



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00272

(22) Data de depozit: 09/05/2019

(41) Data publicării cererii:  
29/11/2019 BOPI nr. 11/2019

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI  
MOLECULARE, STR.DONAT NR.67-103,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:  
• VULCU ADRIANA-ELENA,  
STR.PRIMĂVERII NR.6, BL.S2, SC.V, ET.1,  
AP.138, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• GROȘAN ANA-CAMELIA, ALEEA PADIN  
NR.9-13, AP.5, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• PORAV ALIN SEBASTIAN,  
STR.BARAGANULUI NR.10, AP.2,  
TÂRGU-MUREȘ, MS, RO

*Această publicație include și modificările descrierii,  
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35  
alin. (20) din HG nr. 547/2008.*

(54) MATERIAL HIBRID PE BAZĂ DE GRAFENE DOPATE  
CU SULF ȘI CONȚINUT REDUS DE PLATINĂ, EFICIENT  
ÎN REACȚIA DE OXIDARE A METANOLULUI ÎN MEDIU  
ALCALIN

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material hibrid pe bază de oxid de grafenă redus dopat cu sulf și conținut redus de platină 2%, utilizat ca anod în pilele de combustie cu alimentare directă de metanol în mediu alcalin, și la un procedeu de obținere al acestuia. Materialul conform invenției este constituit din următoarele elemente exprimate în procente în greutate: 80,55% carbon, 1,26% hidrogen, 14,47% oxigen, 1,72% sulf și 2% platină, materialul prezentând reproductibilitate, stabilitate și activitate catalitică ridicată în reacția de oxidare a metanolului în mediu alcalin. Procedeu conform invenției are două etape:

1. obținerea oxidului de grafenă dopat cu sulf S - RGO cu dispersarea prin ultrasonare a 100 mg oxid de grafenă în 100 ml etilen glicol timp de 1 h, dispersarea prin ultrasonare a 160 mg sulfură de sodiu în suspensia oxid de grafenă/etilen glicol timp de 45 min, autoclavarea suspensiei obținute timp de 12 h la o temperatură de 180°C, urmată de prelucrarea produsului obținut prin filtrare, spălare și liofilizare;

2. produsul S - RGO obținut în prima etapă este decorat cu nanoparticule de platină cu dispersarea prin ultrasonare 50 mg de S - RGO în 32 ml etilen glicol timp de 1 h, ajustarea pH-ului la 10,5 cu NaOH 1M, dispersarea prin ultrasonare a 112 μl acid hexacloropla-

tinic 0,095 M în suspensia S - RGO/ etilen glicol timp de 10 min, autoclavarea suspensiei obținută timp de 8 h la o temperatură de 180°C și, în final, prelucrarea produsului obținut S - RGO - Pt prin filtrare, spălare și liofilizare.

Revendicări inițiale: 1  
Revendicări amendate: 2  
Figuri: 5

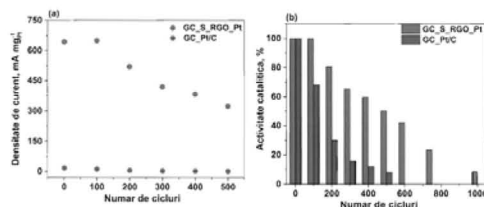
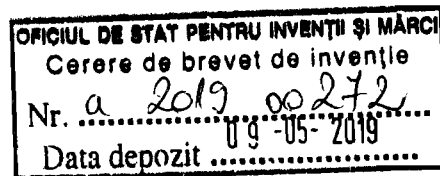


Fig. 5

*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 invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).*





## DESCRIEREA INVENȚIEI

### MATERIAL HIBRID PE BAZĂ DE GRAFENE DOPATE CU SULF ȘI CONȚINUT REDUS DE PLATINĂ, EFICIENT ÎN REACȚIA DE OXIDARE A METANOLULUI ÎN MEDIU ALCALIN

**Invenția se referă la** un material hibrid pe bază de oxid de grafenă redus dopat cu sulf și conținut redus de platină (2%), preparat cu scopul de a fi utilizat ca material de anod în pilele de combustie cu alimentare directă de metanol în mediu alcalin.

Pilele de combustie cu alimentare directă de metanol (DMFC) sunt cele mai promițătoare surse de energie pentru dispozitive electronice portabile și mijloace de transport datorită structurii lor simple, densității de putere mare, eficienței ridicate de conversie a energiei, temperaturilor de operare scăzute și cantității reduse de poluanți emiși. Reacțiile electrochimice care au loc în DMFC sunt oxidarea metanolului la anod, respectiv reducerea oxigenului la catod [1]. Reacția de oxidare a metanolului este o reacție critică în pilele de combustie cu alimentare directă de metanol, iar dezvoltarea de catalizatori eficienți prezintă o importanță deosebită pentru îmbunătățirea performanței pilelor de combustie [2-4]. Cele mai răspândite materiale anodice implicate în oxidarea metanolului sunt cele cu conținut ridicat de platină. Preocupările de reducere a conținutului de platină sau chiar înlocuire a acestui metal din compoziția catalizatorului sunt continue datorită prețului ridicat al acestor catalizatori, abundenței scăzute, otrăvirii ușoare determinate de speciile intermediare și stabilității/durabilității limitate în condițiile dure de funcționare a DMFC [5-7]. Eficiența și activitatea electrocatalitică a catalizatorilor pe bază de platină poate fi îmbunătățită semnificativ prin dispersia nanoparticulelor de platină pe un suport catalitic. Suporturile catalitice cele mai răspândite sunt cele pe bază de carbon: nanofibre de carbon, nanotuburi de carbon, carbon mezoporos, oxid de grafenă redus și grafene. Dintre acestea, oxidul de grafenă redus (RGO) este intens utilizat ca și suport pentru catalizatorii de platină, datorită proprietăților lui unice: suprafață activă mare, conductivitate ridicată și caracteristicilor mecanice și electronice îmbunătățite [2,3]. O modalitate de creștere a energiei de legare a platinei de grafene este doparea cu heteroatomi (sulf, azot). Astfel, se obține o distribuție mai redusă a dimensiunilor particulelor datorită efectului de ancorare al heteroatomilor, crește energia de legare a platinei de suportul grafenic, ceea ce permite scăderea conținutului de platină din materialul hibrid și îmbunătățirea activității electrocatalitice [8,9].

Din cunoștințele noastre nu a fost identificat, în țară și în străinătate, nici un brevet referitor la materiale hibride pe bază de oxid de grafenă redus dopat cu sulf și conținut redus de platină eficient în reacția de oxidare a metanolului în mediu alcalin. Există însă brevete referitoare la catalizatori dopați cu azot și conținut redus de platină (5%) [10], dopați cu oxid de cobalt și conținut redus de platină (5%) [11], catalizatori cu conținut ridicat de platină (10-40%) [12], catalizatori bimetalici (PtRu) cu conținut ridicat de platină (30-78%) [13] cu activitate catalitică în reacția de oxidare a metanolului în mediu acid, respectiv catalizatori dopați cu oxid de titan și conținut ridicat de platină (15-45%) [14], catalizatori trimetalici (NiPdPt) [15] cu activitate catalitică în reacția de oxidare a metanolului în mediu alcalin.

**Soluția cea mai apropiată** de invenția revendicată presupune utilizarea unui material hibrid trimetalic pe bază de oxid de grafenă redus. Acest material a fost obținut prin sinteza unui aliaj bimetalic (NiCu) pe un suport de oxid de grafenă redus, urmată de decorarea cu nanoparticule de platină (în concentrație mică 2%). Principalul dezavantaj pe care îl are acest material îl reprezintă faptul că folosește 3 metale pentru a fi eficient în reacția de oxidare a metanolului în mediu alcalin [3].

**Scopul invenției** este de a prepara un material hibrid pe bază de oxid de grafenă redus dopat cu sulf și conținut redus de platină care să prezinte stabilitate și activitate catalitică ridicată în reacția de oxidare a metanolului.

**Problema tehnică pe care o rezolvă invenția** este realizarea, în țară, a unui material nou de anod nou cu proprietăți superioare, la un preț de cost redus și cu eficiență catalitică ridicată în reacția de oxidare a metanolului în mediu alcalin.

Conform prezentei invenții metoda de obținere a materialului hibrid presupune o succesiune de două etape: în prima etapă se obține oxidul de grafenă redus dopat cu sulf (S-RGO), iar în cea de a doua etapă S-RGO este decorat cu nanoparticule de platină obținându-se S-RGO-Pt.

**În scopul realizării** materialului hibrid se dispersează prin ultrasonare 100 mg oxid de grafenă (GO) în 100 ml etilen glicol timp de o oră, apoi se adaugă 160 mg sulfură de sodiu și se mai ultrasonează 45 minute. Suspensia obținută se transvazează într-un vas de teflon și se autoclavează (într-o autoclavă de inox) 12 ore la 180 °C. După răcirea la temperatura ambiantă compozitul obținut se filtrează, se spală cu apă bidistilată și etanol, apoi se liofilizează. După liofilizare se obțin 58 mg **S-RGO**. Randamentul sintezei, raportat la oxidul de grafene, este 58 %. În continuare, 50 mg S-RGO se dispersează prin ultrasonare în 32 ml etilen glicol timp de o oră, apoi se ajustează pH-ul la 10.5 cu NaOH 1M, se adaugă 112 μl acid hexacloroplatic (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 0.095 M) și se mai ultrasonează 10 minute. Suspensia obținută se transvazează într-

un vas de teflon și se autoclavează (într-o autoclavă de inox) 8 ore la 180 °C. După răcirea la temperatura ambiantă compozitul obținut se filtrează, se spală cu apă bidistilată și etanol, apoi se liofilizează. După liofilizare se obțin 47 mg **S-RGO-Pt**. Randamentul sintezei, raportat la S-RGO, este 94 %. Oxidul de grafenă utilizat în sinteza S-RGO a fost obținut din grafit prin oxidarea acestuia la oxid de grafit și exfolierea ulterioară la oxid de grafenă. Această metodă a fost dezvoltată în cadrul INCDTIM [16] și este o adaptare a metodei clasice Hummer [17].

Materialul astfel obținut a fost caracterizat prin difracție de raze X (RX), microscopie electronică de transmisie (TEM), microscopie electronică de scanare (SEM) și spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (EDX), spectroscopie Raman, analiză elementală și spectroscopie de masă cuplată inductiv (ICP-MS).

Metodele de caracterizare alese au urmărit **confirmarea obținerii materialului hibrid**, evidențierea structurii morfologice, precum și determinarea caracteristicilor compozitului sintetizat.

Tabelul 1. Proprietățile materialului hibrid **S-RGO-Pt**

Difracție de raze X	Structura	2θ (°)	FWHM (°)	D (nm)	d (nm)	n
	S-RGO	24.2	3.59	2.31	0.367	~6
	PtNPs	40.1	2.29	4	-	-
Spectroscopie Raman	Banda caracteristică			Număr de undă (cm <sup>-1</sup> )		
	D			1354		
	G			1689		
	2D			2701		
Analiza elementală	Element / Procent	C	H	O	S	Pt
		80.55%	1.26%	14.47%	1.72%	2%
		-	-	-	-	2%
ICP-MS						
EDX		89%	-	5.9%	1.5%	3.6%

unde:  $\theta$  = unghiul de difracție; FWHM = lățime bandă la jumătatea înălțimii; D = dimensiunea cristalitelor; d = distanța dintre straturi; și n = numărul de straturi de grafene.

**Invenția prezintă următoarele avantaje:** (i) materialul obținut conform invenției a fost preparat utilizând o metodă simplă și eficientă din punct de vedere al costului; (ii) materialul hibrid are conținut redus de platină (2%), prezintă reproductibilitate, stabilitate și activitate catalitică ridicată.

**Se dă în continuare un exemplu** de aplicare a invenției în legătură și cu figurile 1, 2, 3, 4 și 5, care prezintă:

- ✓ **Figura 1**, difractograma de raze X pentru materialul S-RGO-Pt
- ✓ **Figura 2**, spectrul Raman pentru materialul S-RGO-Pt
- ✓ **Figura 3**, (a) imagine TEM pentru S-RGO-Pt, inserat - compoziția elementală obținută din EDX pe zona marcată cu chenar alb; (b) imagine SEM pentru S-RGO-Pt; (c) EDX mapping
- ✓ **Figura 4**, voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul GC\_S-RGO-Pt
- ✓ **Figura 5**, (a) variația densității de curent cu numărul de cicluri, (b) influența numărului de cicluri asupra activității catalitice pentru electrozii GC\_S-RGO-Pt, respectiv GC\_Pt/C

## EXEMPLU

Materialul hibrid pe bază de oxid de grafenă redus dopat cu sulf și conținut redus de platină (2%) a fost testat ca material de anod în reacția de oxidare a metanolului în mediu alcalin. În acest sens s-a testat activitatea catalitică a unui electrod modificat cu *oxid de grafenă redus dopat cu sulf și decorat cu nanoparticule de platină* (GC\_S-RGO-Pt). În experimentele realizate s-a utilizat un electrod de cărbune vitros cu suprafața de 0.07 cm<sup>2</sup>. Pentru prepararea electrodului modificat a fost utilizată tehnica „drop casting”. În acest sens se suspendă 1 mg nanomaterial în 2 ml DMF (0.5 mg/ml) și se ultrasoniază 3 minute (dispozitiv Sonics Vibra Cell, 500 Watts, 20 kHz, ampl. 30%). Din suspensia obținută se depun 20 μl pe electrodul de cărbune vitros, obținându-se electrodul GC\_S-RGO-Pt. Pentru comparație, în mod similar a fost preparat un electrod utilizând catalizatorul comercial Pt(10%)/C (GC\_Pt/C). Activitatea electrocatalitică a materialului față de oxidarea metanolului a fost evaluată utilizând voltametria ciclică. Voltamogramele ciclice au fost înregistrate prin baleierea potențialului în domeniul -1.0...+0.2 V vs Ag/AgCl, viteza de baleiaj 50 mV/s, în 1M CH<sub>3</sub>OH/ 1M NaOH. S-au înregistrat 500 cicluri pentru fiecare electrod, iar rezultatele sunt prezentate în figura 4. Activitatea catalitică a materialului hibrid (S-RGO-Pt) a fost comparată cu cea a unui catalizator comercial Pt(10%)/C. Pentru electrodul GC\_S-RGO-Pt s-a obținut o densitate de curent de 644 mA mg<sup>-1</sup>Pt, respectiv 17.3 mA mg<sup>-1</sup>Pt pentru electrodul GC\_Pt/C. În ceea ce privește stabilitatea, după 500 cicluri electrodul GC\_S-RGO-Pt mai reține 50.4% din activitate, în timp ce electrodul GC\_Pt/C doar 8.1%. Electrodul GC\_S-RGO-Pt a fost testat în continuare, iar după 1000 cicluri mai reține 8.4% din activitatea catalitică (figura 5).

Tabel 2. Rezultate electro-catalitice

<b>Electrod</b>	<b>Ciclul 1</b>	<b>Ciclul 100</b>	<b>Ciclul 200</b>	<b>Ciclul 300</b>	<b>Ciclul 400</b>	<b>Ciclul 500</b>	<b>Ciclul 750</b>	<b>Ciclul 1000</b>
	<b>Activitate catalitică (mA mg<sup>-1</sup>Pt)</b>							
<b>GC_S-RGO-Pt (2% Pt)</b>	644	644	520	420	383.5	325	151.5	54.5
<b>GC_Pt/C (10% Pt)</b>	17.3	11.8	5.19	2.73	2.08	1.4	-	-
	<b>Activitate catalitică (%)</b>							
<b>GC_S-RGO-Pt (2% Pt)</b>	100	100	80.7	65.2	59.5	50.4	23.5	8.4
<b>GC_Pt/C (10% Pt)</b>	100	68.2	30	15.8	12	8.1	-	-

## FIȘA BIBLIOGRAFICĂ

- [1] N.A. Karim, *J Kejuruteraan SI* 1 (2018) 9
- [2] G. Arteaga, L.M. Rivera-Gavidia, S.J. Martinez, R. Rizo, E. Pastor, G. Garcia, *Surfaces* 2 (2019) 2
- [3] A.B. Yousaf, S.A.M. Alsaydeh, F.S. Zavahir, P. Kasak, S.J. Zaidi, *MRS Communications* 1 (2018) 1
- [4] D.K. Perivoliotis, Y. Sato, K. Suenaga, N. Tagmatarchis, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 3869
- [5] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, G. Singh, K. S. Kim, *Nano Energy* 2 (2013) 553
- [6] S. Sun, G. Zhang, N. Gauquelin, N. Chen, J. Zhou, S. Yang, W. Chen, X. Meng, D. Geng, M. N. Banis, R. Li, S. Ye, D. Knights, G. A. Botton, T.-K. Sham, X. Sun, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1775
- [7] W. Huang, *Nat. Commun.* 6 (2015) 10035
- [8] P. Kanninen, N. D. Luong, Le H. Sinh, J. Flórez-Montaño, H Jiang, E. Pastor, J. Seppälä, T. Kallio, *Electrochimica Acta* 242 (2017)315-326
- [9] D. Higgins, M. A. Hogue, M. H. Seo, R. Wang, F. Hassan, J.-Y. Choi, M. Pritzker, A. Yu, J. Zhang, Z. Chen, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 4325
- [10] Low-platinum catalyst based on nitride nanoparticles and preparation method thereof, US20180185825A1  
(<https://patents.google.com/patent/US20180185825A1/en?q=US20180185825A1>)
- [11] High activity, high stability of the direct methanol fuel cell using ultra-low platinum loading amount of Pt-CoP/C catalyst was prepared anode electrocatalyst, CN104393312B  
(<https://patents.google.com/patent/CN104393312B/en?q=cn104393312>)
- [12] Platinum/graphene nano electro-catalyst and preparation method thereof, CN101745384A  
(<https://patents.google.com/patent/CN101745384A/en?q=cn101745384A>)
- [13] Method for preparing graphene-loaded platinum nano catalyst, CN101966453B  
(<https://patents.google.com/patent/CN101966453B/en?q=cn101966453b>)
- [14] The preparation method of direct methanol fuel cell anode electric light synergistic catalyst, CN105655604B  
(<https://patents.google.com/patent/CN105655604B/en?q=cn105655604>)
- [15] Platinum-based trimetal catalyst for methanol oxidation, electrode material, electrode, battery and preparation method, CN108011112A  
(<https://patents.google.com/patent/CN108011112A/en?q=cn108011112>)



- [16] F. Pogacean, C. Socaci, S.Pruneanu, A.R. Biris, M. Coros, L.Magerusan, G. Katona, R. Turcu, G. Borodi, Sens. Actuat. B: Chemical (2015) 213:474
- [17] W.S. Hummers, R.E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. (1958) 80:133915





**REVENDICĂRI**

1. Material hibrid pe bază de oxid de grafenă redus dopat cu sulf și decorat cu nanoparticule de platină **caracterizat prin aceea că** are conținut redus de platină (2%), prezintă reproductibilitate, stabilitate și activitate catalitică ridicată în reacția de oxidare a metanolului în mediu alcalin și a fost preparat utilizând o metodă simplă și eficientă din punct de vedere al costului.



DESENE

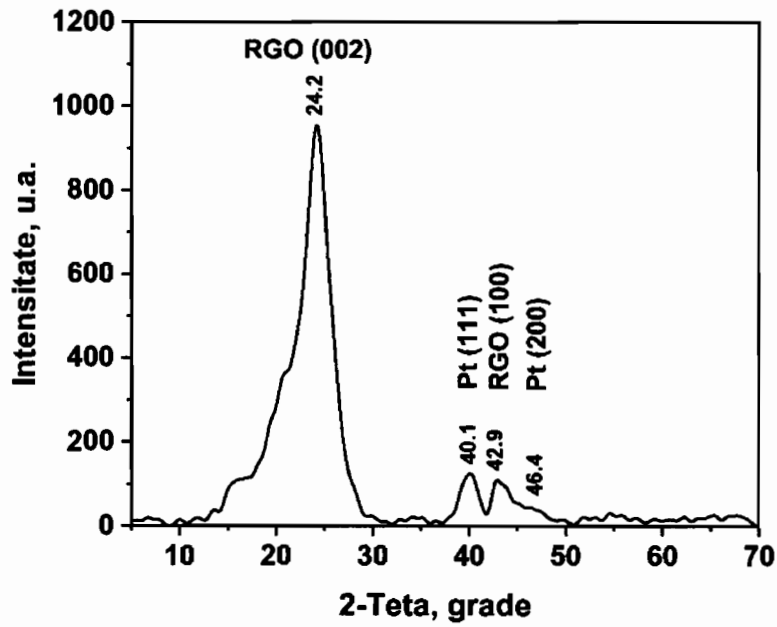


Figura 1.

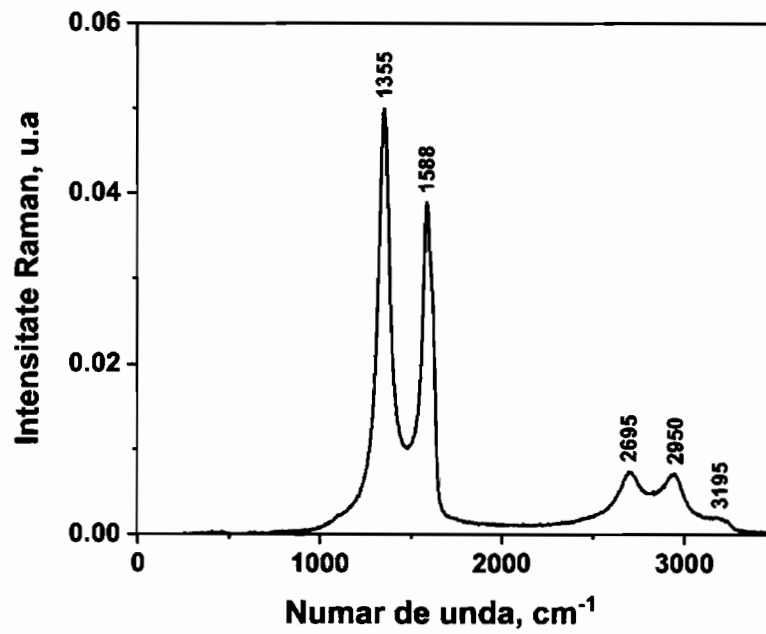


Figura 2.

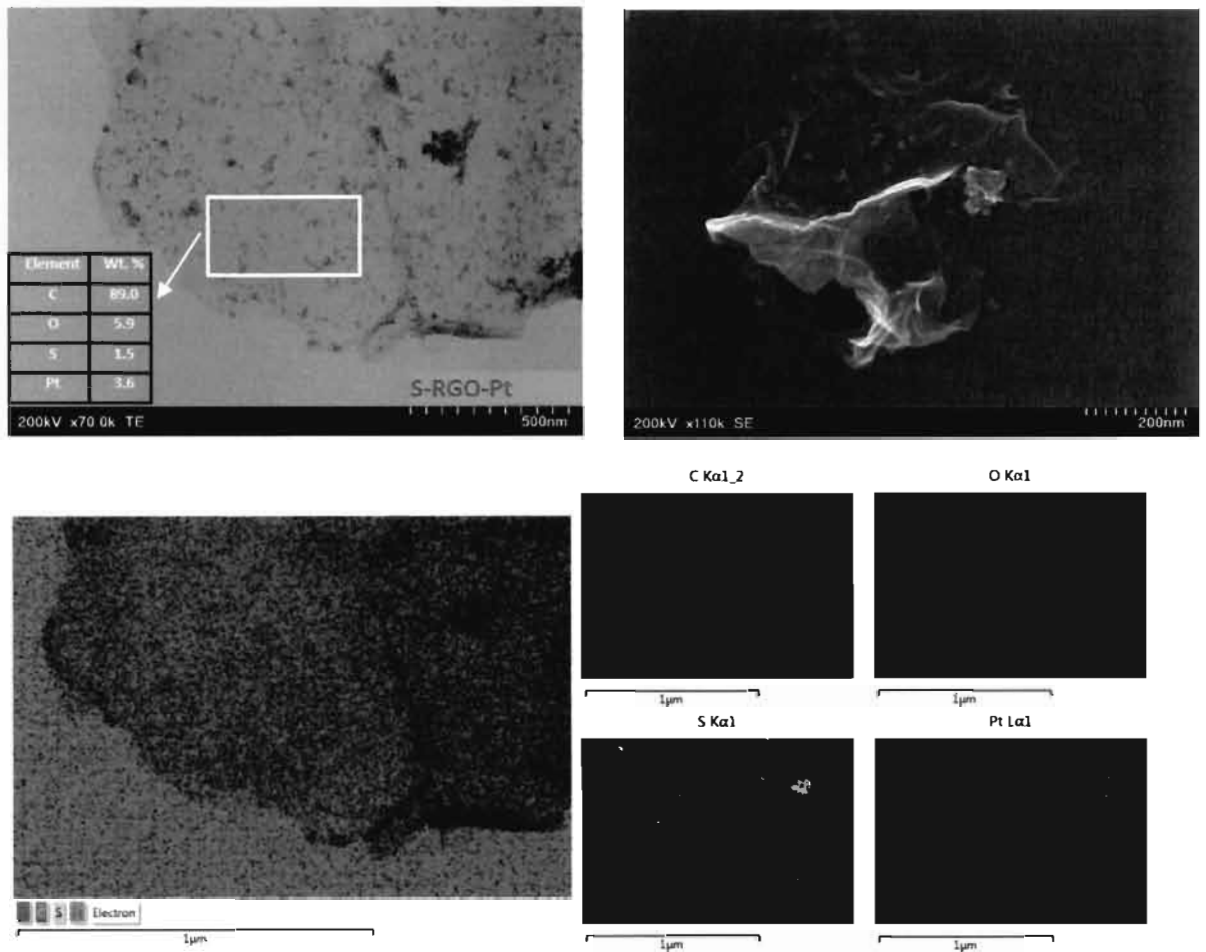


Figura 3.

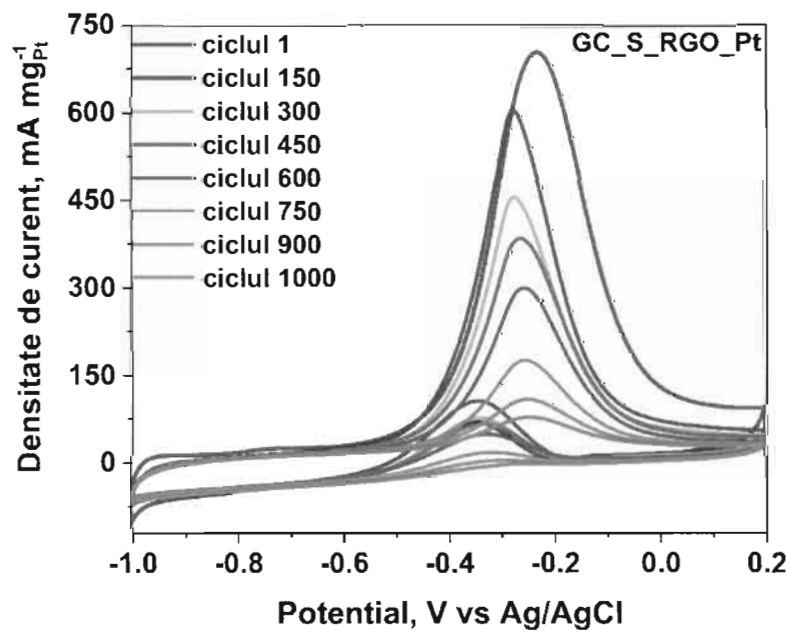


Figura 4.

5

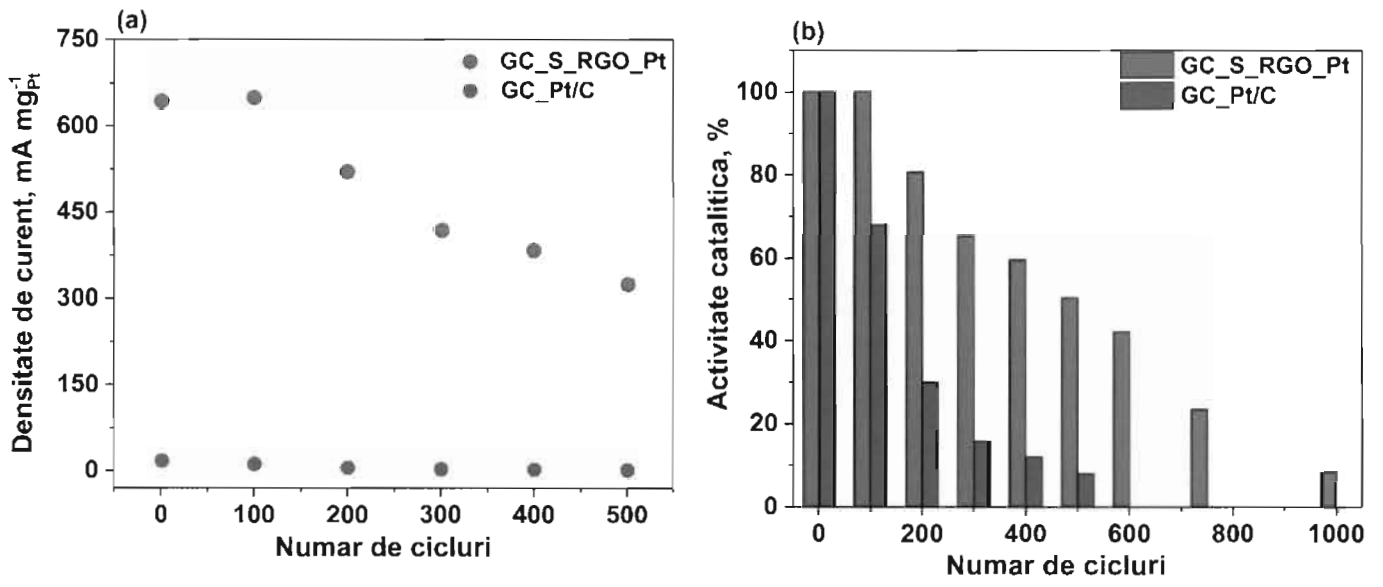


Figura 5.

**DESCRIEREA INVENȚIEI****MATERIAL HIBRID PE BAZĂ DE GRAFENE DOPATE CU SULF ȘI  
CONȚINUT REDUS DE PLATINĂ ȘI METODA DE OBTINERE A  
ACESTUIA**

**Invenția se referă la** un material hibrid pe bază de oxid de grafenă redus dopat cu sulf și conținut redus de platină (2%), preparat cu scopul de a fi utilizat ca material de anod în pilele de combustie cu alimentare directă de metanol în mediu alcalin și procedeul de obținere al acestuia.

Se cunoaște că pilele de combustie cu alimentare directă de metanol (DMFC) sunt cele mai promițătoare surse de energie pentru dispozitive electronice portabile și mijloace de transport datorită structurii lor simple, densității de putere mare, eficienței ridicate de conversie a energiei, temperaturilor de operare scăzute și cantității reduse de poluanți emiși. Reacțiile electrochimice care au loc în DMFC sunt oxidarea metanolului la anod, respectiv reducerea oxigenului la catod. Reacția de oxidare a metanolului este o reacție critică în pilele de combustie cu alimentare directă de metanol, iar dezvoltarea de catalizatori eficienți prezintă o importanță deosebită pentru îmbunătățirea performanței pilelor de combustie. Cele mai răspândite materiale anodice implicate în oxidarea metanolului sunt cele cu conținut ridicat de platină. Preocupările de reducere a conținutului de platină sau chiar înlocuire a acestui metal din compoziția catalizatorului sunt continue datorită prețului ridicat al acestor catalizatori, abundenței scăzute, otrăvirii ușoare determinate de speciile intermediare și stabilității/durabilității limitate în condițiile dure de funcționare a DMFC. Eficiența și activitatea electrocatalitică a catalizatorilor pe bază de platină poate fi îmbunătățită semnificativ prin dispersia nanoparticulelor de platină pe un suport catalitic. Suporturile catalitice cele mai răspândite sunt cele pe bază de carbon: nanofibre de carbon, nanotuburi de carbon, carbon mezoporos, oxid de grafenă redus și grafene. Dintre acestea, oxidul de grafenă redus (RGO) este intens utilizat ca și suport pentru catalizatorii de platină, datorită proprietăților lui unice: suprafață activă mare, conductivitate ridicată și caracteristicilor mecanice și electronice îmbunătățite. O modalitate de creștere a energiei de legare a platinei de grafene este doparea cu heteroatomi (sulf, azot). Astfel, se obține o distribuție mai redusă a dimensiunilor particulelor datorită efectului de ancorare al heteroatomilor, crește energia de legare a platinei de suportul grafenic, ceea ce permite scăderea conținutului de platină din materialul hibrid și îmbunătățirea activității electrocatalitice.



Se cunosc metode de sinteză a materialelor hibride pe bază de grafene dopate cu platină, dar nu au fost identificate brevete referitoare la sinteza materialelor hibride pe bază de oxid de grafenă redus dopat cu sulf și conținut redus de platină. Metoda cea mai apropiată de invenția revendicată presupune dispersarea oxidului de grafenă într-un solvent poliol, adăugarea de acetat de sodiu și acid hexacloroplatinic, urmată de tratamentul dispersiei obținute în câmp de microunde [CN101745384A]. Materialul obținut prin această metodă are o concentrație de platină de 10-40%. De asemenea, din cunoștințele noastre nu a fost identificat, în țară și în străinătate, nici un brevet referitor la materiale hibride pe bază de oxid de grafenă redus dopat cu sulf și conținut redus de platină eficient în reacția de oxidare a metanolului în mediu alcalin. Există însă brevete referitoare la catalizatori dopați cu azot și conținut redus de platină (5%) [US20180185825A1], dopați cu oxid de cobalt și conținut redus de platină (5%) [CN104393312B], catalizatori cu conținut ridicat de platină (10-40%) [CN101745384A], catalizatori bimetalici (PtRu) cu conținut ridicat de platină (30-78%) [CN101966453B] cu activitate catalitică în reacția de oxidare a metanolului în mediu acid, respectiv catalizatori dopați cu oxid de titan și conținut ridicat de platină (15-45%) [CN105655604B], catalizatori trimetalici (NiPdPt) [CN108011112A] cu activitate catalitică în reacția de oxidare a metanolului în mediu alcalin.

**Soluția cea mai apropiată** de invenția revendicată presupune utilizarea unui material hibrid trimetalic pe bază de oxid de grafenă redus. Acest material a fost obținut prin sinteza unui aliaj bimetalic (NiCu) pe un suport de oxid de grafenă redus, urmată de decorarea cu nanoparticule de platină (în concentrație mică 2%). Principalul dezavantaj pe care îl are acest material îl reprezintă faptul că folosește 3 metale pentru a fi eficient în reacția de oxidare a metanolului în mediu alcalin [doi: 10.1557/mrc.2018.140].

Procedeu de obținere, conform prezentei invenții, elimină dezavantajele menționate anterior prin aceea că materialul hibrid obținut este constituit din 80.55% carbon, 1.26% hidrogen, 14.47% oxigen, 1.72% sulf, 2% platină și prezintă eficiență ridicată în reacția de oxidare a metanolului în mediu alcalin.

**Invenția prezintă următoarele avantaje:** (i) procedeu de sinteză este simplu, reproductibil și eficient din punct de vedere al costului; (ii) materialul hibrid obținut are conținut redus de platină (2%), prezintă reproductibilitate, stabilitate și activitate catalitică ridicată.

**Scopul invenției** este de a prepara un material hibrid pe bază de oxid de grafenă redus dopat cu sulf și conținut redus de platină care să prezinte stabilitate și activitate catalitică ridicată în reacția de oxidare a metanolului, utilizând un procedeu de sinteză eficient.

**Problema tehnică pe care o rezolvă invenția** este realizarea, în țară, a unui material nou de anod nou cu proprietăți superioare, la un preț de cost redus și cu eficiență catalitică ridicată în reacția de oxidare a metanolului în mediu alcalin.

Conform prezentei invenții procedeul de obținere a materialului hibrid presupune o succesiune de două etape: în prima etapă se obține oxidul de grafenă redus dopat cu sulf (S-RGO), iar în cea de a doua etapă S-RGO este decorat cu nanoparticule de platină obținându-se S-RGO-Pt.

**În scopul realizării** materialului hibrid se dispersează prin ultrasonare 100 mg oxid de grafenă (GO) în 100 ml etilen glicol timp de o oră, apoi se adaugă 160 mg sulfură de sodiu și se mai ultrasonează 45 minute. Suspensia obținută se transvazează într-un vas de teflon și se autoclavează (într-o autoclavă de inox) 12 ore la 180 °C. După răcirea la temperatura ambiantă compozitul obținut se filtrează, se spală cu apă bidistilată și etanol, apoi se liofilizează. După liofilizare se obțin 58 mg **S-RGO**. Randamentul sintezei, raportat la oxidul de grafene, este 58 %. În continuare, 50 mg S-RGO se dispersează prin ultrasonare în 32 ml etilen glicol timp de o oră, apoi se ajustează pH-ul la 10.5 cu NaOH 1M, se adaugă 112 μl acid hexacloroplatinic ( $H_2PtCl_6$  0.095 M) și se mai ultrasonează 10 minute. Suspensia obținută se transvazează într-un vas de teflon și se autoclavează (într-o autoclavă de inox) 8 ore la 180 °C. După răcirea la temperatura ambiantă compozitul obținut se filtrează, se spală cu apă bidistilată și etanol, apoi se liofilizează. După liofilizare se obțin 47 mg **S-RGO-Pt**. Randamentul sintezei, raportat la S-RGO, este 94 %. Oxidul de grafenă utilizat în sinteza S-RGO a fost obținut din grafit prin oxidarea acestuia la oxid de grafit și exfolierea ulterioară la oxid de grafenă. Această metodă a fost dezvoltată în cadrul INCDTIM și este o adaptare a metodei clasice Hummer.

Materialul astfel obținut a fost caracterizat prin difracție de raze X (RX), microscopie electronică de transmisie (TEM), microscopie electronică de scanare (SEM) și spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (EDX), spectroscopie Raman, analiză elementală și spectroscopie de masă cuplată inductiv (ICP-MS).

Metodele de caracterizare alese au urmărit **confirmarea obținerii materialului hibrid**, evidențierea structurii morfologice, precum și determinarea caracteristicilor compozitului sintetizat.

Tabelul 1. Proprietățile materialului hibrid **S-RGO-Pt**

Difracție de raze X	Structura	2θ (°)	FWHM (°)	D (nm)	d (nm)	n
	S-RGO	24.2	3.59	2.31	0.367	~6
	PtNPs	40.1	2.29	4	-	-

Spectroscopie	Banda caracteristică		Număr de undă (cm <sup>-1</sup> )			
Raman	D		1354			
	G		1689			
	2D		2701			
Analiza elementală	Element / Procent	C	H	O	S	Pt
		80.55%	1.26%	14.47%	1.72%	2%
ICP-MS	Procent	-	-	-	-	2%
EDX		89%	-	5.9%	1.5%	3.6%

unde:  $\theta$  = unghiul de difracție; FWHM = lățime bandă la jumătatea înălțimii; D = dimensiunea cristalitelor; d = distanța dintre straturi; și n = numărul de straturi de grafene.

Se dă în continuare un exemplu de aplicare a invenției în legătură și cu figurile 1, 2, 3, 4 și 5, care prezintă:

- ✓ **Figura 1**, difractograma de raze X pentru materialul S-RGO-Pt
- ✓ **Figura 2**, spectrul Raman pentru materialul S-RGO-Pt
- ✓ **Figura 3, (a)** imagine TEM pentru S-RGO-Pt, inserat - compoziția elementală obținută din EDX pe zona marcată cu chenar alb; **(b)** imagine SEM pentru S-RGO-Pt; **(c)** EDX mapping
- ✓ **Figura 4**, voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul GC\_S-RGO-Pt
- ✓ **Figura 5, (a)** variația densității de curent cu numărul de cicluri, **(b)** influența numărului de cicluri asupra activității catalitice pentru electrozii GC\_S-RGO-Pt, respectiv GC\_Pt/C

## EXEMPLU

Materialul hibrid pe bază de oxid de grafenă redus dopat cu sulf și conținut redus de platină (2%) a fost testat ca material de anod în reacția de oxidare a metanolului în mediu alcalin. În acest sens s-a testat activitatea catalitică a unui electrod modificat cu *oxid de grafenă redus dopat cu sulf și decorat cu nanoparticule de platină (GC\_S-RGO-Pt)*. În experimentele realizate s-a utilizat un electrod de cărbune vitros cu suprafața de 0.07 cm<sup>2</sup>. Pentru prepararea electrodului modificat a fost utilizată tehnica „drop casting”. În acest sens se suspendă 1 mg nanomaterial în 2 ml DMF (0.5 mg/ml) și se ultrasonează 3 minute (dispozitiv Sonics Vibra Cell, 500 Watts, 20 kHz, ampl. 30%). Din suspensia obținută se depun 20  $\mu$ l pe electrodul de cărbune vitros, obținându-se electrodul **GC\_S-RGO-Pt**. Pentru comparație, în mod similar a fost preparat un electrod utilizând catalizatorul comercial Pt(10%)/C (**GC\_Pt/C**). Activitatea



electrocatalitică a materialului față de oxidarea metanolului a fost evaluată utilizând voltametria ciclică. Voltamogramele ciclice au fost înregistrate prin baleierea potențialului în domeniul -1.0...+0.2 V vs Ag/AgCl, viteza de baleiaj 50 mV/s, în 1M CH<sub>3</sub>OH/ 1M NaOH. S-au înregistrat 500 cicluri pentru fiecare electrod, iar rezultatele sunt prezentate în figura 4. Activitatea catalitică a materialului hibrid (S-RGO-Pt) a fost comparată cu cea a unui catalizator comercial Pt(10%)/C. Pentru electrodul GC\_S-RGO-Pt s-a obținut o densitate de curent de 644 mA mg<sup>-1</sup>Pt, respectiv 17.3 mA mg<sup>-1</sup>Pt pentru electrodul GC\_Pt/C. În ceea ce privește stabilitatea, după 500 cicluri electrodul GC\_S-RGO-Pt mai reține 50.4% din activitate, în timp ce electrodul GC\_Pt/C doar 8.1%. Electrodul GC\_S-RGO-Pt a fost testat în continuare, iar după 1000 cicluri mai reține 8.4% din activitatea catalitică (figura 5).

Tabel 2. Rezultate electro-catalitice

Electrod	Ciclul 1	Ciclul 100	Ciclul 200	Ciclul 300	Ciclul 400	Ciclul 500	Ciclul 750	Ciclul 1000
	<b>Activitate catalitică (mA mg<sup>-1</sup>Pt)</b>							
<b>GC_S-RGO-Pt (2% Pt)</b>	644	644	520	420	383.5	325	151.5	54.5
<b>GC_Pt/C (10% Pt)</b>	17.3	11.8	5.19	2.73	2.08	1.4	-	-
	<b>Activitate catalitică (%)</b>							
<b>GC_S-RGO-Pt (2% Pt)</b>	100	100	80.7	65.2	59.5	50.4	23.5	8.4
<b>GC_Pt/C (10% Pt)</b>	100	68.2	30	15.8	12	8.1	-	-

## REVENDICĂRI

1. Material hibrid pe bază de oxid de grafenă redus dopat cu sulf și conținut redus de platină (2%) **caracterizat prin aceea că** este constituit din 80.55% carbon, 1.26% hidrogen, 14.47% oxigen, 1.72% sulf, 2% platină și prezintă reproductibilitate, stabilitate și activitate catalitică ridicată în reacția de oxidare a metanolului în mediu alcalin.
2. Procedeu de obținere a unui material hibrid pe bază de oxid de grafenă redus dopat cu sulf și conținut redus de platină (2%) **caracterizat prin aceea că** se desfășoară într-o succesiune de două etape: (1) se obține oxidul de grafenă redus dopat cu sulf (S-RGO) parcurgând următorii pași: (i) dispersarea prin ultrasonare a 100 mg oxid de grafenă în 100 ml etilen glicol timp de o oră; (ii) dispersarea prin ultrasonare a 160 mg sulfură de sodiu în suspensia oxid de grafenă/etilen glicol timp de 45 minute; (iii) autoclavarea suspensiei obținute 12 ore la 180°C; (iv) prelucrarea produsului obținut (S-RGO) prin filtrare, spălare și liofilizare; (2) produsul obținut în etapa 1 (S-RGO) este decorat cu nanoparticule de platină astfel: (i) se dispersează prin ultrasonare 50 mg S-RGO în 32 ml etilen glicol timp de o oră; (ii) se ajustează pH-ul la 10.5 cu NaOH 1M; (iii) se dispersează prin ultrasonare 112  $\mu$ l acid hexacloroplatinic (0.095M) în suspensia S-RGO/etilen glicol timp de 10 minute; (iv) se autoclavează suspensia obținută 8 ore la 180°C; (v) se prelucrează produsul obținut (S-RGO-Pt) prin filtrare, spălare și liofilizare.



DESENE

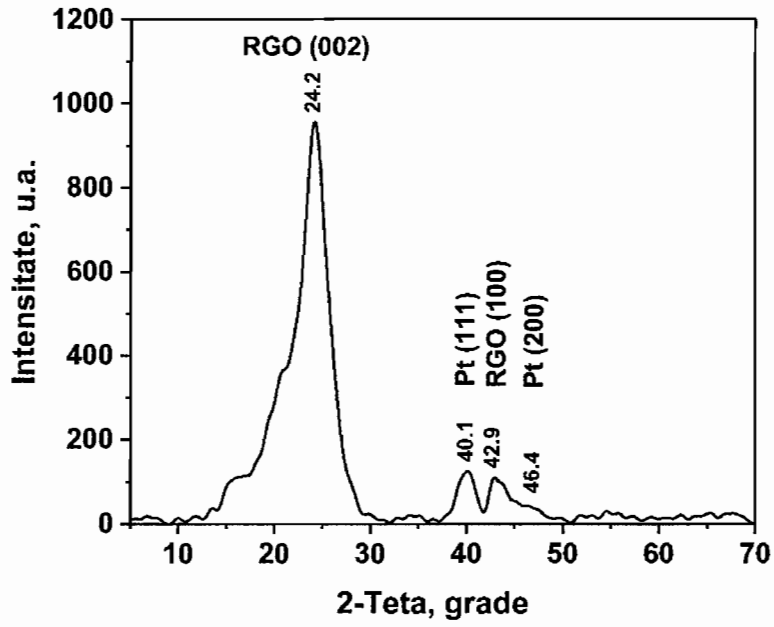


Figura 1.

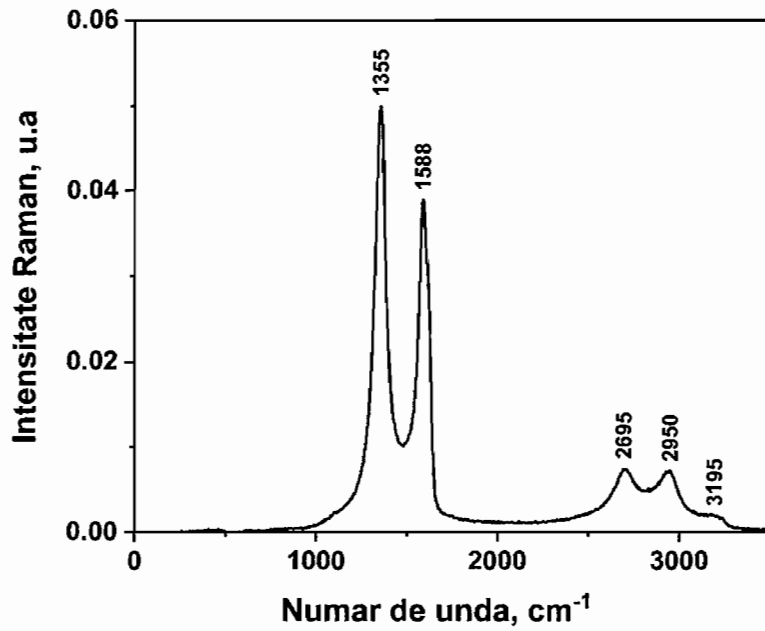


Figura 2.

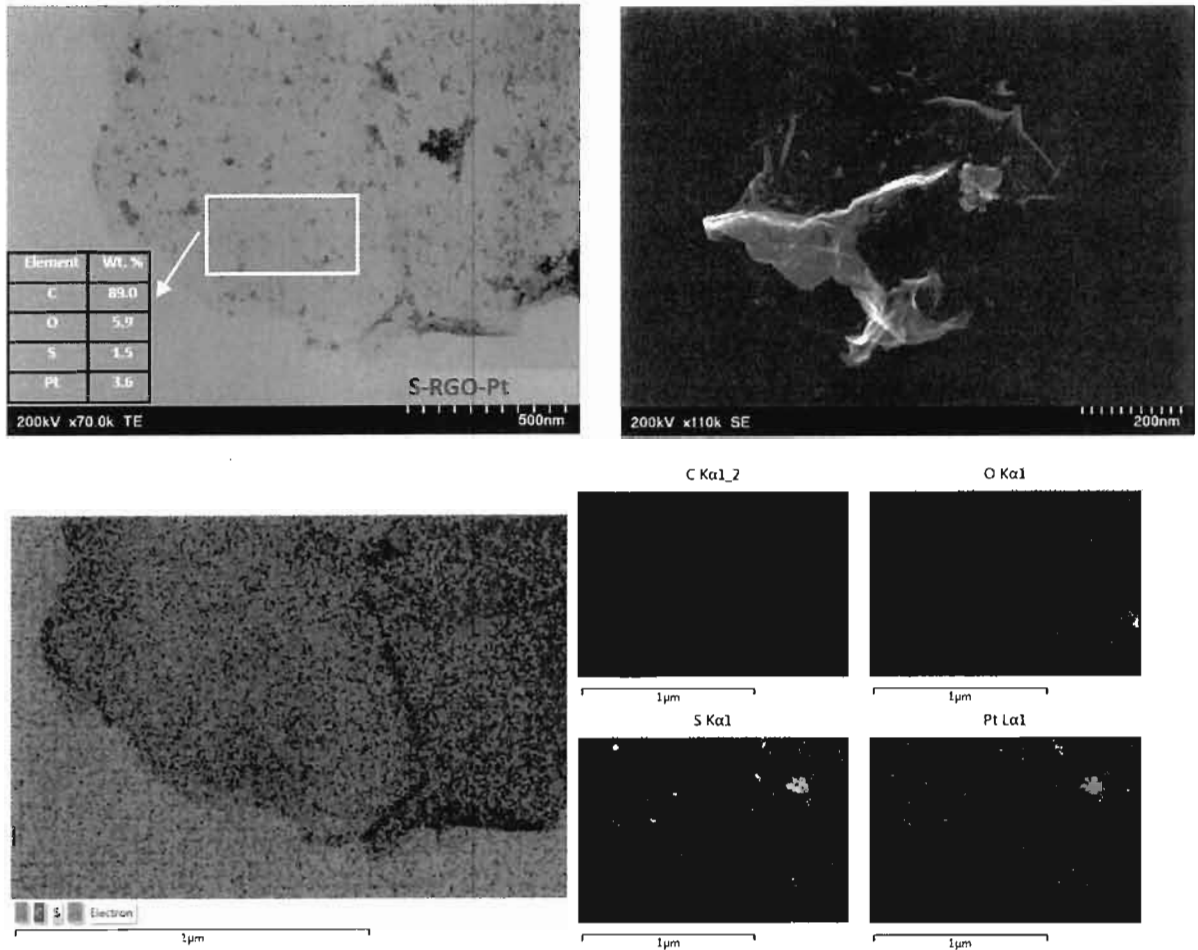


Figura 3.

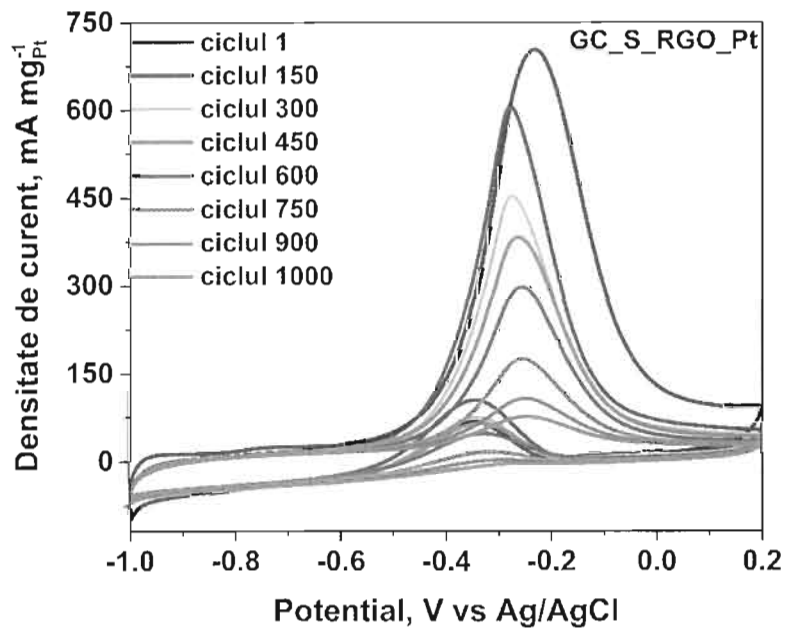


Figura 4.

*[Handwritten signature]*

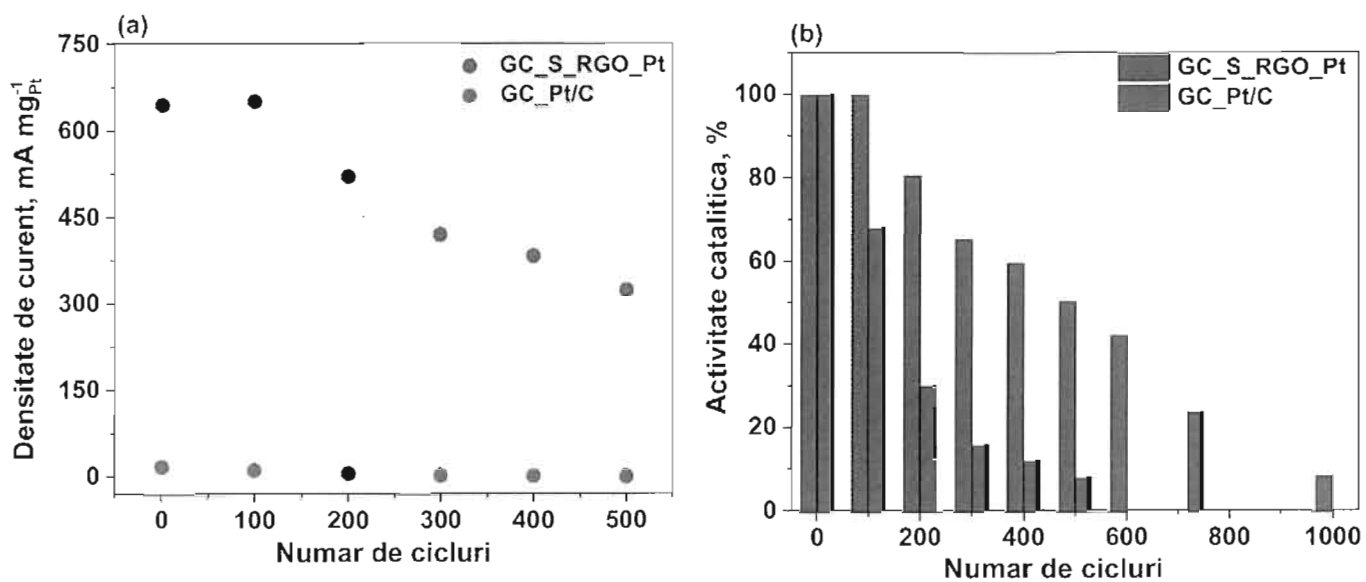


Figura 5.

*Star*