



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/06/2019** BOPI nr. **6/2019**

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

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE,
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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**CN 106602064; CN 106044748;
WO 2016/138202**

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



RO 132950 B1

1 Invenția se referă la un nou tip de grafene dopate cu iod, și la procedeul de obținere
a acestora, în vederea utilizării ca electrozi cu performanțe electrochimice îmbunătățite ale
3 dispozitivelor electrochimice de tipul pile de combustibil, baterii, sistem electroliză, senzori,
celule solare și, în special, pile de combustibil cu membrane schimbătoare de protoni.

5 Pe de o parte, grafena, cel mai nou și eficient membru al familiei carbonului, este
recunoscută ca opțiune promițătoare de suport/catalizator, datorită proprietăților electrice,
7 fizice, chimice, mecanice și electronice remarcabile, fiind potrivită pentru aplicații electro-
chimice de top (electrozi conductivi transparenti, tranzistori, senzori, electrozi pentru pile de
9 combustibil, ultracapacitori etc.). Între aceste proprietăți, suprafața specifică mare și mobi-
litatea ridicată a purtătorilor de sarcină conferă materialelor grafenice statutul de "materialul
11 minune", oferind o versatilitate demonstrată pentru fabricarea de electrozi cu excelente pro-
prietăți electrochimice. Grafenele pot fi obținute prin exfolierea mecanică sau ultrasonică a
13 grafitului, depunere chimică din vapori, creștere epitaxială, sau prin reducerea oxidului de
grafenă (GrO), ultimul fiind deocamdată singurul procedeu care permite obținerea grafenelor
15 comerciale. Reacția de reducere a GrO duce la restaurarea rețelei prin micșorarea defectelor
de rețea, ceea ce favorizează creșterea conductivității. Aceasta este mai mare decât în cazul
17 oxidului de grafit, dar cu câteva ordine de mărime mai mică decât în cazul grafenei "pure",
obținută prin exfoliere mecanică, și se datorează neregularităților structurale (distorsiuni ale
19 planului de atomi de carbon datorate legăturilor C-O, care persistă și după reducere). Înde-
părtarea grupărilor funcționale polare (hidroxil, epoxi și carboxil) prin reducerea GrO cu
21 diverși agenți reducători (hidrazina, acid ascorbic, NaBH_4 etc.) duce la creșterea hidrofobi-
cității și la insolubilizarea și precipitarea materialului, cu obținerea unei suspensii de grafenă
23 sub formă de fulgi, precum și cu reducerea sensibilă a dimensiunii nanofoilor. Datorită supra-
feței specifice mari, precum și legăturilor de suprafață, grafena și derivații acesteia prezintă
25 un potențial deosebit în ceea ce privește doparea cu diferiți heteroatomi.

Pe de altă parte, pilele de combustibil cu membrană schimbătoare de protoni
27 (PEMFC) sunt printre cele mai promițătoare de energie regenerabilă, cu o eficiență mare de
conversie a energiei (energie chimică/energie electrică). O pilă de combustibil (fig. 1) constă
29 într-un anod **2'** alimentat cu combustibil H_2 , și un catod **2** alimentat cu oxigen din aer, sepa-
rați între ei printr-un electrolit tip membrană polimeră solidă **1**, care permite transferul de ioni
31 între cei doi electrozi (componente ce constituie ansamblul membrană-electrod MEA); stra-
turi de difuzie **3** și **3'** a gazelor - reactanți/produși; plăci bipolare **5** și **5'**, cu rol de transport
33 al reactanților/produsului la/de la nivelul straturilor catalitice; plăci de capăt **6** și **6'** cu rol de
colectori de curent și garnituri de etanșare **4** și **4'**. Una dintre limitările majore ale pilelor de
35 combustibil o constituie viteza scăzută a reacției de reducere a oxigenului (ORR) la catod,
ceea ce necesită o cantitate mare de catalizator scump de platină depusă pe carbon (Pt/C).
37 ORR este o reacție de transfer de sarcină multielectron cu două căi principale posibile:

39 a) o cale directă într-o etapă, implicând transferul a patru electroni pentru a produce
direct H_2O ;

41 b) o cale indirectă în două etape, implicând transferul de doi electroni pentru prima
etapă, și alți doi electroni pentru a doua etapă pentru obținerea apei.

În consecință, o serie de catalizatori pe bază de metale nenobile s-au dezvoltat, însă
43 performanțele catalitice au fost modeste. Reacția ORR de pe catod joacă un rol critic în
performanțele unei pile de combustibil. Deși s-au realizat progrese substanțiale în domeniul
45 catalizatorilor catodici în ultimele decenii, cinetica lentă a transferului de electroni din ORR
și supratensiunea (overpotențial) reprezintă dezavantajele care limitează comercializarea pe
47 scară largă a PEMFC.

RO 132950 B1

Grafena dopată cu heteroatom înlătură dezavantajele și limitările descrise mai sus prin îmbunătățirea performanței catalitice a electrocatalizatorilor, datorită suprafeței specifice mari și conductivității excelente obținute.

Hibridii grafenici pe bază de metal au prezentat activități electrocatalitice semnificative la utilizarea drept catalizatori anodici și catodici. Cu toate acestea, electrocatalizatorii pe bază de metal suferă adesea de unele dezavantaje, în special durabilitatea scăzută în mediu acid (specific PEMFC). Grafena dopată cu heteroatom nemetalic este unul dintre cei mai studiați nanocatalizatori pentru reacția ORR în PEMFC, deoarece s-a dovedit că doparea cu heteroatom poate induce redistribuirea încărcării pe grafenă. În acest sens, grafenele dopate cu heteroatom, cum ar fi N, S, P, B, au demonstrat recent că pot îmbunătăți în mod eficient activitatea catalitică ORR [X. Ji, X. Zhang, X. Zhang, “Three-dimensional graphene-based nanomaterials as electrocatalysts for oxygen reduction reaction”, *J. Nanomater.* (2015), 9, J. B. Baek, “Facile, scalable synthesis of edge-halogenated graphene nanoplatelets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction”; *Sci Rep.* 3 (2013), 1810 și Qu L., Liu Y., Baek J. B., Dai L., “Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells”. *ACS Nano* 2010;4(3): 1321-1326].

S-a propus ca dopantul, indiferent dacă electronegativitatea acestuia față de carbon este mai mare (cum ar fi la N, S) sau mai mică (cum ar fi la B), ar putea crea situri încărcate electronic favorabile pentru adsorbția O₂, și, prin urmare, poate induce transferul de încărcare intramoleculară. **WO 2016138202 A1** menționează preponderent nanocompozitele grafenă dopată cu azot, preparate utilizând ca precursor GrO, nanocompozite ce au îmbunătățit în mod sinergetic activitatea electrocatalitică a ORR, iar caracterizările de structură au demonstrat că s-a format o rețea de interpenetrare între N și grafenă, care poate accelera în mod eficient reacția, transportul de ioni și electroni și, prin urmare, se îmbunătățește sinergetic activitatea catalitică a ORR [Liming Dai, **WO 2016138202 A1**, din 01 sept 2016, Magerușan Lidia, Socaci Crina Anca, Coroș Maria, Roșu Marcela Corina, Pogacean Florina, Pruneanu Stela Maria, “Procedeu de preparare și aplicare în detecția electrochimică a unui nou material pe bază de chitosan și grafene dopate cu atomi de azot”, *RO-BOPI 10/2016*, din 20.10.2016, pp:19, Socaci Crina Anca, Pruneanu Stela Maria, Pogaceanu Florina, Roșu Marcela Corina, Magureșan Lidia, “Procedeu de preparare electrochimică a unui nou material compozit pe bază de grafene și porfirină, și aplicația acestuia”, *RO-BOPI 10/2017*, din 30.10.2017, pp:21 și Pruneanu Stela Maria, Biriș Alexandru Radu, Lazăr Diana Mihaela, Pogacean Florina, “Grafene multi-strat și procedeu de obținere a acestora”, *RO-BOPI 5/2015*, din 29.05.2015, p:31].

Principalele dezavantaje ale catalizatorilor menționați sunt metodele de preparare cu multiple activități de operare, precum și echipamentele sofisticate, care fac ca procedeele să fie puțin atractive pentru a fi transpuse la scară mai mare de producție. Alte dezavantaje sunt condițiile de reacție ce implică temperaturi înalte pentru descompunerea termică, vid înaintat ori condiții supercritice.

Calcululele utilizând teoria densității funcționale (DFT) au arătat că activitatea electrocatalitică a grafenei dopate cu heteroatom este puternic dependentă de densitatea electronică de spin, și de distribuția densității sarcinii electrice pe atomi. Siturile catalitic active din grafena dopată sunt de obicei atomii de carbon cu densitate mare de spin. Grafena dopată cu N, P sau B introduce electroni nepereche, și determină o densitate locală de spin mare, rezultând o performanță electrocatalitică ORR ridicată. Halogenii sunt alte elemente importante care oferă proprietăți noi pentru dispozitive și tehnologii alternative de energie, care se

RO 132950 B1

1 datorează efectului diferenței de electronegativități a atomilor de halogen ($\chi = 2,66-3,98$) și
atomilor de C ($\chi = 2,55$). Aceștia au o capacitate diferită de pierdere de electroni în
3 comparație cu O_2^- ($\chi = 3,44$).

Este important să menționăm faptul că halogenul iod poate forma legături parțial
5 ionizate pentru a favoriza transferul de sarcină, din cauza dimensiunii sale atomice mari (cea
mai mare din grupul halogenilor). În plus, este cunoscut faptul că marginile grafenei halo-
7 genate prezintă suficiente posibilități pentru a atrage O_2 și pentru a slăbi legătura O-O din
oxigenul adsorbit, facilitând astfel o conversie eficientă în apă după reducere și protonare.
9 În acest context a fost realizată prezenta invenție.

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unui compozit pe bază de
11 grafene dopate cu iod, și utilizarea acestora în pilele de combustibil cu membrane polimerice
schimbătoare de protoni (PEM), pentru fabricarea electrodului catodic, unde are loc reacția
13 de reducere a oxigenului (ORR). Procedeu de sinteză, conform prezentei invenții, include
o metodologie de lucru în 4 etape (prezentată schematic în fig. 2): pre-oxidare (1), oxidare
15 (2), exfoliere (3) și reducere (4).

Conform prezentei invenții, procedeu de obținere a grafenelor dopate cu iod este
17 simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice de sinteză (se realizează într-o instalație simplă de
laborator - fig. 2), activitățile de operare, exploatare și control sunt ușor de executat pe
19 parcursul etapelor întregului proces, procedeu este economic, iar reactivii și materialele folo-
site sunt ușor accesibile și ieftine, comparativ cu metodele actuale de preparare a grafenelor
21 dopate cu heteroatomi.

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în aceea că, pornind de
23 la un material foarte ieftin - grafit, printr-un procedeu special conceput de sinteză chimică,
se obțin grafene dopate cu iod cu proprietăți fizico-chimice, morfologice și structurale care
25 să faciliteze reacția ORR în pilele de combustibil tip PEM.

Materialul grafenă dopată cu iod, conform invenției, utilizat ca material de electrod
27 pentru pilele de combustibil cu membrana schimbătoare de ioni PEMFC, constă în aceea că
se obține pornind de la grafit printr-un procedeu în 4 etape, astfel:

29 1. Într-un balon termostatat și prevăzut cu agitare mecanică și refrigerent de reflux,
se introduc, la temperatura camerei, 52 ml H_2SO_4 98%, 6 g $K_2S_2O_8$ și 6 g P_2O_5 , se agită
31 30 min, se introduc 7,4 g grafit pulbere, se aduce masa de reacție la $80^\circ C$, se agită circa 4 h
și se răcește lent sub agitare la temperatura camerei. Produsul de reacție de culoare albastru
33 închis este dispersat sub agitare în apă, este separat prin decantare, urmată de filtrare și
spălare pe filtru cu apă distilată. Produsul se usucă până la masa constantă la $70^\circ C$, și se
35 mărunțește fin. Se obține grafit preoxidat pulbere.

37 2. Într-un balon termostatat în baie de gheață, și prevăzut cu agitare mecanică,
sistem de monitorizare a temperaturii și refrigerent de reflux, se introduc la temperatura
camerei și 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
39 puternic exoterm) și 8,5 g grafit preoxidat, se agită 0,5 h și apoi se adaugă în porții mici 45 g
 $KMnO_4$, la temperatura sub $10^\circ C$. La 1 h după ce s-a terminat dozarea $KMnO_4$ se începe
41 încălzirea și perfectarea sub agitare la $50^\circ C$. Apoi se răcește la temperatura camerei, după
care se transferă într-un pahar Berzelius, prevăzut cu agitator mecanic și răcit la exterior cu
43 gheață, care conține 750 ml apă rece. Se adaugă apoi 45 ml H_2O_2 30% g. Culoarea masei
de reacție se modifică de la brun-mov la galben-ocru intens. Masa de reacție este separată
45 prin ultracentrifugare (1 h la 15000 rpm). Solidul obținut este redispersat la temperatura
camerei în 700 ml HCl 10%, și este separat prin ultracentrifugare și spălat. Produsul separat
47 este transferat într-un pahar Berzelius prevăzut cu agitator mecanic teflonat, și este diluat
cu apă distilată. Se obține suspensia de oxid de grafit.

RO 132950 B1

3. Suspensia de oxid de grafit obținută în etapa 2 este omogenizată prin agitare 1 h/13500 rpm cu un agitator IKA Ultraturax T 25, și ultrasonată 4 h la 110 W/40 kHz și maximum 40°C, într-o baie de ultrasunete ELMA model T 490DH. Se obține o suspensie de oxid de grafenă cu o concentrație de aproximativ 3 g/l. 1
3
4. Pentru reducerea oxidului de grafenă la grafenă, și doparea cu iod a acesteia, într-un balon termostatat și prevăzut cu agitare mecanică, termometru, refrigerent de reflux și pâlnie de dozare se introduce suspensia de oxid de grafenă la 80...85°C, și se dozează 205 g acid iodhidric HI 55%, și se perfectează 24 h la această temperatură. Masa de reacție se răcește și se separă prin ultracentrifugare, aceasta fiind singura metodă de separare aplicabilă. Solidul separat este spălat până când testul pentru SO_4^{2-} este negativ. Solidul separat este adus la masa constantă la 60°C, în curent de azot, într-un exicator de vid. După mojarare se obține un solid pulverulent de culoare neagră. Iodul elementar se separă prin extracție repetată cu acetona. Pentru aceasta 2,5 g produs solid se introduce într-un cartuș de hârtie, și se extrage într-un extractor Soxhlet cu acetonă, până când extractul devine incolor. După uscare la 50°C până la masa constantă (pierderea de masă este de circa 20%), se obține grafena dopată cu iod. 5
7
9
11
13
15
- În documentarea efectuată până la depunerea cererii de brevet nu a fost identificat niciun alt brevet referitor la prepararea de materiale nanocompozite de grafene dopate cu iod. 17
19
- Măsurătorile de rezistență electrică a grafenei dopată cu iod - pulbere s-au efectuat cu echipamentul PXIe-4081 (7 1/2 - Digit) - National Instruments, utilizând tehnica în 4 puncte, prin metoda Van der Paw. 100 mg pulbere de grafenă dopată cu iod au fost comprimate timp de 30 s într-o matriță tip disc de teflon (15 mm diametru) la presiunea de 1000 kgf. Determinările de rezistivitate electrică au arătat valori de 14...16 mΩ cm. Determinările efectuate pe grafena nedopată multistrat, precizate în **RO 130236 A2**, se situează în domeniul de valori 33...100 mΩ cm [**Stamatin Ioan, Ceaușu Cătălin, Bălan Adriana Elena, Iordache Ștefan Marian, Nichita Cornelia, "Grafene multi-strat și procedeu de obținere a acestora, RO-BOPI 5/2015, din 29.05.2015, p:31**]. 21
23
25
27
- Invenția se mai referă și la un procedeu de obținere a electrozilor catodici pentru reacția ORR din pilele de combustie tip PEM, folosind materialul nanocompozit obținut. 29
- Conform invenției, este prezentat în continuare un exemplu de aplicare a grafenei dopate cu iod, pentru evaluarea performanțelor electrochimice în pilele de combustibil tip PEM, folosind un electrod catodic modificat, ce integrează noul material nanocompozit. 31
33
- Măsurătorile electrice și performanțele electrochimice au fost determinate cu ajutorul unei stații de testare home-made, alcătuită din: potențiostat (PARSTAT 2273), pila de combustibil cu suprafața activă a electrozilor de 5 cm² (Electrochem, SUA), sarcina electronică DS (AMETEK Sorensen SLH 60 V/120 A 600 W), umidificator (Arbin DPHS 10, SUA). Reactanții (H₂ și aerul) au fost utilizați drept combustibil și oxidant. S-au folosit următoarele condiții de funcționare: debit hidrogen: 100 ml min⁻¹, debit aer: 300 ml min⁻¹, temperatura cuprinsă în intervalul 60...80°C, 1 bar presiune. Debitele de gaze ale reactanților au fost ajustate folosind regulatoare de debit tip (Alicat Scientific, USA). S-a folosit o încărcare a electrozilor de 0,2 mg_{Pt} cm⁻¹. 35
37
39
41
- Evaluarea performanțelor PEMFC presupune includerea electrozilor confecționați după protocolul descris mai jos, și determinarea caracteristicilor electrochimice. 43
- În continuare este descris protocolul de obținere a electrozilor: 45
1. prepararea amestecului A de cerneală catalitică, în baie de ultrasunete, timp de 2 h. Amestecul conține: catalizator Pt/C, izopropanol, soluție Nafion ionomer 5% și apă; 47
 2. pulverizarea ultrasonică a cernelii catalitice A, folosind echipamentul SonoTek, SUA) pe fiecare parte a membranei Nafion pretratate; 49

RO 132950 B1

1 3. prepararea amestecului B de cerneală catalitică, în baie de ultrasunete, timp de
2 h. Amestecul conține: grafenă dopată cu iod, izopropanol, soluție teflon PTFE și apă;

3 4. pulverizarea ultrasonică a cernelii catalitice B folosind echipamentul SonoTek,
SUA) pe stratul de difuzie GDL (poziția 3 din fig. 1), corespunzător electrodului catodic;

5 5. realizarea ansamblului membrană-electrod (membrana Nafion, electrozii, straturile
de difuzie a gazelor) prin presare la 300 kgf, 125°C, timp de 2 min;

7 6. includerea ansamblului în pila comercială test, și integrarea acesteia în stația de
testare.

9 Etapetele (3) și (4) din protocolul de obținere a electrozilor descris aduc un avantaj în
ceea ce privește realizarea unui electrod catodic nanostructurat cu performanțe îmbunătățite.
11 Grafena dopată cu iod (stratul 7 din fig. 1) a fost depusă prin pulverizare ultrasonică pe
stratul GDL (3).

13 Testele de activitate electrochimică au fost realizate comparativ în lipsa/prezența gra-
fenei dopate cu iod în stratul catodic, și au demonstrat eficiența introducerii grafenei dopate
15 în stratul catodic, prin pulverizare ultrasonică pe GDL (7 din fig. 1), deoarece manifestă o
funcție dublă, și anume, aceea de strat microporos și de co-catalizator.

17 Integrarea materialului grafenă dopată cu iod în stratul catodic a condus la perfor-
manțe electrochimice superioare: (a) o creștere peste 15% în ceea ce privește densitatea
19 de putere; (b) pierderi ohmice mai mici înregistrate în curba de polarizare I-V; (c) îmbunătă-
țirea performanțelor în zona de transfer de masă. Aceste rezultate sunt atribuite formării unor
21 contacte electrice superioare, datorate prezenței grafenei, rolului catalitic al iodului din stratul
catodic, care facilitează un transport de masă mai eficient în stratul de catalizator, precum
23 și rolului de distanțier în stratul microporos. Aria activă electrochimic a electrodului catod
modificat a fost determinată ca fiind de 70...80 m² g⁻¹, ceea ce este de aproximativ 3 ori mai
25 mare decât cea a electrodului nemodificat la aceeași încărcare cu Pt (30...36 m² g⁻¹).

27 Avantajul pe care îl oferă grafena dopată cu iod este rezultatul sinergic al conduc-
tibilității sale electrice (datorat grafenei), dar și al activității catalitice datorate iodului pentru
reacția ORR din pilele de combustibil tip PEM.

RO 132950 B1

Revendicări

- | | |
|---|------------------|
| | 1 |
| 1. Procedeu de obținere a grafenelor dopate cu iod, caracterizat prin aceea că metodologia de lucru include 4 etape: (1) etapa de preoxidare, când se obține grafitul preoxidat pornind de la grafit, folosind ca agent oxidant H_2SO_4 ; (2) etapa de oxidare, când se obține o suspensie de oxid de grafit, folosind ca agent oxidanți H_2SO_4 , $KMnO_4$ H_2O_2 ; (3) etapa de exfoliere, când se obține o suspensie de oxid de grafenă prin ultrasonare; și (4) etapa de reducere, când se obține grafena dopată cu iod prin reducere necatalitică folosind acid iodhidric HI. | 3
5
7
9 |
| 2. Grafenă dopată cu iod, obținută conform procedurii definit în revendicarea 1, caracterizată prin aceea că prezintă o rezistivitate electrică de 14...16 mΩ cm. | 11 |

(51) Int.Cl.

H01M 4/133 (2010.01);

H01M 4/583 (2010.01)

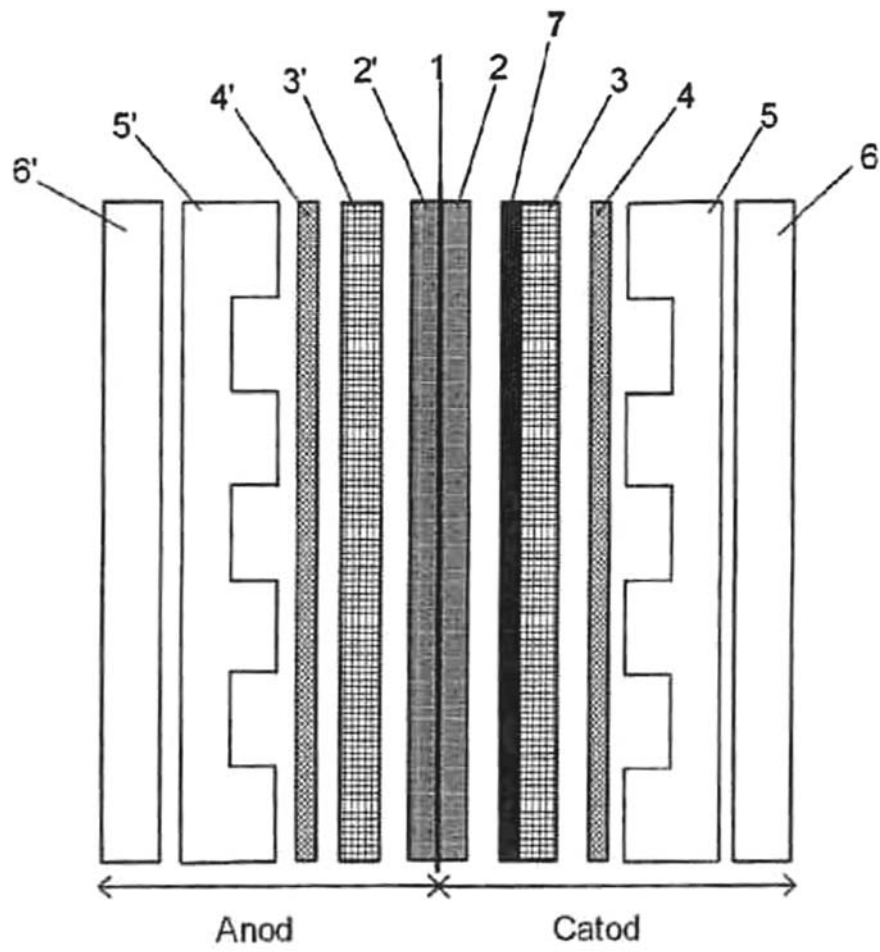


Fig. 1

(51) Int.Cl.

H01M 4/133 (2010.01);

H01M 4/583 (2010.01)

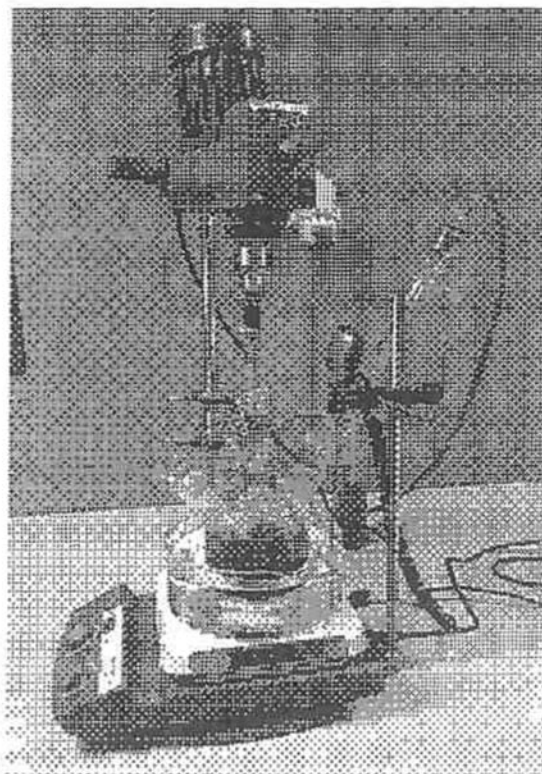


Fig. 2

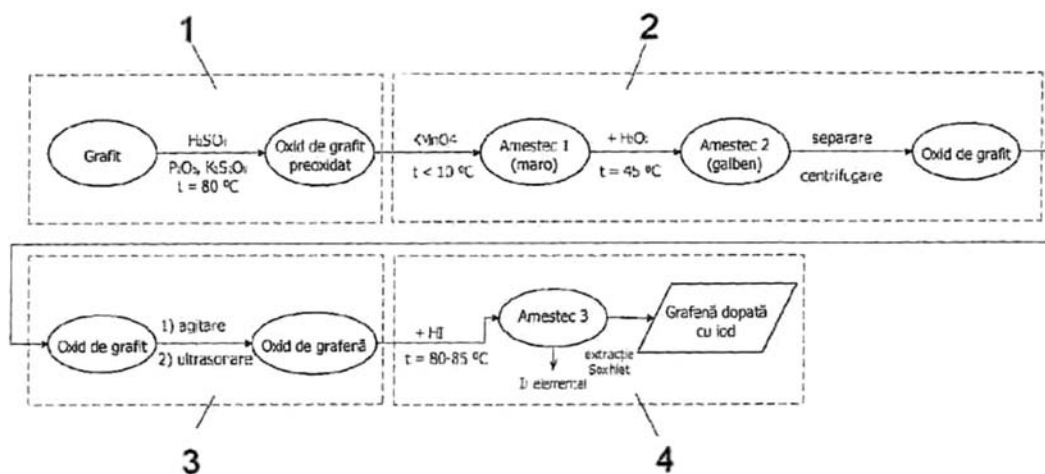


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 236/2019