr _{0,04} O ₄	104
4.3.1.1. Morfologia membranelor	104
4.3.1.2. Capacitatea de schimb ionic și capacitatea de sorbție a apei	105
4.3.1.3. Stabilitatea chimică	106
4.3.1.4. Analiza termogravimetrică.....	107
4.3.1.5. Analiza proprietăților mecanice.....	109
4.3.1.6. Analiza mecanică dinamică.....	110
4.3.1.7. Conductivitatea protonică	112
4.3.2. Membrane compozite SPEEK/NiFe _{1,96} Pr _{0,04} O ₄	119
4.3.2.1. Morfologia membranelor	119
4.3.2.2. Capacitatea de schimb ionic și capacitatea de sorbție a apei	119
4.3.2.3. Stabilitatea chimică	121
4.3.2.4. Analiza termogravimetrică.....	121
4.3.2.5. Analiza proprietăților mecanice.....	122
4.3.2.6. Conductivitatea protonică	123
4.4. Conductivitatea protonică a membranelor compozite cu nanoparticule miez@coajă.....	125
4.5. Analiza performanței pe baza curbei de polarizare	126
4.6. Concluzii	127
5. CONCLUZII GENERALE.....	130

BIBLIOGRAFIE	133
---------------------------	------------

INTRODUCERE

Interesul tot mai mare la nivel mondial pentru surse alternative și sustenabile de energie a apărut ca reacție la diminuarea resurselor fosile, la impactul poluării asupra mediului și la efectele schimbărilor climatice. Pilele de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC) sunt considerate o soluție promițătoare pentru generarea de energie curată, datorită eficienței ridicate și nivelului aproape inexistent al emisiilor în timpul funcționării.

Tema acestei teze, membrane compozite pentru pile de combustie, are la bază o problemă importantă (dezvoltarea surselor de energie curate și sustenabile). Interesul mare la nivel global pentru surse de energie alternative și sustenabile vine ca răspuns la epuizarea resurselor fosile, la poluarea mediului și la schimbările climatice. Pilele de combustie cu membrană schimbătoare de protoni sunt o tehnologie promițătoare pentru obținerea energiei curate, acestea fiind caracterizate printr-o eficiență ridicată și emisii aproape inexistente în timpul funcționării.

Teza este structurată în două părți - Partea I-a. conține în Capitolul 1 date din literatură și reprezintă o analiză a studiilor axate pe problematica pilelor de combustie cu membrane schimbătoare de protoni și Partea a II-a. Contribuții originale, care conține capitolele 2-5.

Capitolul 2 este axat pe aspectele experimentale ale lucrării: materialele și metodele utilizate pentru obținerea intermediarilor și membranelor compozite ca și tehnicile utilizate pentru controlul proceselor și caracterizarea produselor.

Capitolul 3 prezintă detalii asupra proceselor de sinteză a intermediarilor (agenți de umplură - ferite, perovskiți, nanoparticule miez@coajă) și matricei polimerice - poli(eter eter cetona) sulfonată și descrie structurile și proprietățile fizico-chimice ale acestora, așa cum sunt influențate de condițiile de sinteză.

Capitolul 4 începe cu un prim subcapitol care cuprinde rezultate preliminare obținute prin analiza influenței naturii chimice și a proprietăților agenților de umplură (sintetizați în cadrul tezei, la care este adăugat dioxidul de titan – probă comercială) asupra proprietăților membranelor compozite. Rezultatele au permis selectarea feritelor dopate cu praseodim ca fiind cei mai potriviți agenți de umplură în obținerea de membrane polielectrolitice. În al doilea și al treilea subcapitol al acestui capitol sunt optimizate membranele compozite, în urma verificării efectelor proporției de ferite asupra conducției protonice a acestora.

În această teză s-au sintetizat **6 oxizi metalici** (CoFe_2O_4 , $\text{ZnFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$, $\text{NiFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$, CaMnO_3 , $\text{Gd}_2\text{MnFeO}_6$) folosind metoda sol-gel

autocombustie și două tipuri de nanoparticule **miez@coajă** (**ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄@TiO₂**, **NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄@TiO₂**). S-a obținut poli(eter eter cetonă) sulfonată cu un grad ridicat de sulfonare, într-un timp scurt, folosind un **procedeu nou raportat** în literatură.

Au fost obținute **noi membrane compozite** pe bază de SPEEK, folosind oxizii metalici sintetizați drept agenți de umplură, și s-au evaluat proprietățile membranelor pentru utilizarea lor în PEMFC. S-a determinat efectul variației naturii agentului de umplură asupra proprietăților membranelor compozite, inclusiv conducția protonică.

Pentru **SPEEK/ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄**, **SPEEK/NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄** (membranele cu cele mai bune rezultate), s-au stabilit valorile optime ale concentrației agentului de umplură.

S-au obținut membrane compozite având conductivitatea protonică, performanța, similară sau mai mare, comparativ cu cea a membranei comerciale (**Nafion117**), utilizată drept referință și testată în condiții identice.

Valorile de conductivitate protonică obținute prin metoda indirectă, spectroscopie dielectrică, urmează a fi confirmate prin testarea membranelor optimizate în pile de hidrogen.

CAPITOLUL 3. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA INTERMEDIARILOR

3.1. Introducere

Intermediarii utilizați în această lucrare pentru obținerea membranelor compozite schimbatoare de protoni sunt: agenți de umplură oxidici (ferite, perovskiți, dioxid de titan și nanoraticule de tipul miez@coajă - ferite@TiO₂) și matricea polimeră (SPEEK). Acest capitol detaliază sinteza și proprietățile fizico-chimice ale acestora, în vederea selectării celor mai potrivite combinații de structuri pentru realizarea membranelor schimbătoare de protoni (PEM) performante.

3.2. Agenți de umplură

Având în vedere natura lor relativ hidrofilă [152] și capacitatea lor de captare a radicalilor [153], am decis să verificăm fezabilitatea compozitelor SPEEK/ferită pentru obținerea PEM și să urmărim influența structuri chimice și a conținutului de umplură asupra proprietăților fizice și chimice ale membranei, inclusiv conductivitatea protonică. Pe lângă utilizarea feritelor spinelice s-a hotărât și sintetiza și testarea perovskiților, dar și a nanoparticulele miez@coajă a feritelor spinelice acoperite cu dioxid de titan, pe baza cunoscutelor proprietăți (electrochimice, stabilitate termică, sorbție de apă) și aplicații ale acestuia din urmă [115,154].

3.2.1. Prepararea feritelor și perovskiților prin metoda sol-gel autocombustie

Au fost preparate patru ferite (de cobalt, de nichel și/sau zinc dopate cu praseodim și două probe de perovskiți perovskit simplu de calciu și mangan și perovskit dublu de gadoliniu mangan și fier) prin metoda sol-gel autocombustie (Figura 3.1), modificate după proceduri cunoscute în literatură [92,155,156].

Pentru toate probele, sursele de cationi au fost azotați hidratați, solubili în apă, cu excepția perovskitului dublu de gadoliniu, fier și mangan a cărui sinteză a plecat de la oxid de gadoliniu și a impus o etapă preliminară de solubilizare în acid azotic. Drept agenți de chelatare/autocombustie au fost utilizați acidul antranilic, urea, sau amestec acid citric/etilen glicol aleși astfel încât să conducă la nanoparticule cu dimensiuni mici în urma proceselor de gelifiere și autocombustie.

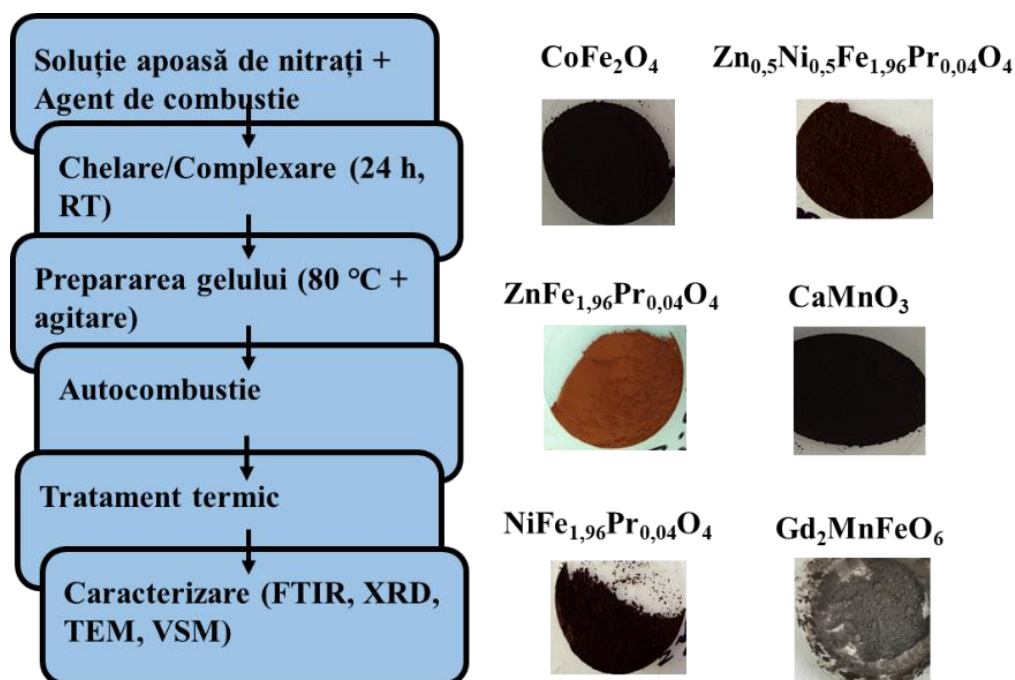


Figura 3.1. Reprezentarea schematică a procesului de sinteză al perovskiților și al feritelor spinelice

3.2.2. Caracterizarea fizico-chimică a feritelor și perovskiților

Prin structura chimică, morfologie, dimensiuni și proprietăți fizico-chimice, agenții de umplură influențează atât condițiile de preparare a membranelor, cât și caracteristicile acestora. Structura chimică a feritelor și perovskiților a fost analizată prin spectroscopie în infraroșu (FTIR), structura cristalină prin difracție de raze X de unghiuri largi XRD), dimensiunea particulelor prin microscopie electronică de transmisie (TEM) și proprietățile magnetice prin magnetometrie cu probă vibrantă (VSM).

Spectrele FTIR ale feritei de cobalt, achiziționate pentru proba tratată termic 900 °C prezintă benzi de absorbție în regiunea 600-400 cm^{-1} , care sunt caracteristice vibrațiilor legăturilor metal-oxigen, Fe-O din situsurile tetraedrice (582 cm^{-1}) și octaedrice (475 cm^{-1} pentru Fe-O și 412 cm^{-1} pentru Co-O) certificând formarea unei structurii spinelice inverse. Spectrele FTIR ale feritelor de zinc, de nichel și feritei mixte de zinc și nichel toate dopate cu praseodim și tratate termic la 700 °C, confirmă formarea structurii spinelice. Pentru toate cele trei ferite dopate, alături de benzile specifice legăturilor Me-O la lungimi de undă sub 600 cm^{-1} , la lungimi de undă mai mari legăturile Zn-O/Ni-O (cationi din situsurile tetraedrice) și la lungimi de undă mai mici pentru Fe-O (cationi din situsurile octaedrice). Pentru CaMnO_3 se pot observa trei benzi de absorbție la 600 cm^{-1} și 578 cm^{-1} pentru vibrațiile de întindere Me-O, și 460 cm^{-1} caracteristică vibrației de deformare legăturii O-metal-O.

Aceleși benzi de absorbție caracteristice legăturii metal-O sunt vizibile și în cazul Gd_2MnFeO_6 , aceste benzi sunt însă mai largi ($770-490\text{ cm}^{-1}$ și $480-400\text{ cm}^{-1}$).

Formarea structurilor cristaline ale agenților de umplură a fost confirmată prin corelarea benzilor de difracție din difractogramele probelor cu datele de referință sau datele raportate în literatura de specialitate (Figurile 3.6-3.8).

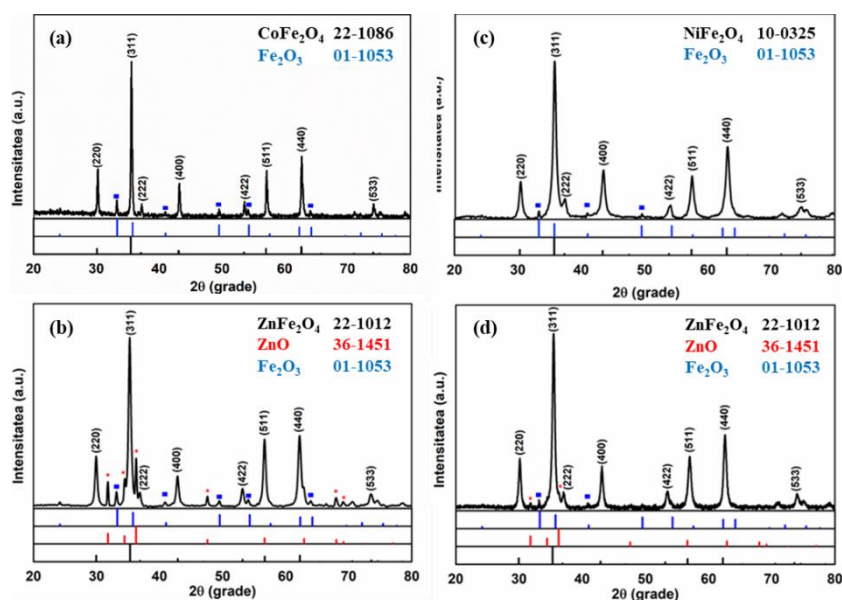


Figura 3.6. Difractograme de raze X ale feritelor sintetizate și referințele utilizate pentru identificarea planurilor de difracție: (a) $CoFe_2O_4$; (b) $ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O_4$; (c) $NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O_4$; (d) $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_{1,96}Pr_{0,04}O_4$

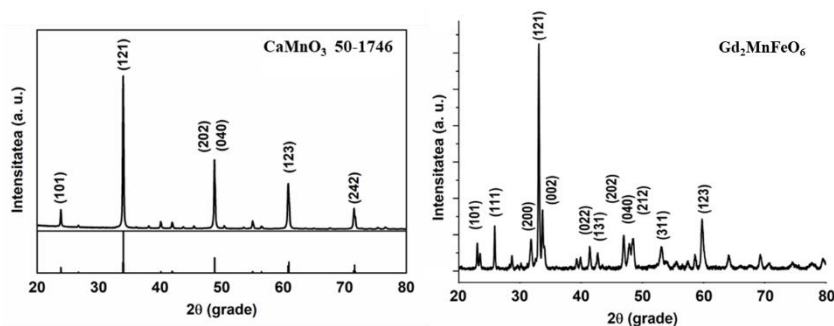


Figura 3.7. Difractogramele de raze X ale perovskitelor; $CaMnO_3$ (cu cardul JCPDS folosit drept referință) și Gd_2MnFeO_6 cu planurile de difracție atribuite conform literaturii [156]

Întensitățile caracteristice celor două structuri diferite sunt mai mari pentru benzile fazelor dioxidului de titan comparativ cu cele specifice feritelor, datorită raportului masic TiO_2 /ferită (4/1). De asemenea, se poate observa că intensitățile noilor vârfuri apărute (specifice fazelor anatase și rutil) sunt diferite pentru cele două probe de nanoparticule miez@coajă, ceea ce indică un raport diferit între cele două faze (anatase/rutil). Acest raport poate fi calculat din difractogramele de raze X folosind metoda Spurr-Myers [164]. Folosind această metodă s-au obținut următoarele compoziții pentru $ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O_4@TiO_2$;

16,3% rutil și 83,7% anatase; $\text{NiFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4@\text{TiO}_2$: 42,6% rutil și 57,4% anatase. Proporția mai mică de rutil în proba $\text{ZnFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4@\text{TiO}_2$ poate fi atribuită încetirii tranziției fazei anatase de către zinc la temperatura de calcinare utilizată (500 °C), conform rezultatelor publicate de alți autori [166,167].

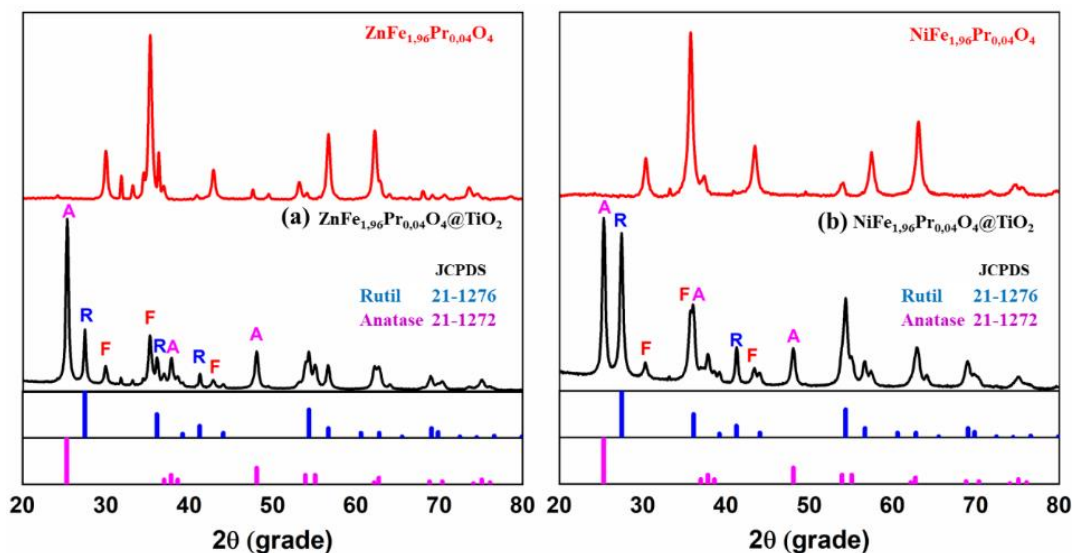


Figura 3.8. Difactogramele de raze X ale particulelor miez@coajă: (a) $\text{ZnFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4@\text{TiO}_2$, (b) $\text{NiFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4@\text{TiO}_2$

Dimensiunile de cristalit și dimensiunea medie a particulelor pentru agenții de umplură sunt prezentate în Tabelul 3.2. Dimensiunile de cristalit au fost calculate folosind relația Debye-Scherrer.

Tabelul 3.2. Dimensiunile medii de cristalit și de particulă ale agenților de umplură

Proba	Dimensiunea de cristalit*	Dimensiunea medie a particulelor**
	(nm)	nm
CoFe_2O_4	42	81
$\text{ZnFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$	21	23
$\text{NiFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$	16	23
$\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$	21	29
CaMnO_3	44	220
$\text{Gd}_2\text{MnFeO}_6$	47	220
$\text{ZnFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4@\text{TiO}_2$	-	38
$\text{NiFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4@\text{TiO}_2$	-	36

* calculată pentru planul de difracție cu cea mai mare intensitate din difractogramele XRD;

** determinată din imaginile TEM

Din curbele de histerezis au fost evaluați următorii parametri magnetici: coercivitatea (H_c), coercivitatea intrinsecă (H_{ci}), magnetizația de saturație (M_s) și magnetizația remanentă (B_r). Dintre feritele sintetizate, ferita de cobalt și ferita mixtă de zinc și nichel dopată au cele

mai mari valori ale magnetizație de saturație, ceea ce conduce la aglomerare și la dispersabilitate dificilă și neomogenă în matricea polimeră.

Tabelul 3.3. Proprietățile magnetice ale materialelor oxidice sintetizate

Proba	Coercivitatea (Oe)	Coercivitatea intrinsecă (Oe)	Remanența (emu/g)	Magnetizația (emu/g)
CoFe₂O₄	10,7	988	30	69
ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄	0,005	13,7	0,02	4,7
NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄	1,9	135,1	5	31,4
Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_{1,96}Pr_{0,04}O₄	3,1	56,8	5,6	62
CaMnO₃	0.02	53	0.002	0.6
Gd₂MnFeO₆	0,8	88	0.06	3.2

Ferita de zinc dopată cu praseodim prezintă valori mici ale coercivității și ale remanenței și o magnetizare la saturație foarte mică în comparație cu celelalte ferite sintetizate, dar valori ale magnetizării comparabile cu literatura [168]. Din valorile parametrilor obținuți putem observa că avem nevoie de un câmp magnetic mai puternic pentru a reduce la zero câmpul magnetic (coercivitatea) al feritei mixte de zinc și nichel față de ferita de nichel, dar de un câmp magnetic mai mare pentru a demagnetiza (coercivitatea intrinsecă) feritei de nichel comparativ cu ferita mixtă de zinc și nichel. Ferita de nichel și ferita mixtă prezintă o remanență asemănătoare, dar ferita mixtă prezintă magnetizare la saturare de aproximativ două ori mai mare. Din curbele de histerezis ale perovskitelor, se poate observa un răspuns paramagnetic al perovskitului de calciu și mangan și un comportament combinat, paramagnetic și feromagnetic, al perovskitului dublu de gadoliniu, mangan și fier [156].

3.3. Matricea polimeră - poli(eter eter cetona) sulfonată (SPEEK)

Poli (eter eter cetona) (PEEK) este un polimer semi-cristalin, hidrofobic, termoplastic de înaltă performanță. Datorită structurii aromatice 1-4 substituie și conjugării extinse pe lanțul polimer, PEEK are rezistență termică, mecanică și chimică foarte bune. Deoarece nu prezintă conductivitate protonică și este hidrofob, PEEK nu este un polimer potrivit pentru a fi utilizat drept polielectrolit în PEMFC, fiind necesară sulfonarea lui (Figura 2.3). Sulfonarea PEEK este o reacție de substituție electrofilă, unde un proton de pe nucleul aromatic este substituit cu o grupare acidă (-SO₃H). Introducerea grupărilor sulfonice duce la schimbarea proprietăților polimerului, necesare pentru utilizarea drept PEM [15].

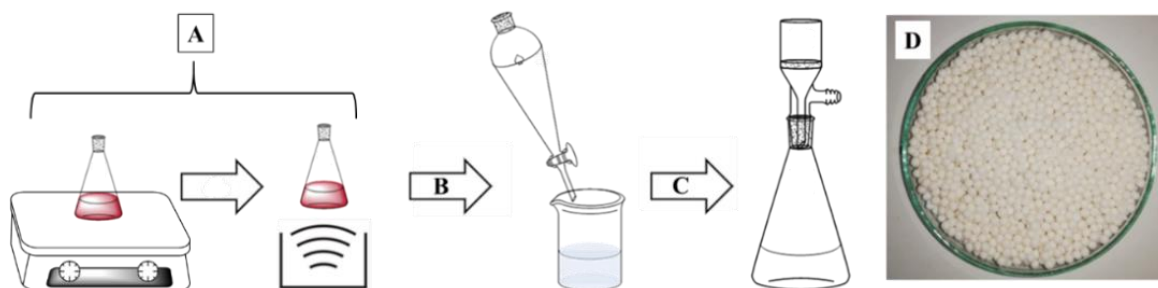


Figura 2.3. Schemă generală a procedurii de sulfonare a PEEK: A-sulfonare (50 °C, 90 min) și ultrasonare (60 °C, timp variabil); B-precipitare în apă rece; C-spălarea polimerului; D-granule sferice de SPEEK, umflate în apă

Sulfonarea PEEK în această lucrare a fost realizată cu acid sulfuric concentrat [169,170], iar utilizarea iradierii în câmp de ultrasunete a redus durata sintezei. S-au preparat probe de poli(eter eter cetonă) sulfonată, SPEEK, cu diferite grade de sulfonare variind condițiile de reacție (temperatură, timpul de încălzire, timpul de sulfonare în baia de ultrasunete) (Tabelul 3.4).

Structura polimerului sulfonat a fost confirmată prin analize FTIR și $^1\text{H-RMN}$. Spectrele FTIR ale precursorului PEEK și ale polimerului sulfonat (SPEEK) (Figura 3.15) s-au înregistrat folosind modulul ATR, atribuirile benzilor de absorbție fiind stabilite conform datelor din literatură [128]. Comparând spectrele celor doi polimeri, se observă pentru SPEEK o creștere a numărului de benzi în regiunea $650\text{-}924\text{ cm}^{-1}$ datorată apariției vibrațiilor legăturii C-S pe lângă legăturile C-H ale nucleelor aromatice și o modificare semnificativă a benzilor din regiunea spectrală $1011\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$, prin suprapunerea benzilor C-S, S-O și O=S=O peste benzile C-O-C. Variația gradului de sulfonare (GS) al SPEEK în funcție de timpul de ultrasonare a fost monitorizată prin spectrometrie RMN. Spectrele $^1\text{H-RMN}$ permit identificarea unităților structurale sulfonate deoarece hidrogenul nucleului aromatic substituit și legat de două unități eterice, aflat în poziția orto față de gruparea sulfonică are o deplasare chimică la aproximativ 7,5 ppm, diferită de toți ceilalți atomi de hidrogen din structura SPEEK (Figura 3.16).

Tabelul 3.4. Variația gradul de sulfonare a SPEEK determinat din $^1\text{H-RMN}$ în funcție de condițiile de reacție

Proba	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Condiții de reacție						
<i>Timp de ultrasonare 60 °C (min)*</i>	(-)	(-)	15	30	45	60
<i>Timp de încălzire la 60 °C (min)*</i>	(-)	90	(-)	(-)	(-)	(-)
<i>Gradul de sulfonare (%)</i>	39	67	61	74	83	89

* (-) probe fără ultrasonare, respectiv fără încălzire la 65 °C

mai larg și la o temperatură mai mică (440 – 670 °C) comparativ cu polimerul nemodificat, PEEK. Reziduul obținut la 670 °C este de 49% pentru PEEK și 42% pentru SPEEK.

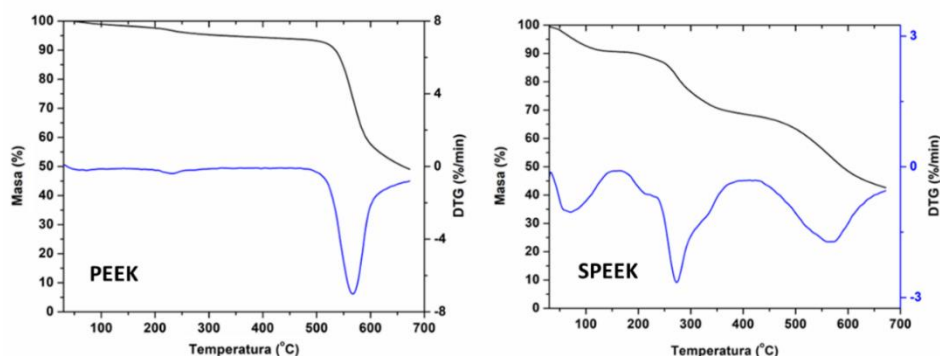


Figura 3.19. Curbele TG/DTG pentru PEEK și SPEEK

3.4. Concluzii

Au fost sintetizați oxizi metalici din clasele feritelor (CoFe_2O_4 , $\text{ZnFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$, $\text{NiFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$ și $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$) și perovskiților (CaMnO_3 și $\text{Gd}_2\text{MnFeO}_6$) utilizând metoda sol-gel autocombustie. Au fost obținute materiale sub formă de nanoparticule aglomerate (dispersabile în matricea polimeră sub acțiunea ultrasunetelor), cu morfologii, cristalități și proprietăți magnetice dependente de structură. Feritele de zinc și nichel dopate cu praseodim au prezentat dimensiunile de particulă cele mai mici și au fost ulterior transformate în nanoparticule miez@coajă, prin policondensarea sol-gel al tetraizopropoxidului de titan în prezența feritei urmată de eliminarea agentului chelatare prin tratament termic (combustie).

Matricea polimeră a fost obținută prin sulfonarea PEEK cu acid sulfuric concentrat în câmp de ultrasunete. Această metodă nou propusă este mai eficientă, în sensul reducerii duratei etapei de sulfonare, și permite controlul riguros al gradului de substituție (39-89%) în funcție de durata de ultrasonare (0-60 min). Solubilitatea matricei SPEEK în DMSO (soluțiile sunt necesare pentru prepararea membranelor) și apă (membranele trebuie să fie rezistente la apă, la temperatura de sulfonare a pilei cca. 80 °C, adică să nu se dizolve și nici să nu se umfle excesiv) depinde de gradul de sulfonare. Cea mai potrivită probă care respectă aceste criterii de solubilitate este cea cu un grad de sulfonare de 61%, care a fost utilizată pentru obținerea tuturor membranelor compozite.

CAPITOLUL 4. MEMBRANE COMPOZITE SPEEK/MATERIALE OXIDICE

4.1. Introducere

Pentru a se obține membrane schimbătoare de protoni cu proprietăți optime pentru utilizarea în PEMFC sunt raportate în literatură diferite metode de preparare, modificare ale acestora, cum ar fi utilizarea agenților de umplură, reticularea membranelor sau amestecarea cu alți polimeri. În general rolul agenților de umplură constă în a crește stabilitatea termică, mecanică ori chimică. În același timp, particulele de umplură se interpun între lanțurile matricei polimere, crescând absorbția de apă și facilitând transportul protonilor în interiorul canalelor ionice interconectate formate în membranele polielectrolitice SPEEK (morfologii similare cu cele pe bază de PFSA) [41,121,179] (Figura 4.1), cu rezultat în creșterea conductivității protonice.

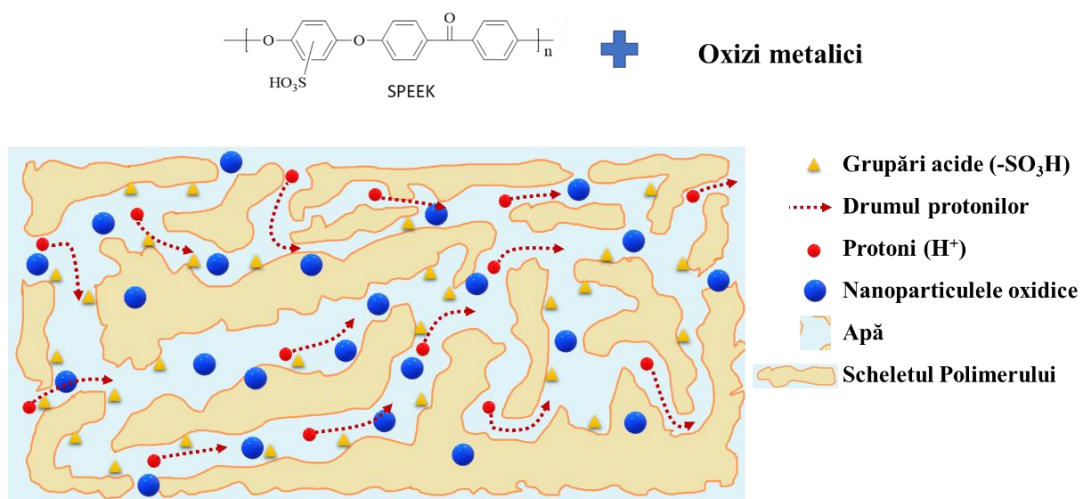


Figura 4.1. Transportul protonilor în membrane compozite SPEEK/nanoparticule oxidice

Astfel, acest capitol cuprinde două obiective: în primul este analizată influența structurii chimice a materialului de umplură (la proporții constante în membrane) asupra proprietăților membranelor și sunt selectate probele cu cele mai bune rezultate din punct de vedere al dispersabilității în matrice și uniformității membranei, dar și al conductivității protonice; al doilea este urmărirea efectelor proporțiilor de agenți de umplură asupra performanțelor conductoare de protoni ale membranelor.

4.2. Influența structurii chimice a agenților de umplură asupra proprietăților membranelor

S-a decis obținerea de membrane compozite cu matrice polimeră SPEEK și umpluturi diferite din clasele feritelor nedopate sau dopate cu praseodim (CoFe_2O_4 , $\text{ZnFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$, $\text{NiFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$), perovskitelor (CaMnO_3 , $\text{Gd}_2\text{MnFeO}_6$). Au fost preparate șapte membrane compozite cu 5% agent de umplură (SPEEK, SPEEK/Ti5, SPEEK/Co5, SPEEK/Zn5, SPEEK/Ni5, SPEEK/ZnNi5, SPEEK/Ca5, SPEEK/Gd5) (una cu dioxid de titan pentru comparație) și o membrană fără agent de umplură (probă de referință SPEEK). Au fost analizate mai multe proprietăți ale membranelor pentru determina cea mai bună combinația SPEEK-agent de umplură, cum ar fi morfologia, sorbția apei, stabilitatea chimică, proprietățile mecanice și proprietățile dielectrice.

În mod normal, între agenții de umplură oxidici și matricea SPEEK ar trebui să existe o bună compatibilitate asigurată, pe de o parte, de dimensiunea redusă a agenților de umplură (Tabelul 3.3: 23-29 pentru ferite și 220 pentru perovskiti) și, pe de altă parte, de interacțiunile de suprafață între nanoparticulele oxidice și grupările sulfonice ale matricei, prin legături de hidrogen mediate sau nu de prezența apei ori prin legături ionice.

Membranele compozite, cele cu ferită de cobalt (SPEEK/Co5) și cu ferită mixtă de zinc și nichel dopată cu praseodim (SPEEK/ZnNi5) au prezentat o dispersare neomogenă a agentului de umplură în matricea de SPEEK. Agregarea feritei de cobalt și a feritei mixte de zinc și nichel dopate în membrane se datorează proprietăților magnetice ridicate. Cele două umpluturi oxidice s-au dovedit astfel lipsite de interes pentru utilizare în PEM dată fiind influența negativă asupra proprietăților membranei.

Apa are un rol esențial în transportul protonilor prin membrană, prin urmare, managementul apei în PEMFC este un factor cheie pentru buna funcționare a pilei de combustie [41]. Pentru toate membranele se observă o absorbție practic instantanee a apei după 5 minute de contact. Capacitatea maximă de sorbție nu variază spectaculos în funcție de natura agentului de umplură. Cu toate acestea, se remarcă valorile cele mai mici pentru membrana conținând perovskitul de calciu (SPEEK/Ca5: 24,0 %) și pentru membrana fără umplură (SPEEK: 25,3 %), în timp ce valoarea cea mai mare este înregistrată pentru membrana ce conține dioxid de titan (SPEEK/Ti5: 26,8 %), ce poate fi atribuită caracterului hidrofil al acestui agent de umplură [179].

Mediul din pila de combustie în timpul funcționării este unul acid, datorită prezenței protonilor. Stabilitatea membranelor preparate în mediu acid a fost testată utilizând o soluție

acidă (H_2SO_4 , $\text{pH}=3$). Toate membranele compozite au prezentat stabilități chimice în mediu acid reduse față de membrana fără umplutură, pierderile lor de masă fiind cuprinse între 10,7 și 13,8%. Totodată mediul pilelor de combustie este și oxidativ, prezența catalizatorilor și a oxigenului conducând la formarea de specii oxidative. Pentru a studia stabilitatea membranelor în mediu oxidativ, membranele au fost introduse în reactiv Fenton. Diferențele între probe sunt minore excepție făcând membrana cu perovskitul dublu de gadoliniu, mangan și fier, care prezintă cea mai mare pierdere masică (16,6% după 24 de ore). Se remarcă un ușor efect de stabilizare al matricei organice de către nanoparticulele de ferită de zinc dopată, membrana SPEEK/Zn5 având o pierdere de masă la 24 de ore cu 2% mai mică decât membrana SPEEK fără umplutură. Probele imersate în reactiv Fenton nu suferă modificări ale formei fizice, dar după 24 de ore membranele devin ușor casante, comportament mai proeminent pentru membrana SPEEK/Gd5 (sugerând un posibil efect catalitic al ionilor de fier și eventual de gadoliniu asupra activării proceselor de oxidare).

Curbele de degradare termică ale membranelor analizate, indică trei etape distincte de pierderi în greutate, care decurg în intervale de temperatură relativ apropiate pentru toate probele. Prima etapă, prezintă un maxim în jurul valorii de 80°C și se datorează deshidratării (pierderii apei absorbite fizic). A doua etapă datorată pierderii urmelor de DMSO prezente în membrană, eliminării grupărilor acide din polimer, degradării grupării sulfonice ($-\text{SO}_3\text{H}$) are loc începând de la cca. 150°C până la peste 340°C . A treia și ultima etapă cu un vârf în jur de 550°C poate fi atribuită descompunerii termice a lanțului polimer.

Rezistența membranelor la stres mecanic este un alt factor important al membranelor pentru utilizarea în pile de combustie. Pentru a determina proprietățile mecanice ale membranelor produse, s-au înregistrat curbele de tracțiune (stres-deformare), acestea sunt reprezentate grafic în Figura 4.7. Toate probele prezintă o deformare elastică, cu o alungire între 5-7%, și o deformare plastică. Adăugarea agenților de umplutură scade capacitatea membranelor de a se deforma plastic. Cea mai mare scădere se poate observa în cazul perovskitelor. Aceste materiale nu prezintă cea mai bună compatibilitate cu SPEEK așa cum s-a observat prin migrarea lor către suprafața membranelor, destabilizând astfel rezistența acestora la tensiuni mecanice. O scădere mare se poate observa și în cazul feritei de nichel, cel mai probabil această scădere este datorată proprietăților magnetice ale feritei care duc la aglomerarea acestora.

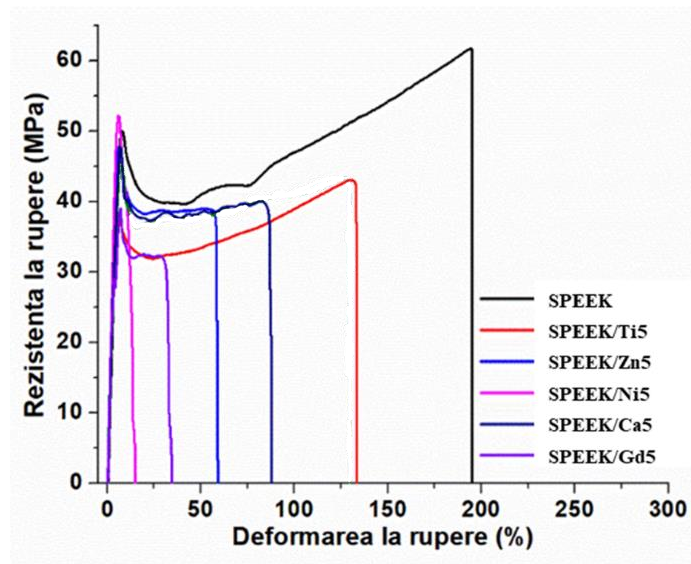


Figura 4.7. Curbele de tracțiune înregistrate pentru membranele compozite în comparație cu membrana fără umplutură

Conductivitatea protonică este un element cheie, direct proporțional cu puterea produsă de pila de combustie [40]. Performanța membranelor compozite a fost evaluată folosind spectroscopia dielectrică de bandă largă, în câmp electric alternativ de 1 volt. Conductivitatea este calculată folosind următoarea ecuație;

$$\sigma = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0 \quad (17)$$

Folosind datele dielectrice înregistrate s-a reprezentat evoluția conductivităților membranelor în funcție de frecvență, la diferite temperaturi (Figurile 4.8 și 4.9). Efectele conductivității protonice se manifestă, de obicei, printr-un platou al conductivității la frecvențe joase, platoul putând fi atribuit polarizării membranei datorită sarcinilor libere (în cazul de față protonii) și dipolilor (grupările sulfonice). La frecvențe mari, datorită timpului mic între frecvențele de inversare a câmpului electric, sarcinile libere (protonii) nu au timp să ajungă la interfața dintre membrană și electrod, formând un alt platou. La frecvențe mari, fenomenele care au loc la interfață, între componentele membranelor sau la electrod au efecte mai mici; din acest motiv conductivitatea protonică este estimată din valorile de platou la frecvenți mari.

Conductivitatea membranelor la frecvențe mari este prezentată în Tabelul 4.7 indicând pentru toate membranele o scădere a conductivității la temperaturi mai mari, peste 40-60 °C; această scădere are loc din cauza evaporării apei din membrană. Pentru membranele conținând 5% agenți de umplutură și având o grosime 40-70 μm și măsurate la o tensiune de 1 volt, se observă valori mai mici decât pentru membrana SPEEK de referință cu excepția membranei ce conține dioxid de titan. De asemenea, toate membranele, inclusiv membrana

de referință, indică valori mai scăzute decât membrana de referință (Nafion) testată în același condiții. Totuși, dintre membranele compozite, performanțe superioare au manifestat cele în care au fost introduse particule de de ferite de zinc și nichel dopate cu praseodim, alturi de cele conținând dioxid de titan, analizate pentru comparație.

Tabelul 4.7. Conductivitatea membranelor compozite hidratate la frecvența de 10^7 Hz și diferite temperaturi

Proba	Conductivitatea (S/cm)					
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C	120 °C
SPEEK	1,2E-03	1,5E-03	1,5E-04	5,4E-06	7,0E-07	2,4E-07
SPEEK/Ti5	1,0E-03	1,5E-03	6,6E-04	3,6E-05	3,2E-06	6,2E-07
SPEEK/Zn5	4,0E-04	4,0E-04	6,4E-05	3,3E-06	4,3E-07	1,6E-07
SPEEK/Ni5	2,7E-04	2,8E-04	3,8E-05	7,4E-07	2,0E-07	1,0E-07
SPEEK/Ca5	1,7E-05	2,0E-05	5,6E-06	5,6E-07	2,1E-07	1,3E-07
SPEEK/Gd5	2,2E-05	1,3E-05	1,1E-06	1,7E-07	9,3E-08	7,1E-08
Nafion117	3,8E-03	3,4E-03	2,4E-03	1,4E-03	6,9E-04	4,0E-04

4.3. Efectul variației cantității de agent de umplură

După cum a fost menționat în capitolul anterior, s-au ales doi oxizi metalici ($ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O_4$ și $NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O_4$), pentru care va fi investigat efectul cantității agentului de umplură asupra proprietățile membranelor compozite. În cadrul acestui subcapitol s-a realizat o analiză amănunțită a proprietăților membranelor compozite, capacitatea de schimb ionic (IEC), capacitatea de sorbție a apei (WU) la 80°C și conductivitatea protonică, folosind diagramele Nyquist. Experimentele realizate în cadrul acestui subcapitol s-au realizat pe membrane cu grosimi între 150-180 μ m, care au fost măsurate într-un câmp alternativ de 10 mV. În aceste condiții pentru membranele SPEEK/TiO₂ s-au obținut valori similare sau mai mici decât cele pentru membrana SPEEK.

4.3.1. Membrane compozite SPEEK/ $ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O_4$

Pentru a investiga efectul pe care agentul de umplură, $ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O_4$, îl are asupra proprietăților membranelor compozite, s-au preparat mai multe membrane variind cantitatea agentului de umplură din membrană. S-au preparat patru membrane compozite folosind cantitățile de agent de umplură diferit prezentate în Tabelul 4.8.

Tabelul 4.8. Capacitatea de schimb ionic și capacitatea de sorbție a apei a membranelor compozite SPEEK/ $ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O_4$

Cod membrană	Cantitatea de agent de umplură (%)	IEC	WU% (RT)	WU% (80 °C)
SPEEK	0	1,71	24	44,2
SPEEK/Zn0.25	0,25	1,67	24,5	40,2
SPEEK/Zn1	1	1,69	25,3	41,6
SPEEK/Zn3	3	1,78	25,8	32,1
SPEEK/Zn5	5	1,80	26,3	32,6

Morfologia membranelor cu diferite procente de derită de zinc dopată cu praseodima fost evaluată prin SEM (Figura 4.10). După o inspecție atentă a imaginilor, putem deduce că membranele compozite au o structură densă, fără pori sau fisuri. Din imaginile SEM înregistrate în secțiunea probelor realizată prin fracturare în azot lichid, putem observa, de asemenea, că agentul de umplură este bine distribuit în masa membranelor.

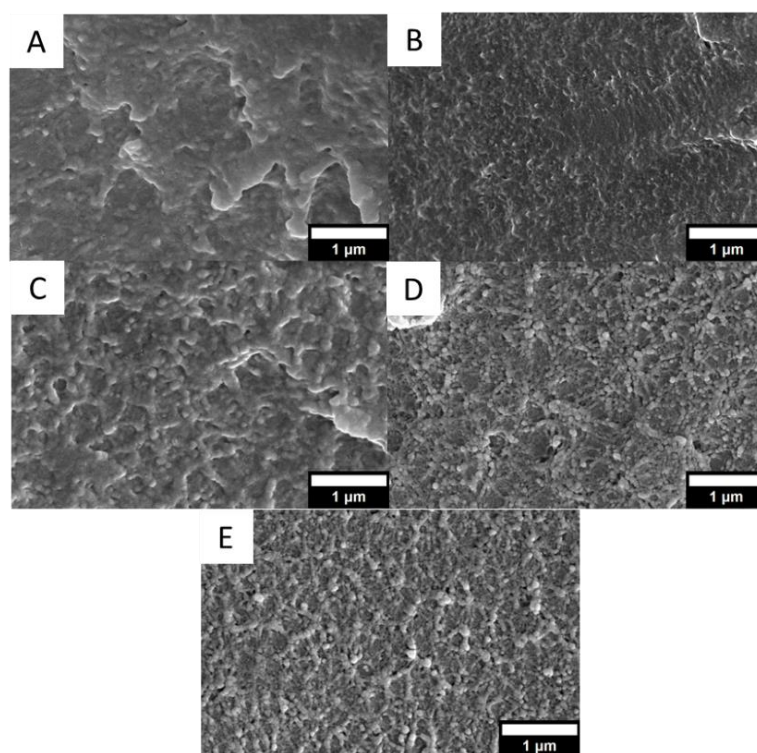


Figura 4.10. Imagini SEM în secțiune a membranelor; A- SPEEK; B- SPEEK/Zn0.25; C- SPEEK/Zn1; D- SPEEK/Zn3; D- SPEEK/Zn5

Pentru membranele conductoare de protoni, apa joacă un rol de neînlocuit, fiind un aspect esențial pentru performanța și buna funcționare a PEMFC [8]. Capacitatea de schimb ionic (IEC), absorbția de apă (WU) și conductivitatea protonică a membranelor polimerice sunt direct corelate între ele. În membrane, apa se găsește în jurul grupărilor acide, formând domenii hidrofile, canale, care leagă cele două fețe ale membranei. Totuși, peste un anumit

punct, capacitatea de absorbție a apei are un impact negativ asupra stabilității mecanice a membranei, ducând la o performanță mai scăzută [128,129].

În Tabelul 4.8 sunt prezentate valorile capacității de schimb ionic și de sorbție a apei. Având în vedere valorile capacității de schimb ionic obținute putem spune că agentul de umplutură nu blochează/izolează grupările acide. Dimpotrivă, agentul de umplutură contribuie la capacitatea de schimb ionic, aceasta crescând ușor odată cu creșterea cantității de agent de umplutură.

Valorile capacității de sorbție apei la temperatura camerei sunt foarte apropiate de membrana fără agent de umplutură, variind între 24% pentru membrana SPEEK și 26,3% pentru membrana cu 5% ferită de zinc dopată. La 80 °C, absorbția apei scade pentru toate membranele compozite față de membrana SPEEK, dar nu variază liniar cu cantitatea de agent de umplutură, scăderea fiind de câteva procente sau peste zece procente pentru membranele cu proporții scăzute (0.25 și 1%), respectiv mai mari (3 și 5%) de agent de umplutură.

Adăugarea agentului de umplutură nu compromite stabilitatea termică, chimică sau proprietățile mecanice ale membranelor pentru utilizarea lor în PEMFC.

Conductivitatea protonilor membranei este considerată unul dintre cei mai importanți parametri ai PEMFC. Există două mecanisme principale responsabile pentru transportul protonilor printr-o membrană hidratată [41]. Mecanismul care este considerat a avea cel mai mare impact în transportul protonilor prin membrană este „mecanismul Grotthuss”, numit și mecanism de ”salt”. Al doilea mecanism este „mecanismul vehicular”; în acest ultim caz protonii și moleculele de apă (solvent) produc ioni complecși, cum ar fi H_3O^+ , care difuzează prin membrană [172].

Rezultatele obținute la spectrometrul dielectric au fost verificate pentru validitatea, liniaritatea și stabilitatea lor folosind testul Kramers-Kronig [23]. Testul a fost realizat folosind programul AfterMath versiunea 1.6.10523 [187] (Figura 4.15).

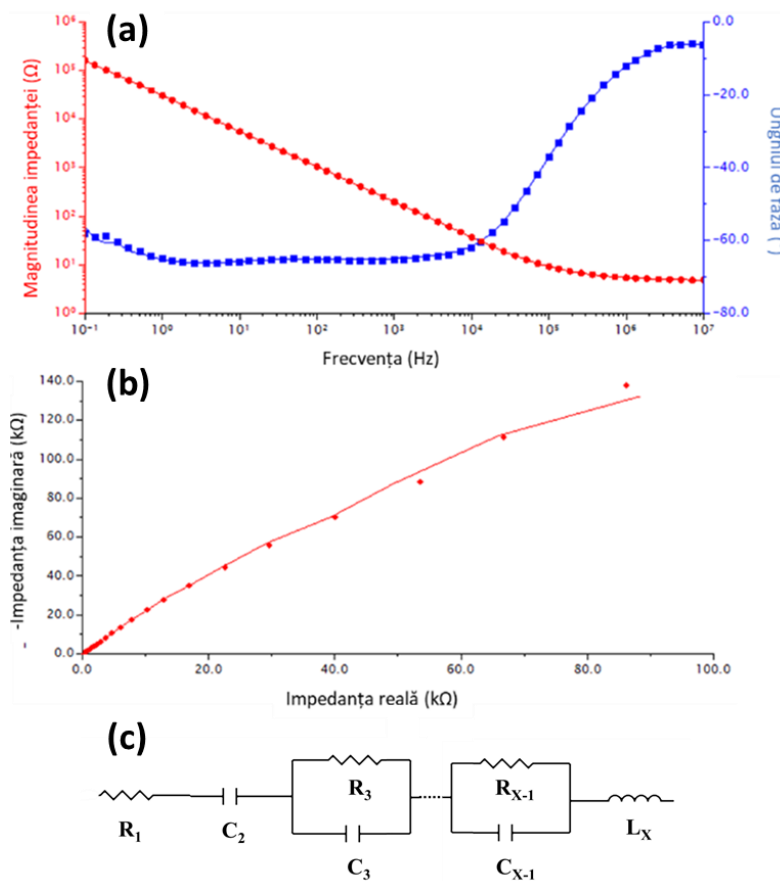


Figura 4.15. Testul Kramers Kronig pentru setul de date obținut la 20 °C pentru SPEEK; (a) diagrama Bode, (b) diagrama Nyquist și (c) circuitul reprezentativ utilizat de program pentru fitarea datelor experimentale

În Figura 4.16a este reprezentată dependența constantei dielectrice (ϵ') în funcție de frecvență pentru membranele; SPEEK, SPEEK/ $ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O_4$ cu diferite concentrații de agent de umplură și Nafion117. Scăderea constantei dielectrice odată cu creșterea frecvenței poate fi asociată cu efectul de polarizare ionică din cauza migrării protonilor prin membrană și orientării dipolilor. Constanta dielectrică are cea mai mare valoare la frecvențe mari pentru SPEEK/ $Zn0.25$, pentru această membrană se obține cea mai mare polarizare datorită ionilor și dipolilor, ceea ce se traduce printr-o conductivitate protonică mai mare (Tabelul 4.12).

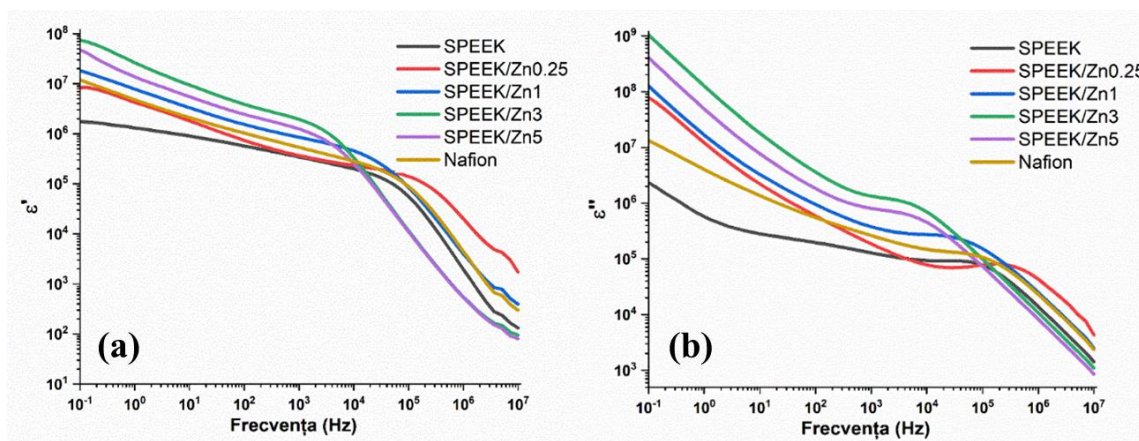


Figura 4.16. Evoluția constantei dielectrice (a) și a pierderilor dielectrice (b) în funcție de frecvență pentru membrana SPEEK fără agent de umplutură, membranele compozite SPEEK/ZnFe_{1.96}Pr_{0.04}O₄ și Nafion

În Figura 4.16b se poate este înregistrată pierderea dielectrică a membranelor compozite. Aceasta scade odată cu creșterea frecvenței. La frecvențe joase, valorile obținute pentru pierderea dielectrică pot fi atribuite polarizării la electrozi, observabilă datorită acumulării de sarcini libere la interfața electrod/membrană, precum și polarizării Maxwell–Wagner–Sillars (MWS), care este caracteristică în special pentru membrane compozite cu un conținut mai mare de agent de umplutură. Valorile constantei dielectrice și a pierderilor dielectrice la frecvențe mici ($\leq 10^4$) cresc odată cu creșterea conținutului de agent de umplutură până la un conținut de 3%, obținându-se valori mai mici pentru SPEEK/Zn5. Valorile mai scăzute pentru membrana cu 5% agent de umplutură se pot datora aglomerării feritei și reducerii mobilității lanțului polimeric. Totodată este posibil ca polarizarea membranei să devină localizată, în jurul unor centre în interiorul membranei unde agentul de umplutură s-a aglomerat, ducând la o reducere a constantei dielectrice.

La frecvențe înalte ($\geq 10^5$ Hz), constantele dielectrice prezintă o pantă mai abruptă, deoarece câmpul electric aplicat alternează mai rapid, iar dipolii și purtătorii mobili de sarcină nu se mai pot orienta la fel de repede ca variația câmpului electric, ceea ce duce la scăderea pierderii dielectrice. Putem examina comportamentul ohmic al membranelor în acest interval de frecvență, deoarece dipolii rareori se aliniază cu câmpul extern aplicat la frecvențe ridicate, iar polarizarea microscopică nu mai este semnificativă [92]. Umărul prezent în regiunea de frecvență intermediară poate fi atribuit polarizării macroscopice a sarcinilor ionice. Punctul în care panta se schimbă, în cazul reprezentării logaritmice a constantei dielectrice în funcție de frecvență, și punctul de inflexiune, în cazul reprezentării pierderilor dielectrice în funcție de frecvență, se deplasează în funcție de cantitatea de agent de umplutură. Pentru membrana SPEEK/Zn0.25 schimbarea pantei, are loc la frecvențe mai

mari, la fel pentru punctul de inflexiune a pierderilor dielectrice (Figura 4.16). Odată cu creșterea conținutului de ferită de zinc dopată, modificările au loc la frecvențe mai mici.

Pe baza valorilor obținute pentru capacitățile de sorție a apei și de schimb ionic, putem spune că numărul sarcinilor libere în membranele compozite nu se modifică semnificativ cu creșterea conținutului de agent de umplură. Pe baza fenomenelor care au loc în membrane în timpul experimentului, putem spune că o cantitate mică de agent de umplură crește mobilitatea ionilor, pe când o cantitate crescută de ferită de zinc dopată (3 și 5%) scade mobilitatea ionilor. Creșterea mobilității ionilor poate fi datorată creșterii conectivității domeniilor hidrofile și a canalelor mai puțin întortochiate. Creșterea constantei dielectrice la frecvențe mici este datorită polarizării electrozilor, prezentă la toate membranele, și polarizării Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) pentru membranele compozite [188].

În diagramele Nyquist (Figura 4.19), suma rezistenței ohmice este de obicei asociată cu intercepția pe axa reală a semicercului la o frecvență înaltă. Atât rezistența de transfer de sarcină, cât și capacitatea dublu strat sunt responsabile pentru valea deprimată la frecvență medie. De obicei, o linie la o frecvență joasă descrie procesul de difuzie al ionilor, în acest exemplu protoni. Prin intercepțiile de joasă frecvență ale liniei drepte la axa reală, conductivitatea protonilor a membranei compozite poate fi calculată din rezistența membranei. Conductivitatea protonilor (σ (S/cm)) a fost calculată folosind următoarea ecuație:

$$\sigma = L/(R_b \times S) \quad (18)$$

unde L este grosimea membranei (cm), R_b este rezistența membranei obținută din interceptul cu axa X corespunzătoare cu datele obținute la frecvențe mari din diagrama Nyquist și S este aria electrozilor.

Conductivitățile protonilor obținute la diferite temperaturi pentru membrana SPEEK fără agent de umplură hidratată, membranele compozite SPEEK/ Zn_x și Nafion, utilizat ca referință, sunt prezentate în Tabelul 4.12. Așa cum era de așteptat, valorile conductivității protonilor cresc cu temperatura pentru toate probele până la aproximativ 60 °C. La temperaturi mai ridicate, deshidratarea membranelor testate conduce la o scădere a conductivității membranelor testate. Membranele compozite SPEEK/ $Zn_{0.25}$ și SPEEK/ Zn_1 prezintă o conductivitate protonică mai mare decât conductivitatea membranei fără agent de umplură, această creștere a valorilor poate fi atribuită mai multor factori.

Prezența agentului de umplură $ZnFe_{1.96}Pr_{0.04}O_4$ poate ajuta la o mai bună distribuție a grupărilor acide, responsabile de construcția domeniilor hidrofile și a legăturilor de

hidrogen, factor care promovează conductivitatea protonilor. Compatibilitatea bună dintre ferita de zinc dopată, $ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O_4$, și matricea polimerică, SPEEK, poate duce la o mai bună conectivitate de fază, iar canalele hidrofile formate pot fi mai favorabile transportului de protoni prin membrană. Cu toate acestea, odată cu creșterea conținutului de agent de umplură, se poate observa și o scădere a conductivității protonilor. Scăderea poate fi legată de dispersia sau agregarea slabă a $ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O_4$, care împiedică formarea canalelor hidrofile și limitează transportul protonilor.

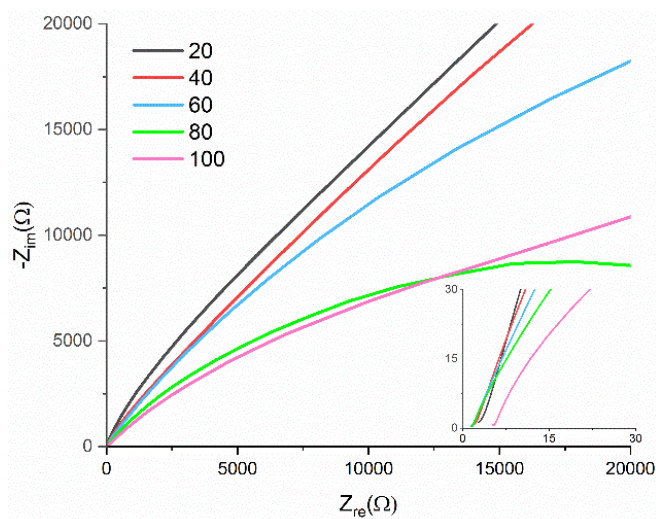


Figura 4.19. Diagrama Nyquist pentru membrana SPEEK/Zn0.25 la diferite temperaturi

Tabelul 4.12. Conductivitatea protonică a membranei SPEEK (fără agent de umplură); a membranelor compozite SPEEK/ $ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O_4$ și Nafion117

Proba	Conductivitate $\times 10^{-2}$ S/cm				
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
SPEEK	0,43	0,64	0,83	0,81	0,63
SPEEK/Zn0.25	1,44	2,75	3,41	2,82	2,25
SPEEK/Zn1	0,50	1,04	1,57	1,26	0,82
SPEEK/Zn3	0,21	0,49	0,62	0,47	0,24
SPEEK/Zn5	0,14	0,29	0,47	0,21	0,02
Nafion117	1,36	1,56	1,60	1,26	0,73

4.3.2. Membrane compozite SPEEK/NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄

Pe lângă membranele compozite cu ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄ s-au preparat și membrane cu NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄ variind cantitatea de ferită de nichel dopată din membrana compozită. Ferita de nichel dopată a fost obținută folosind aceeași metodă ca și pentru ferita de zinc dopată. S-au obținut trei membrane compozite, variind cantitatea de agent de umplură la 1, 3 și 5%.

Tabelul 4.13. Capacitatea de schimb ionic și capacitatea de sorbție a apei a membranelor compozite SPEEK/NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄ în comparație cu membrana SPEEK

Cod membrană	Cantitatea de agent de umplură (%)	IEC	WU% (RT)	WU% (80 °C)
SPEEK	0	1,71	24,0	44,2
SPEEK/Ni1	1	1,84	24,2	47,1
SPEEK/Ni3	3	1,87	24,2	36,7
SPEEK/Ni5	5	1,61	25,2	36,3

Membranele SPEEK/NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄ (Figura 4.21) obținute sunt dense și nu prezintă pori sau crăpături. Ferita de nichel dopată este bine distribuită în masa membranei cu o ușoară tendință de aglomerare, probabil din cauza proprietăților magnetice. Aglomerarea nanoparticulelor poate fi deja observată începând cu procente relativ mici, de 1% NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄, cel mai probabil datorită magnetizării mai mari a feritei de nichel comparativ cu cea a feritei de zinc.

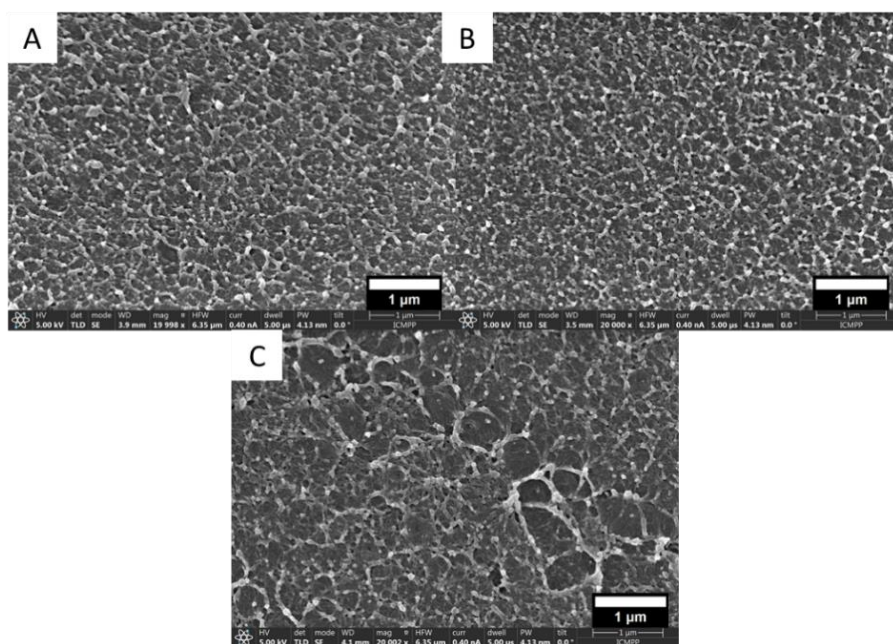


Figura 4.21. Imagini SEM în secțiune a membranelor A- SPEEK/Ni1; B- SPEEK/Ni3 și C- SPEEK/Ni5

La temperatura camerei, capacitățile de sorbție a membranelor compozite sunt similare cu capacitatea membranei fără agent de umplutură, 24% pentru SPEEK și 24,2% pentru SPEEK/Ni1 și SPEEK/Ni3, excepție fiind membrana cu 5% agent de umplutură, 25,2%. Testele de sorbție a apei la 80°C pentru membranele compozite arată o creștere a capacității de sorbție pentru membrana SPEEK/Ni1 47,1% comparativ cu membrana fără agent de umplutură, unde valoarea obținută este 44,2%. Această creștere nu se menține prin mărirea conținutului de agent de umplutură, capacitatea de sorbție scăzând pentru membranele SPEEK/Ni3 și SPEEK/Ni5.

Ca și în cazul membranelor cu ferită de zinc doptă, adăugarea feritei de nichel nu compromite stabilitatea termică, chimică sau proprietățile mecanice ale membranelor pentru utilizarea lor în PEMFC.

Fenomenele care guvernează această scădere a parametrilor sunt aceleași ca și în cazul anterior. Diferită în cazul membranele SPEEK/NiFe_{1,96}Pr_{0.04}O₄ față de membranele SPEEK/ZnFe_{1,96}Pr_{0.04}O₄ este constanta dielectrică care are valori mai mici la frecvențe mici comparativ cu membrana SPEEK fără agent de umplutură și Nafion117. Acest lucru poate s-ar putea explica prin tendința particulelor de ferită de nichel dopată de a se grupa. De asemenea, este posibil ca în interiorul membranei să existe domenii în care domină polarizarea la interfața dintre ferită și polimer, ducând la reducerea răspunsului dat de membrană.

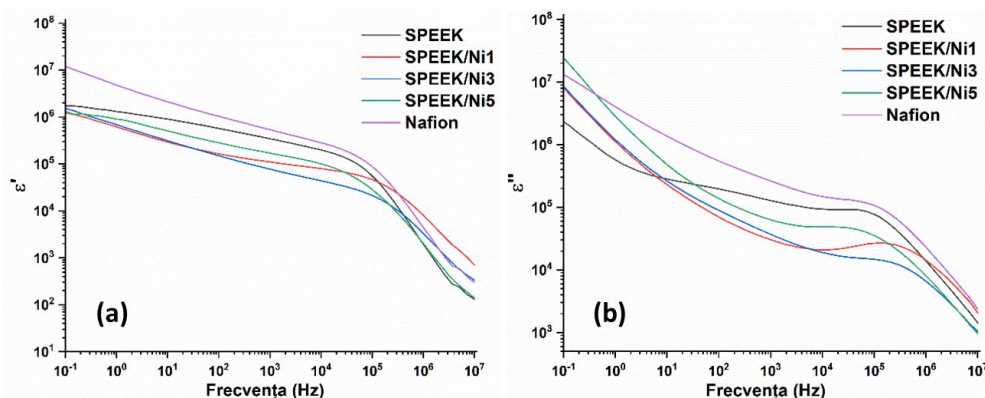


Figura 4.25. Evoluția constantei dielectrice (a) și a pierderilor dielectrice (b) în funcție de frecvență pentru membrana SPEEK fără agent de umplutură, membranele compozite SPEEK/NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄ și Nafion

Valorile conductivității protonice obținute pentru membranele compozite din diagramele Nyquist sunt prezentate în Tabelul 4.17. Conductivitatea protonică crește pentru membrana cu 1% ferită de nichel dopată și scade odată cu creșterea conținutului de agent de umplutură. Ca și în cazul membranelor SPEEK/ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄, scăderea conductivității protonice poate fi legată de dispersia sau agregarea NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄, care împiedică formarea canalelor hidrofile și limitează transportul protonilor și polarizarea MWS. Cea mai bună valoare a conductivității a fost obținută pentru membrana SPEEK/Ni1 la 80 °C, $1,72 \times 10^{-2}$ S/cm, conductivitate mai mare decât cea mai bună valoare obținută pentru Nafion117, $1,6 \times 10^{-2}$ S/cm la 60 °C.

Tabelul 4.17. Valorile conductivității protonice a membranei SPEEK fără agent de umplutură, membranelor compozite SPEEK/NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄ și Nafion117

Proba	Conductivitate $\times 10^{-2}$ S/cm				
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
SPEEK	0,43	0,64	0,83	0,81	0,63
SPEEK/Ni1	0,43	0,85	1,25	1,72	0,72
SPEEK/Ni3	0,29	0,46	0,56	0,61	0,01
SPEEK/Ni5	0,26	0,37	0,55	0,42	0,02
Nafion	1,36	1,56	1,60	1,26	0,73

4.4. Conductivitatea protonică a membranelor compozite cu nanoparticule miez@coajă

Pentru a analiza efectul nanoparticulelor $\text{ZnFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4@TiO_2$ și $\text{NiFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4@TiO_2$ asupra matricei de SPEEK, s-au preparat mai multe membrane cu conținut diferit de agent de umplură. Valorile conductivității protonice obținute pentru membranele compozite reprezentative sunt prezentate în Tabelul 4.18. Cea mai bună performanță a fost obținută pentru membrana SPEEK/ $\text{ZnFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4@TiO_2$ cu un conținut de 1% agent de umplură, pentru aceasta s-a obținut o valoare a conductivității de $3,26 \times 10^{-2}$ S/cm la 60°C. Conductivitatea protonică fiind comparabilă cu cea a membranelor SPEEK/ $\text{ZnFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$, unde valoarea maximă ($3,41 \times 10^{-2}$ S/cm) a fost obținută pentru membrana cu 0,25%, la 60°C.

Tabelul 4.18. Conductivitatea protonică a membranelor compozite ce conțin ferită de zinc sau nichel acoperită cu dioxid de titan

Proba	Conductivitate $\times 10^{-2}$ S/cm				
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
SPEEK/Zn@Ti0,5	1,04	1,33	1,62	1,50	1,19
SPEEK/Zn@Ti1	1,46	2,68	3,26	2,92	1,76
SPEEK/Zn@Ti3	0,68	1,02	1,35	1,24	0,37
SPEEK/Ni@Ti1	0,57	0,77	1,15	1,09	0,13
SPEEK/Ni@Ti3	0,42	0,79	1,47	1,35	0,47

4.5. Analiza performanței pe baza curbei de polarizare

Membrana SPEEK/Zn0.1 a fost testată cu succes în sistemul cu o singură celulă de combustie. Curba de polarizare obținută pentru membrana SPEEK/Zn0.1 este reprezentată în Figura 4.27.

Densitatea de putere maximă obținută pentru membrana compozită este 91 mW/cm². Tensiunea în circuit deschis (OCV) a celulei de combustie folosind membrana cu ferită de zinc dopată este de 0,96 V, valoare normală pentru membranele pe bază de SPEEK care prezintă o permeare redusă (trecerea/difuzia nedorită prin membrană) a gazelor [95].

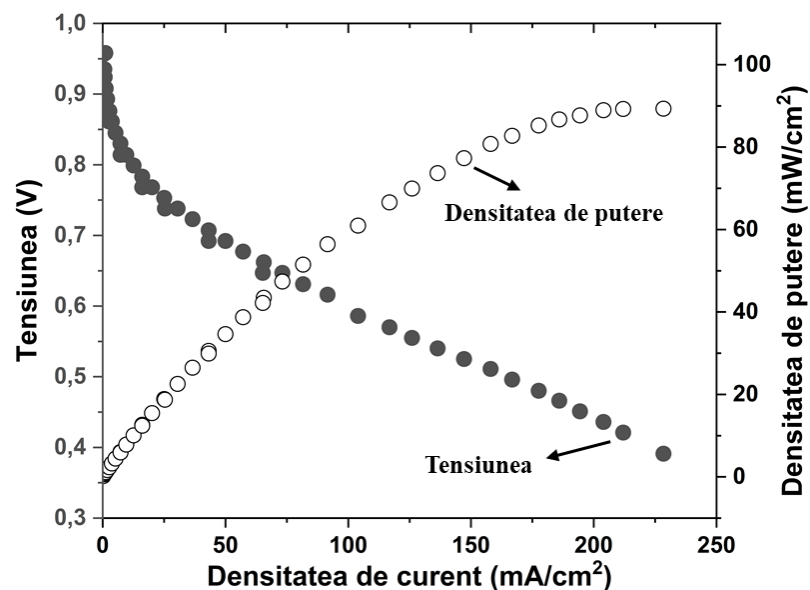


Figura 4.27. Curba de polarizare pentru membrana SPEEK/Zn0.1

4.6. Concluzii

S-au obținându-se 7 membrane pe bază SPEEK cu 5% agent de umplură; TiO_2 , CaMnO_3 , $\text{Gd}_2\text{MnFeO}_6$, CoFe_2O_4 , $\text{ZnFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$, $\text{NiFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$ sau $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$. După compararea rezultatelor obținute s-a hotărât să se testeze impactul variației agentului de umplură pentru membranele compozite cu $\text{ZnFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$ și $\text{NiFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$. Având în vedere proprietățile necesare utilizării într-o pilă de combustie, s-au determinat; capacitatea de schimb ionic, capacitatea de sorbție a apei, stabilitatea termică, proprietățile mecanice, stabilitatea chimică, morfologia membranei și conductivitatea protonică a membranelor.

Conductivitatea protonică pentru membranele compozite a fost determinată folosind spectrometrul dielectric de bandă largă. Cele mai bune valori au fost obținute pentru membrana cu conținut de 1% $\text{ZnFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4@\text{TiO}_2$ $3,26 \times 10^{-2}$ S/cm și membrana cu 3% $\text{NiFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4@\text{TiO}_2$ $1,47 \times 10^{-2}$ S/cm la 60 °C. Membrana SPEEK/Zn0.1 a fost testată într-un sistem cu o singură celulă de combustie obținându-se o densitate de putere maximă de 91 mW/cm².

5. CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat se încadrează în eforturile de dezvoltare a unor strategii de decarbonizare a mediului prin utilizarea pilelor de combustie cu membrană schimbătoare de protoni, cu accent pe membrana polimerică. Lucrarea are dedicată studiului unor **noi sisteme de membrane schimbătoare de protoni** capabile să atingă sau chiar să depășească performanțelor membranelor schimbătoare de protoni pe bază de **PFSA utilizate comercial**.

Lucrarea este structurată pe două obiective specifice principale: (i) sinteza și caracterizarea unor noi oxizilor metalici și (ii) demonstrarea fezabilității de membrane schimbătoare de protoni performante prin testarea materialelor oxidice ca agenți de umplură.

Oxizii metalici (patru ferite: **CoFe₂O₄**, **ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄**, **NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄** și **Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_{1,96}Pr_{0,04}O₄** și doi perovskiți: **CaMnO₃** și **Gd₂MnFeO₆**) destinați utilizării ca agenți de umplură în membranele compozite au fost obținuți prin modificarea metodei sol-gel autocombustie. Sursele de cationi au fost azotații metalici, cu excepția gadoliniului, pentru care s-a utilizat Gd₂O₃ solubilizat în HNO₃. Agenții de combustie au variat în funcție de compusul obținut: acid citric și etilenglicol pentru perovskiți, **acid antranilic** utilizat pentru **prima dată** pentru sinteza feritei de cobalt și uree pentru feritele dopate cu praseodim. Analiza structurală a compușilor a confirmat formarea fazelor dorite.

De asemenea feritele care au demonstrat cele mai bune în membrană au fost transformate în particule miez@coajă (**ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄@TiO₂**, **NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄@TiO₂**) prin policondensarea tetraizopropoxid de titan în prezența feritelor utilizând ca surfactant acidul citric.

Proprietățile magnetice, evaluate prin curbe de histerezis la temperatura camerei, au indicat: o magnetizație nesemnificativă pentru CaMnO₃ (<1 emu/g), valori reduse pentru Gd₂MnFeO₆ și ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄ (≈4 emu/g), intermediare pentru NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄ (31 emu/g) și ridicate pentru CoFe₂O₄ și Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_{1,96}Pr_{0,04}O₄ (69 și, respectiv, 62 emu/g). Imaginile TEM au evidențiat nanoparticule cu forme neregulate și o dimensiune medie a particulelor de 220 nm pentru CaMnO₃ și Gd₂MnFeO₆, 81 nm pentru CoFe₂O₄, 23 nm pentru ZnFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄ și NiFe_{1,96}Pr_{0,04}O₄, și 29 pentru Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_{1,96}Pr_{0,04}O₄.

Pentru atingerea celui de-al doilea obiectiv, (iia) s-a **optimizat metoda de sulfonare** a poli(eter eter cetonei) prin aplicarea unui **câmp de ultrasunete**, ceea ce a condus la scurtarea duratei de sinteză și la controlul riguros al gradului de sulfonare, parametru care influențează direc performanța SPEEK și (iib) materialele oxidice sintetizate sub forma de

particule nanometrice sau sub micronice au fost testate ca agenți de umplură capabili să mărească proprietățile conductoare de protoni ale matricei SPEEK. Proprietățile fizico-chimice (morfologia, capacitatea de sorbție a apei, stabilitatea chimică și termică și proprietățile mecanice) și conductivitatea protonică au fost investigate pe două clase de membrane. Membranele cu grosimi reduse de 40-70 μm , aditivat cu 5% agenți de umplură și analizate prin spectroscopie dielectrică cu bandă largă la 1 volt au demonstrat performanțe inferioare matricei polimere SPEEK fără umplură – cele mai slabe valori fiind obținute pentru membranele cu perovskiți - cu excepția membranei SPEEK/Ti5.

Un studiu aprofundat a fost realizat prin spectroscopie dielectrică la 10 mV, pe membranele compozite (SPEEK/ $\text{ZnFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$, SPEEK/ $\text{NiFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4$ SPEEK/ $\text{ZnFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4@\text{TiO}_2$ și SPEEK/ $\text{NiFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4@\text{TiO}_2$) conținând proporții variabile de agenți de umplură și având grosimi cuprinse între 150-180 μm .

În aceste condiții experimentale, pentru membrana cu performanța ridicată, SPEEK/ $\text{Zn}0.25$ ($3,41 \times 10^{-2}$ S/cm la 60°C) s-au obținut valori superioare atât membranei SPEEK, $0,83 \times 10^{-2}$ S/cm la 60°C cât și membranei comerciale Nafion117 $1,60 \times 10^{-2}$ S/cm la 60°C utilizate drept referințe. Dintre membranele cu ferită de nichel dopată cele mai bune rezultate a dat SPEEK/Ni1 $1,72 \times 10^{-2}$ S/cm la 80°C . Cele mai bune valori obținute pentru membrana cu conținut de 1% $\text{ZnFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4@\text{TiO}_2$ ($3,26 \times 10^{-2}$ S/cm la 60°C) și membrana cu 3% $\text{NiFe}_{1,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_4@\text{TiO}_2$ ($1,47 \times 10^{-2}$ S/cm la 60°C). Membrana SPEEK/ $\text{Zn}0.1$ a fost testată într-un sistem cu o singură celulă de combustie obținându-se o densitate de putere maximă de 91 mW/cm².

Studiile realizate pe membrane compozite SPEEK/agenți de umplură oxidici cu structuri/morfologii/compoziții diferite au detaliat factorii de influență asupra proprietăților fizico-chimice ale membranelor și au identificat sisteme care corespund cerințelor de utilizare în PEMFC, având conducție protonică similară sau chiar superioară standardului NAFION utilizat comercial.

Rezultatele obținute pe parcursul elaborării tezei au beneficiat de suport financiar parțial din bugetul unui proiect național și au făcut subiectul unui brevet de invenție, au fost publicate în două lucrări și prezentate la trei manifestări științifice.

BIBLIOGRAFIE

8. Mauritz, K.A.; Moore, R.B. State of Understanding of Nafion. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4535–4585, doi:10.1021/cr0207123.
15. Huang, R.Y.M.; Shao, P.; Burns, C.M.; Feng, X. Sulfonation of Poly(Ether Ether Ketone)(PEEK): Kinetic Study and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *82*, 2651–2660, doi:10.1002/app.2118.
23. Weiß, A.; Schindler, S.; Galbiati, S.; Danzer, M.A.; Zeis, R. Distribution of Relaxation Times Analysis of High-Temperature PEM Fuel Cell Impedance Spectra. *Electrochimica Acta* **2017**, *230*, 391–398, doi:10.1016/j.electacta.2017.02.011.
40. Wilkinson, D.P.; Zhang, J.; Hui, R.; Fergus, J.; Li, X. *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance*; CRC Press: Boca Raton, 2009; ISBN 9781439806647.
41. Kreuer, K.D. On the Development of Proton Conducting Polymer Membranes for Hydrogen and Methanol Fuel Cells. *Journal of Membrane Science* **2001**, *185*, 29–39, doi:10.1016/S0376-7388(00)00632-3.
92. Samoila, P.; Grecu, I.; Asandulesa, M.; Cojocaru, C.; Harabagiu, V. Bio-Based Ionically Cross-Linked Alginate Composites for PEMFC Potential Applications. *Reactive and Functional Polymers* **2021**, *165*, 104967, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104967.
95. Raja, K.; Raja Pugalenti, M.; Ramesh Prabhu, M. The Effect of Incorporation of Ferrous Titanate Nanoparticles in Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone)/Poly (Amide Imide) Acid-Base Polymer for Cations Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2020**, *24*, 35–44, doi:10.1007/s10008-019-04453-9.
115. Jian-hua, T.; Peng-fei, G.; Zhi-yuan, Z.; Wen-hui, L.; Zhong-qiang, S. Preparation and Performance Evaluation of a Nafion-TiO₂ Composite Membrane for PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 5686–5690, doi:10.1016/j.ijhydene.2008.07.036.
121. Kreuer, K.D.; Paddison, S.J.; Spohr, E.; Schuster, M. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4637–4678, doi:10.1021/cr020715f.
128. Barjola, A.; Reyes-Rodríguez, J.L.; Solorza-Feria, O.; Giménez, E.; Compañ, V. Novel SPEEK-ZIF-67 Proton Exchange Nanocomposite Membrane for PEMFC Application at Intermediate Temperatures. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2021**, *60*, 9107–9118, doi:10.1021/acs.iecr.1c01780.

129. Martina, P.; Gayathri, R.; Pugalenth, M.R.; Cao, G.; Liu, C.; Prabhu, M.R. Nanosulfonated Silica Incorporated SPEEK/SPVdF-HFP Polymer Blend Membrane for PEM Fuel Cell Application. *Ionics* **2020**, *26*, 3447–3458, doi:10.1007/s11581-020-03478-9.
152. Kundu, S.; Akanksha; Sheetal; Thakur, S.; Kumar, V.; Pani, B.; Singh, M.; Singh, A.K. A Critical Review on Nano Ferrites Pioneering a Paradigm Shift in Corrosion Inhibition towards Different Metal/Alloys in Diverse Corrosive Environments. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2025**, *13*, 115277, doi:10.1016/j.jece.2024.115277.
153. Mansour, H.; Okba, E.A.; Ibrahim, M.M.; Elshami, F.I.; Shaban, S.Y. A Kinetic and Mechanistic Study of Chitosan-Functionalized Lanthanum Zinc Ferrite Nanoparticles: Balancing Biomolecular Affinity with Anticancer, Antibacterial, and Antioxidant Functions. *Inorganic Chemistry Communications* **2025**, *181*, 115230, doi:10.1016/j.inoche.2025.115230.
154. Ahmad, W.; Shah, R.; Khan, J.A.; Shah, N.S.; Al-Anazi, A.; Alelyani, S.S.; Kavil, Y.N.; Castro-Muñoz, R.; Boczkaj, G. TiO₂ and Non-Metal Doped TiO₂ Nanoparticles: Synthesis and Applications for Green Energy Production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2025**, *149*, 150024, doi:10.1016/j.ijhydene.2025.06.214.
155. Wang, T.; Qian, X.; Yue, D.; Yan, X.; Yamashita, H.; Zhao, Y. CaMnO₃ Perovskite Nanocrystals for Efficient Peroxydisulfate Activation. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *398*, 125638, doi:10.1016/j.cej.2020.125638.
156. Sivasamy, R.; Venugopal, P.; Espinoza-González, R. Structure, Electronic Structure, Optical and Magnetic Studies of Double Perovskite Gd₂MnFeO₆ Nanoparticles: First Principle and Experimental Studies. *Materials Today Communications* **2020**, *25*, doi:10.1016/j.mtcomm.2020.101603.
164. Spurr, R.A.; Myers, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Analytical Chemistry* **1957**, *29*, 760–762, doi:10.1021/ac60125a006.
166. Zhong, Y.; Zhang, X.; Xia, Y.; Zhang, L.; Xu, Q.; Zhu, X.; Feng, W.; Qin, Q. A Fresh Perspective on the Impact of ZnTiO₃ Coupling on the Microstructure and Photocatalytic Properties of TiO₂ Fabricated at Varied Temperatures. *Molecules* **2023**, *28*, 7626, doi:10.3390/molecules28227626.
167. Pang, S.; Huang, J. guo; Su, Y.; Geng, B.; Lei, S. yuan; Huang, Y. ting; Lyu, C.; Liu, X. juan Synthesis and Modification of Zn-Doped TiO₂ Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Tetracycline. *Photochemistry and Photobiology* **2016**, *92*, 651–657, doi:10.1111/PHP.12626.

168. Naseri, M.G.; Saion, E.B.; Hashim, M.; Shaari, A.H.; Ahangar, H.A. Synthesis and Characterization of Zinc Ferrite Nanoparticles by a Thermal Treatment Method. *Solid State Communications* **2011**, *151*, 1031–1035, doi:10.1016/j.ssc.2011.04.018.
169. Samoila, P.; Baltag, L.; Cojocaru, C.; Ignat, M.; Harabagiu, V. Quick Process for Poly(Aryl-Ether)Ketone Sulphonation 2021, RO134943A2.
170. Baltag, L.; Cojocaru, C.; Enache, A.C.; Samoila, P.; Harabagiu, V. Ultrasonic-Assisted Rapid Preparation of Sulfonated Polyether Ether Ketone (PEEK) and Its Testing in Adsorption of Cationic Species from Aqueous Solutions. *Materials* **2022**, *15*, 7558, doi:10.3390/ma15217558.
172. Raja Pugalenti, M.; Punyawudho, K.; Anbu Arasi, M.; Shah, A.A.; Ramesh Prabhu, M.; Kouthaman, M.; Velsankar, K.; Gayathri, R. Designing High Performance Electrospun SPEEK Nanofibers Composite Membrane for PEMFC Application. *Materials Letters* **2023**, *339*, 134117, doi:10.1016/j.matlet.2023.134117.
179. Islam, A.; Shahriar, M.; Islam, M.T.; Teo, S.H.; Khan, M.A.R.; Taufiq-Yap, Y.H.; Mohanta, S.C.; Rehan, A.I.; Rasee, A.I.; Kubra, K.T.; Hasan, M.M.; Salman, M.S.; Waliullah, R.M.; Hasan, M.N.; Sheikh, M.C.; Uchida, T.; Awual, M.E.; Hossain, M.S.; Znad, H.; Awual, M.R. Advances in Filler-Crosslinked Membranes for Hydrogen Fuel Cells in Sustainable Energy Generation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2025**, *140*, 745–776, doi:10.1016/j.ijhydene.2025.05.197.
187. AfterMath Electrochemical Studio 1.6.10523 | Pine Research Instrumentation: <https://pineresearch.com/downloads/aftermath-1-6-10523/>.
188. Samet, M.; Levchenko, V.; Boiteux, G.; Seytre, G.; Kallel, A.; Serghei, A. Electrode Polarization vs. Maxwell-Wagner-Sillars Interfacial Polarization in Dielectric Spectra of Materials: Characteristic Frequencies and Scaling Laws. *Journal of Chemical Physics* **2015**, *142*, doi:10.1063/1.4919877.