



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01134**

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

(41) Data publicării cererii:
30/07/2019 BOPI nr. **7/2019**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE,
STR.UZINEI NR.4, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO

(72) Inventatori:

• MARINOU ADRIANA,
STR.TUDOR VLADIMIRESCU NR.93, SC.A,
ET.2, AP.5, BĂILE GOVORA, VL, RO;
• RACEANU MIRCEA, STR.MUZICII,
BL.RO3, ET.1, AP.8, RÂMNICU VÂLCEA,
VL, RO;

• CAPRIS CĂTĂLIN, STR.NICOLAE IORGA
NR.23, BL.ANL4, SC.A, AP.1,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• CARCADEA ELENA, CALEA LUI TRAIAN
NR.60, BL.S31, SC.A, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• ION SIMONA FILOFTEIA, STR.STRAJA
NR.12, BL.52, SC.A, ET.4, AP.25,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, BUCUREȘTI, B,
RO;
• VARLAM MIHAI, STR. V.OLĂNESCU
NR. 14, BL.C10, SC.B, ET.1, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI MATERIAL NANOCOMPOZIT PE BAZĂ DE GRAFENĂ CU NANOPARTICULE METALICE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui nanocompozit pe bază de grafenă și nanoparticule metalice utilizat pentru modificarea electrodului de reducere a oxigenului (ORR) în pilele de combustibil tip PEM (PEMFC). Procedeul conform inventiei constă în sinteza în 3 etape: în prima etapă are loc procesul de intercalare a grupărilor oxigenate în straturile grafitului, în prezență de acid sulfuric, permanganat de potasiu și apă oxigenată; în a doua etapă are loc exfolierea prin

ultrasonare a oxidului de grafit la oxid de grafenă, urmată de funcționalizarea cu clorură de polidimetil-dialil amoniu; în a treia etapă are loc co-reducerea *in situ* a oxidului de grafenă și a acidului cloroauric, rezultând un compozit de grafenă decorată cu Au, utilizat ca electrocatalizator ORR în PEMFC.

Revendicări: 3

Figuri: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Procedeu de obtinere a unui material nanocompozit pe baza de grafena cu nanoparticule metalice

Descrierea inventiei

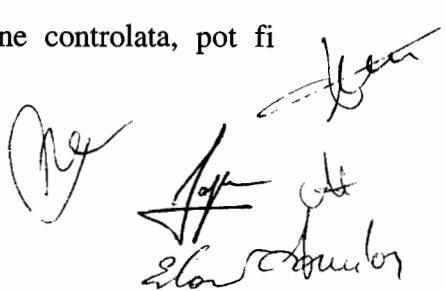
Inventia se refera la un procedeu de obtinere a unui composit pe baza de grafene si nanoparticule metalice de aur, utilizat pentru modificarea electrodului de reducere a oxigenului in pilele de combustibil tip PEM (proton exchange membrane fuel cells PEMFCs).

Cu toate ca grafena este inca un membru relativ nou in familia materialelor carbonice, proprietatile sale cum ar fi suprafata specifica mare, conductivitatea electrica ridicata, proprietatile mecanice excelente, precum si stabilitatea chimica ridicata, o fac un suport electrocatalitic ideal pentru PEMFC.

Electrocatalizatorii pe suport grafenic au aplicatii promitatoare in pilele de combustibil si prezinta performante catalitice excelente pentru oxidarea combustibilului sau reducerea oxigenului. Cu toate acestea, exista inca un drum lung pentru a implementa aplicatiile lor in dispozitive electrochimice comerciale. Mai multe eforturi trebuie sa fie dedicate sintezei scalabile si reproductibile, cu accent pe controlul compozitiei si morfologiei, precum si pe investigatii asupra proprietatilor si mecanismului catalitic. In general, nanoelectrocatalizatorii pe baza de grafena pot fi clasificati in urmatoarele tipuri, in functie de componetie: (1) electrocatalizatori metale nobile suportati pe grafena, incluzand metalele Pt, Pd, Au si aliaje; (2) electrocatalizatori nemetalici; (3) electrocatalizatori fara Pt suportati pe grafena, incluzand metalele de tranzitie si oxizi acestora, nanomateriale sulfide si complecsi metalici. Desi electrocatalizatorii pe baza de Pt sunt cei mai activi si populari catalizatori pentru PEMFC, comercializarea acestora este inca restrictionata de costul ridicat, durabilitatea scazuta dar si cinetica lenta a transferului de electroni la catodul pilei, unde are loc reactia de reducere a oxigenului (ORR). Actual, supratensiunile mari de la ORR pe majoritatea electrocatalizatorilor catodici apar, in principal, din cauza cineticii lente de transfer de electroni datorate adsorbtiei puternice a oxigenului pe catalizatori, prin urmare, slabirea energiei de adsorbtie poate imbunatati eficienta ORR.

Este cunoscut faptul ca activitatea catalitica a nanocristalelor metalice este strans legata de structura, dimensiunea, componetia si fateta de cristal expusa, etc. Desi cristalitele metalice nesuportate cu o dimensiune si forma bine controlata, pot fi





sintetizate cu usurinta prin diferite strategii de sinteza chimica si fizica, multe dintre cristalele de metal pe suport de grafena sunt de forma sferica, fiind obtinute doar cateva tipuri de nanocristale grafenice cu forma controlata. Prin urmare, pentru a imbunatati performanta catalitica, modul de sinteza si de control al morfologiei nanocatalizatorilor suportati pe grafena, ramane probleme critice in domeniu. Mai mult decat atat, durabilitatea catalizatorilor pe baza de grafena este de o importanta cruciala pentru aplicarea practica a acestora in pilele de combustibil reale. Prin urmare, modul de imbunatatire a stabilitatii electrochimice a catalizatorilor pe baza de grafena, este o alta problema critica.

Defectele si grupurile funktionale prezente pe suprafata grafenei diminueaza limitarile descrise mai sus intrucat pot imobiliza nanocatalizatorii, avand ca rezultat o stabilitate imbunatatita a catalizatorilor hibrizi pe baza de grafena. Grafena cu defecte de structura, de exemplu oxidul de grafena poate furniza situri pentru ancorarea si fixarea nanoparticulei adsorbite, prin formarea interactiei puternice substrat-metal. Aceasta interacciune nu imbunatateste doar stabilitatea, dar poate ajusta si banda d a nanoparticulelor depuse, rezultand un efect puternic asupra adsorbtiei oxigenului.

Mediul acid specific operarii in PEMFC necesita alternative limitate pentru materialele care pot fi utilizate ca si electrocatalizatori ORR. Sunt recomandate doar trei elemente cu potential de dizolvare mai mare decat potentialul de functionare al pilei combustibil de ~ 0,8 - 1,0 V (fata de electrodul standard de hidrogen SHE) si anume: Ir, Pt si Au, avand U_{dis} de 1,16, 1,18 si 1,5 V (SHE) [1]. In aplicatia reala a FC, problema este mai complexa, de exemplu, in medii acide severe (pH = 0), potentialul de dizolvare al Pt permite un potential de electrod de 0,65 V, care este mult mai mic decat potentialul de functionare eficienta a pilei de combustibil. Au este cea mai buna optiune datorita stabilitatii sale electrochimice in conditii de reactie acide specifice FC, fiind de departe cel mai stabil metal impotriva dizolvării. Recent s-au facut cateva incercari in legatura cu incorporarea atomilor de Au in grafena [1-5]. De asemenea, s-a aratat ca Au este puternic legat de di-vacante (DV) si barierele sale de difuzie sunt mari (~ 4 eV), ceea ce asigura stabilitatea sistemului catalitic. In plus, atomii Au dopanti sunt incorporati intr-unul dintre cele mai stabile locuri din punct de vedere termodinamic, create in grafena: 5-8-5 DV, astfel incat grafena dopata cu aur poate fi considerata pe deplin un electrocatalizator foarte stabil si activ pentru ORR [6].




Elzard Andrei

Mai precis, nanoparticulele de aur au primit o atentie remarcabila ca electrocatalizatori datorita proprietatilor lor fizice si chimice, cum ar fi stabilitatea pe termen lung si conductivitatea superioara. Cu toate acestea, exista încă o provocare semnificativa în controlul uniformitatii decorarii nanoparticulelor metalice pe suprafata grafenei si în special a rezistentei legaturii dintre structura organica si anorganica.

Dintre metodele de preparare utilizate, modul cel mai convenabil de a prepara nanocatalizatori grafenici decorati cu Au se bazeaza pe reducerea solutiei de precursori metalici, în prezența grafenei. Prezența functionalitatilor oxigenului pe suprafata grafenei furnizeaza situri reactive pentru nucleatie iar nanoparticulele de Au nu se pot lega la suprafetele grafenice total reduse. S-au preparat nanoparticule de Au depuse pe suprafata grafenei folosind o metoda chimica în mediu apos [7]. Dezavantajul acestei metode il constituie faptul ca filmele de Au-grafena formate sunt supuse tratamentului de hidrazina (hidrura de azot – lichid inflamabil foarte toxic si instabil) pentru a elmina functiile de oxigenare, a reduce defectele si a restabili reteaua sp^2 .

De asemenea s-a preparat hidrogel de Au/grafena, prin autoasamblarea foitelor grafenice de Au în conditii hidrotermale cu oxid de grafena ca precursor grafenic, acid chloroauric ca precursor de Au si trietilentetramina ca reducer. Compozitul obtinut a fost utilizat cu succes intr-un alt domeniu de aplicatie si anume pentru reactia de reducere a nitrofenolilor si aminofenolilor [8]. De asemenea, toate compositoarele grafenice decorate cu Au prezентate in literatura de brevete [1-5] nu prezinta sau nu precizeaza domeniul de utilizare ori nu au fost testate in domeniul electrocatalizatori ORR pentru PEMFC.

In prezența polielectrolitului surfactant cu sarcina pozitiva, functionalizarea grafenelor a putut fi cu realizata mai simplu, aceasta fiind favorabila generarii de nanoparticule de Au uniform dispersate pe suprafata grafenica. S-au sintetizat grafene comotive cu Au, prin utilizarea poli-(Nvinil-2-pirolidona) ca stabilizator si reducer. Dezavantajul acestei metode in constituie prezența solventilor foarte toxici.

O alta metoda de a sintetiza comitivele grafena decorata cu nanoparticule de Au consta in simpla amestecare a oxidului de grafena (sau oxid de grafena redus) si a nanoparticulelor presintetizate de Au cu suprafata functionalizata de 2-mercaptopiridina. Dezavantajul acestei metode consta in dificultati in controlul uniformitatii decorarii nanoparticulelor metalice pe suprafata grafenei.



CM
Ad
Eugen Popescu

Dezavantajul pe care il prezinta nanoparticulele de Au produse prin metodele clasice de reducere chimica, prezinta de obicei o dispersie slaba pe grafena, iar nanocompozitul hidrofobic format are tendinta de a agrega prin interactiuni van der Waals. In acest context, utilizarea unui polielectrolit cu sarcina pozitiva pentru functionalizarea grafenei, a acidului cloroauric ca precursor de Au, urmata de co-reducerea cu un agent reducator (in acest caz, borohidrura de sodiu), inlatura dezavantajele si limiturile descrise mai sus.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in obtinerea unui material compozit pe baza de grafene decorate cu nanoparticule metalice de aur, care sa prezinte caracteristici fizico-chimice, morfologie si o structura care sa faciliteze reactia de reducere a oxigenului intr-o pila de combustibil tip PEM. Se obtine un material grafenic cu un sistem de pori controlabil, cu o buna dispersie a particulelor metalice (in acest caz, Au), dimensiuni de ordinul nm in matricea grafenica, conductiv electric, cu buna stabilitate electrochimica.

Nanocompozitele Au/grafena s-au sintetizat utilizand o cale simpla care implica oxidarea chimica, exfolierea oxidului de grafena, precum si functionalizarea cu un polimer compatibil, conform schemei prezentata in Fig. 1. Clorura de polidialildimetilamoniu (PDDA) a fost utilizata ca polielectrolit cationic, deoarece prezinta capacitatea de adsorbție pe suprafata de grafena prin intermediul legaturilor π - π si interactiuniilor electrostatice, actionând ca stabilizator in sinteza de Au/grafena. Absorbția fizica a PDDA, polielectrolit încarcat pozitiv ce are capacitatea de a retrage electroni de pe stratul grafenic, genereaza o încarcare pozitiva asupra atomilor de carbon din toata structura grafenei prin transfer de sarcina intermoleculara. Un factor cheie care garanteaza fezabilitatea acestui sistem este faptul ca grafena functionalizata rezultata are o activitate electrocatalitica îmbunatatita fata de ORR. In plus, straturile de grafena incarcate ionic pot fi usor functionalizate de polimerul PDDA încarcat pozitiv prin interactiune electrostatica, ceea ce creste stabilitatea grafenei în solutie. Pe de alta parte, ionii de $AuCl_4^-$ pot fi atrasi de suprafata încarcata pozitiv a grafenei functionalizate cu PDDA si apoi pot fi redusi in-situ la adaugarea de agenti reducatori, la *particule de Au confinante in porii grafenei*. Folosind aceasta strategie, este efectuata o depunere controlabila a nanoparticulelor Au pe grafena. Incarcarea cu Au poate fi ajustata prin optimizarea raportului dintre PDDA si precursorul de aur.



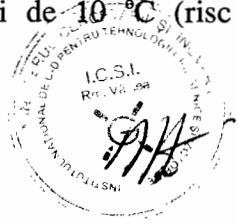
Conform inventiei, procedeul de preparare a grafenelor decorate cu nanoparticule metalice de Au este o cale de sinteza cu costuri reduse, ce se bazeaza pe co-reducerea in-situ a precursorului grafenic si precursorului de Au (acid cloroauric) in prezenta PDDA.

Se prezinta in continuare un exemplu de realizare a inventiei, ilustrata in Fig.1. Pentru obtinerea materialului nanocompozit pe baza de grafene decorate cu nanoparticule metalice de aur prin procedeul conform inventiei, se folosesc urmatoarele materii prime: grafit pulbere tip PMM7 (KOH-I-NOR); HAuCl₄·3H₂O, ≥49.0% (Alfa Aesar), PDDA 20 %, masa moleculara medie 200 000–350 000 Da (Alfa Aesar), P₂O₅, 98%-p.a., H₂O₂ 30%, HCl 30% p.a., Na₂CO₃, 99.5% anhidru, KMnO₄ 99.0% min (Sigma Aldrich), H₂SO₄, min 99.8% p.a., NaBH₄ min. 98 wt% (Alfa Aesar). Pentru prepararea grafenelor decorate cu nanoparticule de Au conform inventiei, materiile prime se dozeaza si se prelucreaza astfel:

Etapa I: Preoxidare/Intercalare/Oxidare

Instalatia de preoxidare este compusa din balon de sinteza cu fund rotund si 4 gaturi, prevazut cu agitare mecanica, termometru, refrigerent de reflux inchis cu vas de uscare cu silicagel. In balonul de sinteza se introduc 70 ml H₂SO₄, 8g K₂S₂O₈, 8g P₂O₅ la temperatura camerei si se agita amestecul timp de 10 min dupa care se introduc 10 g grafit solid si se continua agitarea. Amestecul de reactie se incalzeste la 80°C si se mentine sub agitare, timp de 3 ore. Masa de reactie racita la temperatura camerei este dispersata sub agitare mecanica (500 rpm), in 1 L apa distilata, apoi se decanteaza. Se separa supernatantul, iar produsul preoxidat separat sub forma unui gel se disperseaza in apa distilata si se repeta operatia de decantare de cateva ori. Dupa ultima decantare, pH-ul supernatantului a fost de 5.2. Gelul obtinut dupa ultima decantare e supus uscarii propriu prin liofilizare cu ajutorul echipamentului VaCo-II Zibus, pentru a evita compactizarea straturilor grafitice functionalizate cu grupari oxigenate intercalate.

Solidul obtinut este introdus in instalatia de oxidare, compusa din balon de sinteza cu 4 gaturi, cu fund rotund, prevazut cu agitare mecanica, refrigerent cu reflux racit cu aer prevazut cu trapa de uscare cu silicagel, asezat in baie de gheata. In balonul de sinteza se introduc 150 ml H₂SO₄ racit sub agitare pe baie de gheata, apoi 20 g P₂O₅, si grafit preoxidat. Dupa 1 ora de agitare pe baie de gheata se introduc 25 g KMnO₄, evitand depasirea temperaturii de 10°C (risc de explozie). Timpul de



reactie este o ora. Balonul de reactie se transfera pe baia de incalzire si amestecul de reactie se aduce lent la 45 °C si se mentine timp de 24 ore sub agitare. Amestecul de reactie racit se disperseaza sub agitare mecanica in apa distilata, apoi peste amestecul rezultat se dozeaza 30 ml apa oxigenata. Masa de reactie este separata prin decantare urmata de centrifugare timp de 15 minute la 15000 rpm. Solidul obtinut este redispersat prin agitare mecanica (450 rpm) la temperatura camerei in 200 ml solutie HCl. 500 rpm. Masa solidă se separa din nou prin centrifugare 15 minute la 16000 rpm. Oxidul de grafit obtinut este spalat si separat prin ultracentrifugare de cateva ori, apoi redispersat in apa distilata.

Etapa II – Exfoliere si functionalizare

Amestecul dispersat este ultrasonat timp de 1 h la 110W si 40 kHz si 25-30°C, in baia ultrasonica. Peste amestec se dozeaza, sub agitare continua, 40 ml solutie NaCl. In continuare se dozeaza clorura de polidimetil-dialil amoniu 20% (PDDA) solutie apoasa. Se omogenizeaza amestecul de reactie timp de 2 h, prin agitare mecanica in trepte de la 300 la 500 rpm, pentru a minimiza fenomenul de floculare. Se transvazeaza dispersia in flacoane Erlenmayer si se continua ultrasonarea in conditiile mentionate timp de inca 2 h. Se separa solidul prin ultracentrifugare la 16000 rpm. Produsul separat este spalat iar gelul separat este redispersat in apa distilata, apoi ultrasonat 15 minute. Peste dispersia obtinuta se adauga 2,3 g HAuCl₄·3H₂O sub forma de solutie (din cauza higroscopicitatii produsului solid). Datorita proprietatii de donor de electroni a foitelor de oxid de grafena obtinuta in aceasta etapa, ionii pozitivi de Au⁺³ sunt adsorbiti si ancorati pe suprafata acesteia. Grupurile functionale prezентate pe suprafata oxidului de grafena (cum ar fi -OH, -COOH, epoxizi) interactioneaza cu precursorii de metal si faciliteaza astfel, nucleatia si formarea de nanoparticule metalice. Amestecul de reactie se agita mecanic, la 400-450 rpm, timp de 24 ore la temperatura camerei.

Etapa III –Etapa de co-reducere

Pentru co-reducerea in-situ a oxidului de grafena si acidului cloroauric, intr-un balon cu fund rotund cu 4 gături termostatat in baie de glicerina prevazut cu agitare mecanica, termometru, refrigerent de reflux si palnie de dozare se introduce masa de reactie obtinuta in etapa precedenta. O solutie proaspata de NaBH₄ (40 gr in 250 ml apa distilata) se dozeaza lent la 80°C si 750 rpm. Se regleaza pH-ul solutiei la 10 cu Na₂CO₃ 5 % (reactie usor exoterma) si masa de reactie se perfecteaza 4 h la



Elisa Ambre

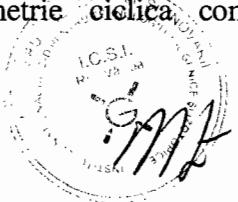
85°C. Produsul de reactie se raceste si se separa prin decantare si ultracentrifugare la 16000 rpm in repeatate randuri pana cand pH-ul supernatantului este sub 8. Solidul separat se spala pe filtru pana la liber de SO_4^{2-} si Cl^- . Se obtine o turta cu umiditate de 87 %, care se supune procesului de uscare prin liofilizare. Materialul obtinut contine 59.5 % C, 16.2 % Au, 12.6 % O, 0.1 % Cl, 12.1 % N, valori determinate prin analiza EDS.

Avantajele pe care le ofera grafena decorata cu Au preparata prin procedeul care face obiectul acestei inventii sunt: procedeu de obtinere econom si simplu, fara dificultati tehnologice privind operatiile de sinteza si exploatare a instalatiei; tehnologie necostisitoare; materii prime ieftine si usor de procurat; obtinerea unor dimensiuni de pori controlabila prin optimizarea raportului dintre PDDA/acid cloroauric; dispersie omogena a Au in structura grafenei; chimie complexa a suprafetei, cu multiple posibilitati de functionalizare datorita prezentei gruparilor oxigenate; suprafata specifica a oxidului de grafena redus si nedecorat cu particule metalice cuprinsa intre 350-790 m^2/g ; suprafata specifica a oxidului de grafena redus si decorat cu particule metalice de Au cuprinsa intre 80-450 m^2/g ; suprafata oxidului de grafena redus, obtinut conform inventiei, poseda situri de fixare particule metalice de Au, datorita morfologiei si centri activi catalitic datorita stabilitatii nanoparticulelor metalice prin efecte geometrice (confinare in pori) si chimice (ca urmare a interactiunilor electrostatice).

Materialul preparat a fost utilizat ca electrocatalizator ORR in PEMFC.

In documentarea efectuata pana la data depunerea cererii de brevet, nu a fost identificat nici un alt brevet referitor la prepararea unui composit pe baza de grafene decorate cu nanoparticule metalice de aur preparat prin tehnologia necostisitoare in 3 etape conform prezentei inventii si folosite in scopuri identice (catod PEMFC).

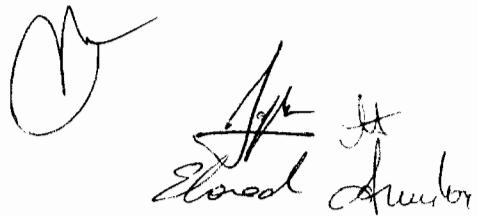
Pentru studierea comportamentului electrochimic al grafenelor decorate cu Au fata de reactia de reducere a oxigenului ORR, s-au preparat electrozi modificate chimic. Corpul electrozilor preparati este format dintr-un amestec de pudra de carbon si ulei de parafina in diferite proportii. Pasta obtinuta s-a utilizat pentru prepararea a 3 electrozi diferente dintre acestia constand in modificatorii introduси in vîrful fiecaruia: electrod pasta de carbune (CPE-Carbon Paste Electrode), electrod cu oxid de grafena (CPE-GO), electrod cu oxid de grafena redus si decorat particule Au (CPE-Au-GO) si au fost inregistrate curbele de voltametrie ciclica comparativ cu electrodul CPE.



M. J. G.
Elad Andrei

Electrozii modificati au fost testati folosind o solutie de $K_3[Fe(CN)_6]$ 1M, în apa distilata, utilizându-se ca electrolit indiferent KCl astfel încât concentratia acestuia sa fie de 5 M. Conform voltamogramelor din Fig 2. electrozii modificati chimic sunt sensibili fata de electrodul CPE. Electrozii modificati au prezentat activitate electrocatalitica fata de oxidarea anodica si reducerea catodica printr-o îmbunatatire marcata în raspunsul curent. In cazul electrodului modificat cu grafene decorate cu Au, curentul este de 3,94 ori mai mare decât cel obtinut la electrodul CPE nemodificat. De asemenea, potentialul de varf anodic si catodic este deplasat cu aproximativ -52 mV pentru oxid de grafena, si cu -100 mV pentru grafenele decorate cu Au, comparativ cu potentialul de la CPE. In plus, o crestere a varfurilor de curent si o scadere a separarii dintre potentialele de varf (ΔE_p) la 20 mV s^{-1} au fost observate pentru electrozii modificati în comparatie cu CPE, indicând faptul ca reactia de transfer de electroni este favorizata cinetic si termodinamic la suprafata modificata a electrodului.




Elorad Andrei

BIBLIOGRAFIE

[1] Synthesis and incorporation of graphene and/or metallized or metal oxide-modified graphene to improve organic solar cells and hydrogen fuel cells US 20170179393 A1

[2] Preparation method of gold nanoparticle modified by graphene quantum dots CN 103769583 A

[3] Method for preparing nano gold-graphene oxide nano composite material CN 101973518 B

[4] Gold nano-particles coated large film graphene and graphene flakes and methods for forming the same US 20150198886 A1

[5] Nano gold/graphene oxide composite material and preparation method thereof CN 102211207 A

[6] Sergey Stolbov, Marisol Alcántara Ortigoza, Gold-doped graphene: A highly stable and active electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, The Journal of Chemical Physics 142, 154703 (2015)

[7] Gil Goncalves, Paula A. A. P. Marques, Carlos M. Granadeiro, Helena I. S. Nogueira, M. K. Singh, J. Grácio, Surface Modification of Graphene Nanosheets with Gold Nanoparticles: The Role of Oxygen Moieties at Graphene Surface on Gold Nucleation and Growth, Chem. Mater., 2009, 21 (20), pp 4796–4802

[8] Jing Li, Chun-yan Liu, Yun Liu, Au/graphene hydrogel: synthesis, characterization and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol, Journal of Materials Chemistry, issue 17, 2012



Elvoral Sampaio

Revendicari:

1. Un procedeu de preparare a unui material nanocompozit de grafene decorate cu aur, **caracterizat prin aceea ca** se obtine printr-un protocol de sinteza in 3 etape: prima etapa implica procesul de intercalare a gruparilor oxigenate in planele grafitului, in prezenta H_2SO_4 , $KMnO_4$ si H_2O_2 ; a doua etapa include exfolierea prin ultrasonare a oxidului de grafit la oxid de grafena, urmata functionalizarea cu clorura de polidimetil-dialil amoniu; a treia etapa presupune co-reducerea in-situ a oxidului de grafena si a acidului cloroauric, cu formarea unui compozit de grafena decorata cu Au
2. Produsul nanocompozit grafena decorata cu aur, **caracterizata prin aceea ca**, prezinta o suprafata specifica S_{BET} cuprinsa intre 80-450 m^2/g .
3. Materialul nanocompozit obtinut conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, prin utilizarea lui ca electrocatalizator ORR se obtin: (a) un raspuns electrochimic in curent de 3,94 ori mai mare decât cel obtinut la electrodul nemodificat de carbon (CPE); (b) potentialul de varf catodic este deplasat cu aproximativ -100 mV pentru comparativ cu potentialul la CPE.



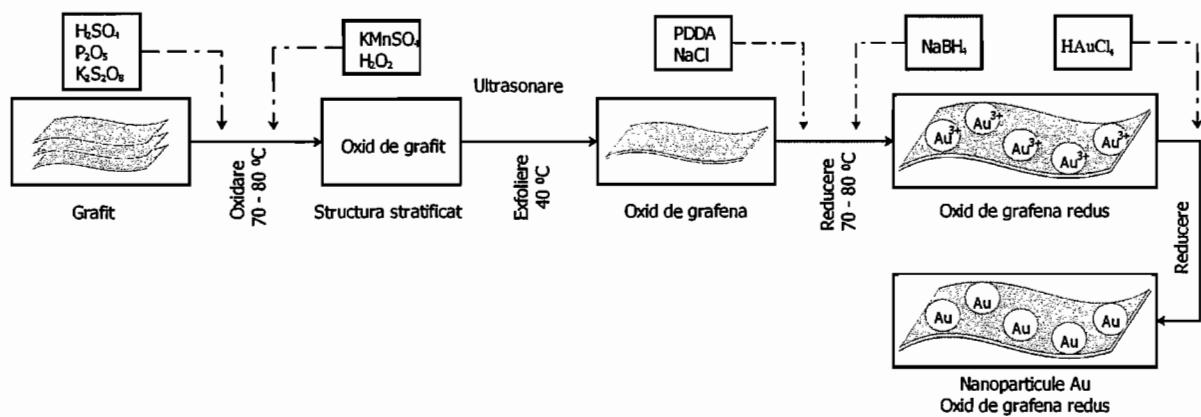


Figura 1. Procedeu de sinteza nanocomposit pe baza de grafena cu nanoparticule metalice de aur



[Handwritten signatures and initials follow]

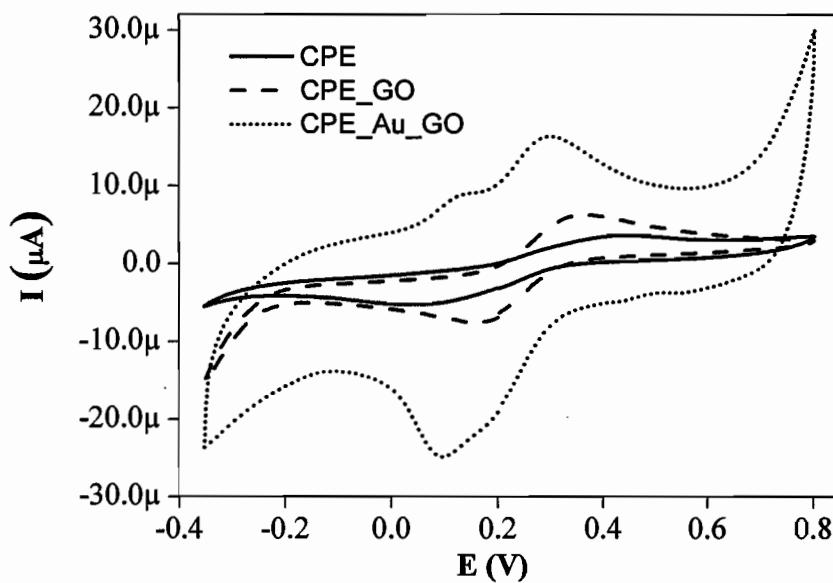


Figura 2. Curbe de voltametrie ciclica: electrod pasta de carbune (CPE-), electrod cu grafena (CPE-GO), electrod cu grafena decorata Au (CPE-Au-GO) la 20 mV s^{-1} si solutie de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1M



M
Ivan
Elvad Amador