



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01133**

(22) Data de depozit: **18/12/2017**

(41) Data publicării cererii:  
**29/11/2018** BOPI nr. **11/2018**

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

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

• **CARCADEA ELENA, CALEA LUI TRAIAN  
NR.60, BL.S31, SC.A, AP.13,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**  
• **RACEANU MIRCEA, STR.MUZICII,  
BL.RO3, ET.1, AP.8, RÂMNICU VÂLCEA,  
VL, RO;**  
• **PATULARU LAURENȚIU GABRIEL,  
BD. TINERETULUI NR. 10, BL. B5, SC. B,  
AP. 18, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**  
• **VARLAM MIHAI, STR. V.OLĂNESCU  
NR. 14, BL.C10, SC.B, ET.1, AP.13,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(54) **GRAFENE DOPATE CU IOD ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE  
A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit pe bază de grafene dopate cu iod utilizat ca material de electrod catodic, pentru pile de combustibil cu membrană polimerică schimbătoare de protoni. Procedeu conform invenției constă în etapele de preoxidare a grafitului în prezență de agent oxidant acid sulfuric, oxidarea grafitului preoxidat pulbere, în prezență de acid sulfuric, permanganat de potasiu și apă oxigenată, separarea masei de reacție prin ultracentrifugare, din care rezultă o suspensie de oxid de grafit

care este agitată și ultrasonată până la o suspensie de oxid de grafenă cu o concentrație de aproximativ 3 g/l, în continuare fiind supusă etapei de reducere necatalitică cu acid iodhidric, rezultând, după separare prin extracție, grafenă dopată cu iod având o rezistivitate electrică de 14...16 m Ω cm.

Revendicări: 3  
Figuri: 3



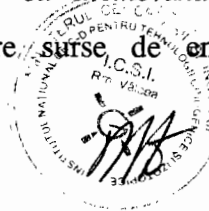
## GRAFENE DOPATE CU IOD SI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

### Descrierea invenției

Invenția se refera la obtinerea unui nou tip de grafene dopate, la procedeul de preparare a acestora, in vederea utilizarii ca electrozi cu performante electrochimice imbunatatite ale dispozitivelor electrochimice de tipul pile de combustibil, baterii, sistem electroliza, senzori, celule solare si in special pile de combustibil cu membrane schimbatoare de protoni.

Pe de o parte, *Grafena*, cel mai nou si eficient membru al familiei carbonului este recunoscuta ca optiune promitatoare de suport/catalizator, datorita proprietatilor electrice, fizice, chimice, mecanice si electronice remarcabile, fiind potrivite pentru aplicatii electrochimice de top (electrozi conductivi transparenti, tranzistori, senzori, electrozi pentru pile de combustibil, ultracapacitori etc.). Intre aceste proprietati, suprafata specifica mare si mobilitatea ridicata a purtatorilor de sarcina confera materialelor grafenice statutul de "materialul minune", oferind o versatilitate demonstrata pentru fabricarea de electrozi cu excelente proprietati electrochimice. Grafenele pot fi obtinute prin exfolierea mecanica sau ultrasonica a grafitului, depunere chimica din vapori, crestere epitaxiala sau prin reducerea oxidului de grafena (GrO), ultimul fiind deocamdata singurul procedeu care permite obtinerea grafenelor comerciale. Reactia de reducere a GrO duce la restaurarea rețelei prin micsorarea defectelor de retea, ceea ce favorizeaza cresterea conductivitatii. Aceasta este mai mare decât în cazul oxidului de grafit, dar cu câteva ordine de marime mai mica decât în cazul grafenei "pure" obtinuta prin exfoliere mecanica si se datoreaza neregularitatilor structurale (distorsiuni ale planului de atomi de carbon datorate legaturilor C-O care persista si dupa reducere). Îndepartarea gruparilor functionale polare (hidroxil, epoxi si carboxil) prin reducerea GrO cu diversi agenti reductori (hidrazina, acid ascorbic,  $\text{NaBH}_4$  etc.) duce la cresterea hidrofobicitatii si la insolubilizarea si precipitarea materialului, cu obtinerea unei suspensii de grafena sub forma de fulgi, precum si cu reducerea sensibila a dimensiunii nanofoilor. Datorita suprafetei specifice mari, precum si a legaturilor de suprafata, grafena si derivatii acesteia prezinta un potential deosebit in ceea ce priveste doparea cu diferiti heteroatomi.

Pe de alta parte, *pilele de combustibil cu membrana schimbatoare de protoni* (PEMFC) sunt printre cele mai promitatoare surse de energie regenerabila, cu o



Handwritten signatures and initials, including 'Eland' and 'ott'.

eficienta mare de conversie a energiei (energie chimica/energie electrica). O pila de combustibil (Figura 1) consta intr-un anod (2') alimentat cu combustibil ( $H_2$ ) si un catod (2) alimentat cu oxigen din aer, separati între ei printr-un electrolit tip membrana polimera solida (1) care permite transferul de ioni între cei doi electrozi (componente ce constituie ansamblul membrana-electrod MEA); straturi de difuzie (3 si 3') a gazelor - reactanti/produsi; placi bipolare (5 si 5') cu rol de transport al reactantilor/produsului la/de la nivelul straturilor catalitice; placi de capat (6 si 6') cu rol de colectori de curent si garnituri de etansare (4 si 4'). Una dintre limitarile majore ale pilelor de combustibil o constituie viteza scazuta a reactiei de reducere a oxigenului (ORR) la catod, ceea ce necesita o cantitate mare de catalizator scump de platina depusa pe carbon ( $Pt/C$ ). ORR este o reactie de transfer de sarcina multi-electron cu doua cai principale posibile: a) o cale directa intr-o etapa, implicând transferul a patru electroni pentru a produce direct  $H_2O$ ; b) o cale indirecta in doua etape, implicând transferul de 2 electroni pentru prima etapa si alti doi electroni pentru a doua etapa pentru obtinerea apei. In consecinta, o serie de catalizatori pe baza de metale nenobile s-au dezvoltat, insa performantele catalitice au fost modeste. Reactia ORR de pe catod joaca un rol critic în performantele unei pile de combustibil. Desi s-au realizat progrese substantiale în domeniul catalizatorilor catodici în ultimele decenii, cinetica lenta a transferului de electroni din ORR si supratensiunea (overpotential) reprezinta dezavantajele care limiteaza comercializarea pe scara larga a PEMFC.

Grafena dopata cu heteroatom înlatura dezavantajele si limitarile descrise mai sus prin îmbunatatirea performantei catalitice a electrocatalizatorilor datorita suprafetei specifice mari si a conductivitatii excelente obtinute.

Hibridii grafenici pe baza de metal au prezentat activitati electrocatalitice semnificative la utilizarea drept catalizatori anodici si catodici. Cu toate acestea, electrocatalizatorii pe baza de metal sufera adesea de unele dezavantaje, in special durabilitatea scazuta in mediu acid (specific PEMFC). Grafena dopata cu heteroatom nemetalic este unul dintre cei mai studiati nanocatalizatori pentru reactia ORR in PEMFC, deoarece s-a dovedit ca doparea cu heteroatom poate induce redistribuirea incarcarii pe grafena. In acest sens, grafenele dopate cu heteroatomii, cum ar fi N, S, P, B, au demonstrat recent ca pot îmbunatati în mod eficient activitatea catalitica ORR [1-3].



S-a propus ca dopantul (indiferent daca electronegativitatea acestuia fata de carbon este mai mare (cum ar fi la N, S) sau mai mica (cum ar fi la B) ar putea crea situri încarcate electronic favorabile pentru adsorbția  $O_2$ , si, prin urmare, poate induce transferul de încarcare intramoleculara. WO 2016138202 A1 mentioneaza preponderent nanocompozitele grafena dopata cu azot, preparate utilizand ca precursor GrO, nanocompozite ce au îmbunatatit în mod sinergetic activitatea electrocatalitica a ORR, iar caracterizarile de structura au demonstrat ca s-a format o retea de interpenetrare între N si grafena, care poate accelera în mod eficient reactia, transportul de ioni si electroni si, prin urmare, se îmbunatateste sinergetic activitatea catalitica a ORR [4-7].

Principalele dezavantaje al catalizatorilor mentionati sunt metodele de preparare cu multiple activitati de operare, precum si echipamente sofisticate, facand ca procedeele sa fie putin atractive pentru a fi transpuse la scara mai mare de productie. Alte dezavantaje sunt conditiile de reactie ce implica temperaturi inalte pentru descompunerea termica, vid inalt ori conditii supercritice.

Calcululele utilizand teoria densitatii functionale (DFT), au aratat ca activitatea electrocatalitica a grafenei dopate cu heteroatom este puternic dependenta de densitatea electronica de spin si de distributia densitatii sarcina electrica pe atomi. Siturile catalitic active din grafena dopata sunt de obicei atomii de carbon cu densitate mare de spin. Grafena dopata cu N, P sau B introduce electroni nepereche si determina o densitate locala de spin mare, rezultând o performanta electrocatalitica ORR ridicata. Halogenii sunt alte elemente importante care ofera proprietati noi pentru dispozitive si tehnologii alternative de energie, ce se datoreaza efectului diferentei de electronegativitati a atomilor de halogen ( $\chi = 2,66-3,98$ ) si atomilor de C ( $\chi = 2,55$ ). Ei au o capacitate diferita de pierdere de electroni în comparatie cu  $O_2^-$  ( $\chi = 3,44$ ).

Este important sa mentionam faptul ca halogenul **iod** poate forma legaturi partial ionizate pentru a favoriza transferul de sarcina, din cauza dimensiunii sale atomice mari (cea mai mare din grupul halogenilor). În plus, este cunoscut faptul ca marginile grafenei halogenate prezinta suficiente posibilitati pentru a atrage  $O_2$  si pentru a slabi legatura O-O din oxigenul adsorbit, facilitand astfel o conversie eficienta în apa dupa reducere si protonare. În acest context a fost realizat prezenta inventie.



**Prezenta inventie se refera la un procedeu de obtinere a unui compozit pe baza de grafene dopate cu iod**, si utilizarea acestora in pilele de combustibil cu membrane polimerice schimbatoare de protoni (PEM) pentru **fabricarea electrodului catodic**, unde are loc **reactia reducere a oxigenului (ORR)**. Procedeu de sinteza conform prezentei inventii include o metodologia de lucru in 4 etape (prezentata schematic in Figura 2): pre-oxidare (1), etapa de oxidare (2), exfoliere (3), reducere (4).

Conform prezentei inventii, procedeu de preparare a grafenelor dopate cu iod este simplu, nu prezinta dificultati tehnologice de sinteza (se realizeaza intr-o instalatie simpla de laborator - Figura 2), activitatile de operare, exploatare si control sunt usor de executat pe parcursul etapelor intregului proces, procedeu e economic, iar reactivii si materialele folosite sunt usor accesibile si ieftine comparativ cu metodele actuale de preparare a grafenelor dopate cu heteroatomi.

Problema tehnica pe care o rezolva aceasta inventie consta in aceea ca, pornind de la un material foarte ieftin - grafit, printr-un procedeu special conceput de sinteza chimica, se obtin grafene dopate cu iod cu proprietati fizico-chimice, morfologice si structurale, care sa faciliteze reactia ORR in pilele de combustibil tip PEM.

Materialul grafena dopata cu iod, conform inventiei, utilizat ca material de electrod pentru pilele de combustibil cu membrana schimbatoare de ioni PEMFC, consta in aceea ca se obtine pornind de la grafit printr-un proceu in 4 etape astfel:

(1) Într-un balon termostatat si prevazut cu agitare mecanica si refrigerent de reflux, se introduc la temperatura camerei 52 ml  $H_2SO_4$  98 %, 6 g  $K_2S_2O_8$  si 6 g  $P_2O_5$ , se agita 30 min, se introduc 7.4 g grafit pulbere, se aduce masa de reactie la 80 °C, se agita cca. 4 h si se raceste lent sub agitare la temperatura camerei. Produsul de reactie de culoare albastru închis este dispersat sub agitare în apa, este separat prin decantare, urmata de filtrare si spalare pe filtru cu apa distilata. Produsul se usuca pâna la masa constanta la 70 °C si se marunteste fin. Se obtine grafit preoxidat pulbere.

(2) Într-un balon termostatat în baie de gheata si prevazut cu agitare mecanica, sistem monitorizare temperatura si refrigerent de reflux se introduc la temperatura camerei si 500 rpm 450 ml  $H_2SO_4$  95 % ( $d^{20} = 1.832 \text{ g/cm}^3$ ), 52 g  $P_2O_5$  (care produce un efect puternic exoterm) si 8.5 g grafit preoxidat, se agita 0.5 h si apoi se adauga în portii mici 45 g  $KMnO_4$ , la temperatura sub 10 °C. La 1 h dupa ce s-a terminat dozarea  $KMnO_4$  se începe încălzirea si perfectarea sub agitare la 50



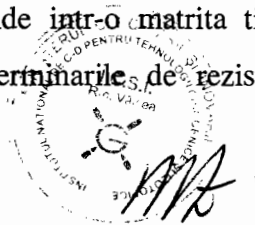
°C. Apoi se raceste la temperatura camerei, dupa care se transfera într-un pahar Berzelius prevazut cu agitator mecanic si racit la exterior cu gheata care contine 750 ml apa rece. Se adauga apoi 45 ml  $H_2O_2$  30 %gr. Culoarea masei de reactie se modifica de la brun-mov la galben-ocru intens. Masa de reactie este separata prin ultracentrifugare (1h la 15000 rpm). Solidul obtinut este redispersat la temperatura camerei în 700 ml HCl 10 % si este separat prin ultracentrifugare si spalat. Produsul separat este transferat într-un pahar Berzelius prevazut cu agitator mecanic teflonat si este diluat cu apa distilata. Se obtine suspensia de oxid de grafit.

(3) Suspensia de oxid de grafit obtinuta în etapa 2 este omogenizata prin agitare 1h/13500 rpm cu un agitator IKA Ultraturax T 25 si ultrasonata 4 h la 110W/40kHz si max. 40°C într-o baie de ultrasunete ELMA model T 490DH. Se obtine o suspensie de oxid de grafena cu o concentratie de aprox. 3 g/l.

(4) Pentru reducerea oxidului de grafena la grafena si doparea cu iod a acesteia, într-un balon termostatat si prevazut cu agitare mecanica, termometru, refrigerent de reflux si pâlnie de dozare se introduce suspensia de oxid de grafena la 80-85 °C si se dozeaza 205 g acid iodhidric HI 55 % si se perfecteaza 24 h la aceasta temperatura. Masa de reactie se raceste si se separa prin ultracentrifugare, aceasta fiind singura metoda de separare aplicabila. Solidul separat este spalat pana cand testul pentru  $SO_4^{2-}$  este negativ. Solidul separat este adus la masa constanta la 60°C în curent de azot într-un exicator de vid. Dupa mojarare se obtine un solid pulverulent de culoare neagra. Iodul elementar se separa prin extractie repetata cu acetona. Pentru aceasta 2.5 g produs solid se introduce într-un cartus de hârtie si se extrage într-un extractor Soxhlet cu acetona pâna când extractul devine incolor. Dupa uscare la 50 °C pâna la masa constanta (pierderea de masa este de cca. 20 %) se obtine grafena dopata cu iod.

In documentarea efectuata pana la depunerea cererii de brevet, nu a fost identificat nici un alt brevet referitor la prepararea de materiale nanocompozite de grafene dopate cu iod.

Masuratorile de rezistenta electrica a grafenei dopata cu iod – pulbere s-au efectuat cu echipamentul PXIe-4081 (7 ½ - Digit) - National Instruments, utilizand tehnica in 4 puncte prin metoda Van der Paw. 100 mg pulbere de grafena dopata cu iod au fost comprimate timp de 30 secunde într-o matrita tip disc de teflon (15 mm diametru) la presiunea de 1000 kgf. Determinările de rezistivitate electrica au aratat



valori de 14 - 16 m $\Omega$  cm. Determinările efectuate pe grafena nedopata multistrat precizate in RO 130236 A2 se situeaza in domeniul de valori 33 - 100 m $\Omega$  cm [8].

Inventia se mai refera si la o metoda de fabricare a electrozului catodic pentru reactia ORR din pilele de combustie tip PEM folosind materialul nanocompozit preparat.

Conform inventiei, este prezentat in continuare un exemplu de aplicare a grafenei dopate cu iod pentru evaluarea performantelor electrochimice in pilele de combustibil tip PEM, folosind un electrod catodic modificat, ce integreaza noul material nanocompozit.

Masuratorile electrice si performantele electrochimice au fost determinate cu ajutorul unei statii de testare home-made, alcatuita din: potentiostat (PARSTAT 2273), pila de combustibil cu suprafata activa a electrozilor de 5 cm<sup>2</sup> (Electrochem, SUA), sarcina electronica DS (AMETEK Sorensen SLH 60V / 120A 600W), umidificator (Arbin DPHS 10, SUA). Reactantii (H<sub>2</sub> si aerul) au fost utilizati drept combustibil si oxidant. S-au folosit urmatoarele conditii de functionare: debit hidrogen: 100 ml min<sup>-1</sup>, debit aer: 300 ml min<sup>-1</sup>, temperatura cuprinsa in intervalul 60-80 °C, 1 bar presiune. Debitul de gaze ale reactantilor au fost ajustate folosind regulatoare de debit tip (Alicat Scientific, USA). S-a folosit o incarcare a electrozilor de 0.2 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-1</sup>.

Evaluarea performantelor PEMFC presupune includerea electrozilor confectionati dupa protocolul descris mai jos si determinarea caracteristicilor electrochimice. Protocolul de fabricare electrozi este descris in continuare:

- (1) Prepararea *amestecului A* de cerneala catalitica, in baie de ultrasunete, timp de 2 ore. Amestecul contine: catalizator Pt/C, izopropanol, solutie Nafion ionomer 5%, si apa
- (2) Pulverizarea ultrasonica a cernelei catalitice A folosind echipamentul SonoTek, SUA) pe fiecare parte a membranei Nafion pretratate
- (3) Prepararea *amestecului B* de cerneala catalitica, in baie de ultrasunete, timp de 2 ore. Amestecul contine: grafena dopata cu iod, izopropanol, solutie teflon PTFE si apa
- (4) Pulverizarea ultrasonica a cernelei catalitice B folosind echipamentul SonoTek, SUA) pe stratul de difuzie GDL (pozitia 3 din Fig. 1) corespunzator electrozului catodic





- (5) Realizarea ansamblului membrana-electrod (membrana Nafion, electrozii, staturile de difuzie a gazelor) prin presare la 300 kgf, 125°C timp de 2 minute
- (6) Includerea ansablului in pila comerciala test si integrarea acesteia in statia de testare

Etapele (3) si (4) din protocolul de fabricare electrozi descris aduc un avantaj in ceea ce priveste realizarea unui electrod catodic nanostructurat cu performante imbunatatite. Grafena dopata cu iod (stratul 7 din Figura 1) a fost depusa prin sprayere ultrasonica pe stratul GDL (3).

Testele de activitate electrochimica au fost realizate comparativ in lipsa/prezenta grafenei dopate cu iod in stratul catodic si au demonstrat eficienta introducerii grafenei dopate în stratul catodic prin sprayere ultrasonica pe GDL (7 din Figura 1), deoarece manifesta o functie dubla, si anume aceea de strat microporos si de co-catalizator.

Integrarea materialului grafena dopata cu iod în stratul catodic a condus la performante electrochimice superioare: (1) o crestere peste 15 % în ceea ce priveste densitatea de putere; (b) pierderi ohmice mai mici inregistrate in curba de polarizare I-V; (c) îmbunatatirea performantelor în zona de transfer de masa. Aceste rezultate sunt atribuite formarii unor contacte electrice superioare datorate prezentei grafenei, rolului catalitic al iodului din stratul catodic, facilitand un transport de masa mai eficient în stratul de catalizator precum si rolului de distantier în stratul microporos. Aria activa electrochimic a electrodului catod modificat a fost determinata ca fiind de 70-80 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, ceea ce este de aproximativ 3 ori mai mare decât cea a electrodului nemodificat la aceeasi încarcare cu Pt (30-36 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

Avantajul pe care il ofera grafena dopata cu iod este rezultatul sinergic al conductivitatii sale electrice (datorat grafenei) dar si al activitatii catalitice datorata iodului pentru reactia ORR din pilele de combustibil tip PEM.



*[Handwritten signatures]*



**Revendicari:**

1. Un procedeu de preparare a unui material nanocompozit de grafene dopate cu iod **caracterizat prin aceea ca** este descrisa o metodologia de lucru in 4 etape: (1) etapa pre-oxidare: se obtine grafitul preoxidat pornind de la grafit, folosind ca agent oxidant  $H_2SO_4$ ; (2) etapa de oxidare: se obtine o suspensie de oxid de grafit, folosind ca agent oxidanti  $H_2SO_4$ ,  $KMnO_4$   $H_2O_2$ ; (3) exfoliere: se obtine o suspensie de oxid de grafena prin ultrasonare; (4) etapa de reducere: se obtine grafena dopata cu iod prin reducere necatalitica cu acid iodhidric HI
2. Grafena dopata cu iod, **caracterizata prin aceea ca**, prezinta o rezistivitate electrica de 14 - 16  $m\Omega$  cm.
3. Materialul nanocompozit obtinut conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, prin utilizarea lui in fabricarea electrodului catodic al unei pile de combustibil tip PEM: (a) se obtine o crestere peste 15 % în ceea ce privește densitatea de putere; (b) se inregistreaza pierderi ohmice mai mici in curba de polarizare I-V; (c) Aria activa electrochimic a electrodului catod modificat a fost determinata ca fiind de 70-80  $m^2$   $g^{-1}$ , ceea ce este de aproximativ 3 ori mai mare decât cea a electrodului nemodificat la aceeasi încarcare cu Pt



A handwritten signature consisting of a large, stylized letter 'M' followed by a horizontal line.

A handwritten signature that appears to be 'Eliad' with some additional scribbles above it.

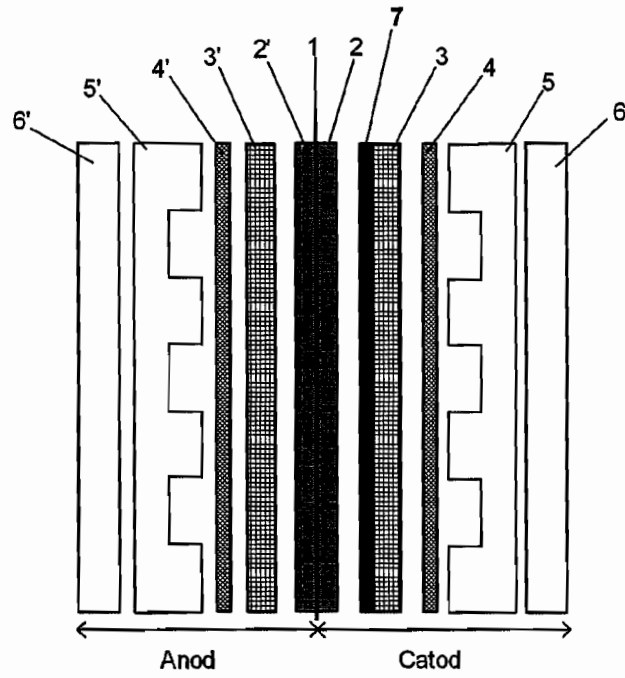


Figura 1 Schema elemente componente pila de combustibil tip PEM



*[Handwritten signature]*  
Elena

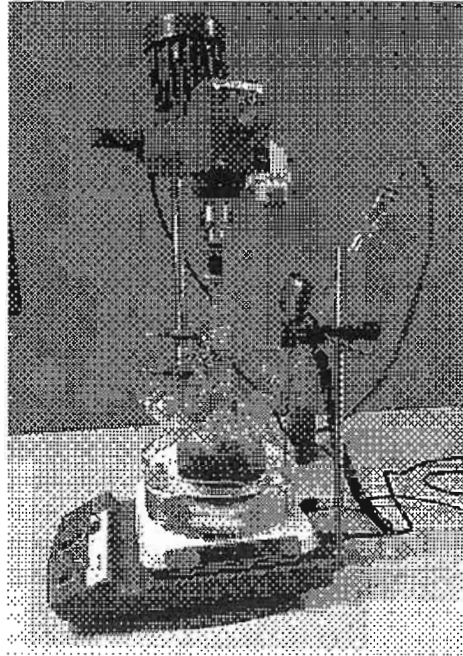


Figura 2. Instalatia de laborator generala folosita pentru producerea grafenelor dopate



*[Handwritten signature]*  
*[Handwritten signature]*

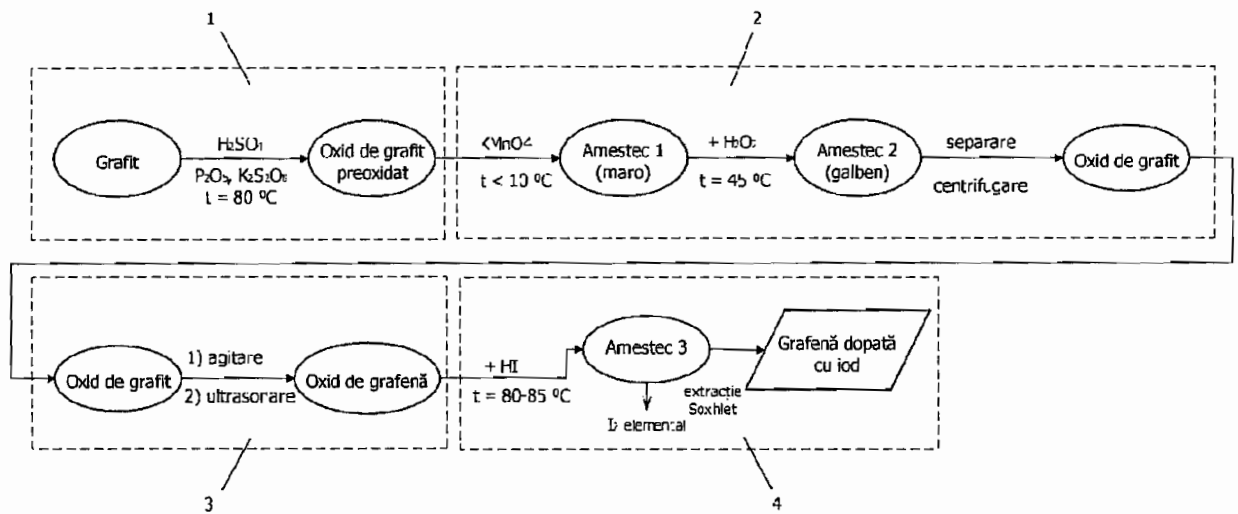


Figura 3 Schema de reactie pentru producerea grafenelor dopate cu iod, pornind de la grafit. Etapele sintezei: pre-oxidare (1), etapa de oxidare (2), exfoliere (3), reducere (4)



*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*  
Elvich