



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00855

(22) Data de depozit: 04/12/2019

(41) Data publicării cererii:
29/05/2020 BOPI nr. 5/2020

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE,
STR.UZINEI NR.4, O.P.RĂURENI C.P.7,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

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

• CARCADEA ELENA, CALEA LUI TRAIAN
NR.60, BL.S31, SC.A, ET.4, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• RĂCEANU MIRCEA, STR.ALEEA MUZICII,
NR.3-4, BL.RO, SC.3, ET.1, AP.8,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• CAPRIȘ IOAN-CĂTĂLIN,
STR. NICOLAE IORGA, NR.23, BL.ANL4,
SC.A, AP.1, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• VARLAM MIHAI, STR. VASILE
OLĂNESCU NR. 14, BL.C10, SC.B, ET.1,
AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE MATERIALE GRAFENICE
DOPATE CU AZOT ÎN CÂMP DE MICROUND**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu rapid, eficient și ieftin de obținere a unui material nanocompozit de grafene dopate cu azot în câmp de microunde, material care este recunoscut pentru stabilitatea lui electrochimică, fiind utilizat pentru producerea electrozilor care intră în componența diverselor dispozitive electrochimice. Procedeu conform invenției utilizează sinteza materialului într-o singură etapă de reacție, material care se obține pornind de la oxid de grafenă comercial amestecat cu etanol ca agent reducător și cu un precursor de azot care poate fi amoniacul sau ureea, amestecul fiind introdus într-un câmp de microunde de 800 W la o temperatură cuprinsă între 60...80°C, grafena dopată cu azot, obținută pornind de la o soluție de amoniac drept precursor de N, având cea mai mare concentrație de dopare cu N de 2,84%at, iar grafena dopată cu azot, obținută pornind de la o soluție de uree drept precursor de N, are cea mai mare concentrație de dopare cu N de 1,3%at.

Revendicări: 3
Figuri: 7

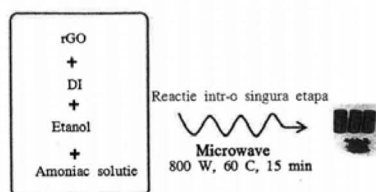


Fig. 1



Documentația tehnică

Procedeu de preparare materiale grafenice dopate cu azot în câmp de microunde

Descrierea invenției

Invenția se referă la un procedeu de obținere a materialelor grafenice dopate cu azot în câmp de microunde, ceea ce oferă în special avantajul de producere rapidă, eficientă și ieftină. Materialele grafenice dopate cu azot sunt recunoscute pentru stabilitatea electrochimică ridicată și au numeroase aplicații în producerea de electrozi în diverse dispozitive electrochimice.

Procedeu, conform invenției, utilizează sinteza într-o singură etapă de reacție, iar această cale de sinteză prezintă un mare potențial pentru a fi optimizată și îmbunătățită, astfel încât să permită obținerea la scară industrială a grafenelor de calitate superioară, utilizând un protocol mai ieftin, mai rapid și mai eficient.

Generic vorbind, *Grafena*, un strat bidimensional de atomi de carbon, este bine-cunoscută ca un element constituent pentru toate tipurile de materiale grafitice, de tipul nanotuburi de carbon, fulerene, grafit. Grafena are o grosime de numai 0,34 nm, iar acest strat este format din atomi de carbon într-o stare de hibridizare sp^2 , aranjate astfel încât fiecare atom de carbon este legat covalent la alți trei atomi. Grafena dopată heteroatomic a demonstrat o activitate electrocatalitică ridicată, în special datorită următoarelor proprietăți:

- (i) grafena posedă o mare suprafață specifică teoretică (SSA) de $\sim 2600 \text{ m}^2 / \text{g}$, care este de două ori mai mare decât la nanotuburi de carbon;
- (ii) grafena are o structură plană complet conjugată sp^2 hibridizată, dând naștere la o conductivitate electrică foarte ridicată, proprietăți mecanice excelente și o termoconductivitate ridicată;
- (iii) grafena funcționalizată ori dopată chimic conține defecte de rețea (locuri goale, găuri) și grupări funcționale de suprafață (carbonil, epoxid, hidroxil, etc.), care pot ancora și imobiliza diverse nanoparticulele.



Astfel, materialele grafenice au atras o atenție considerabilă datorită proprietăților sale fizice și chimice superioare, cum ar fi: suprafață specifică mare, conductivitate electronică excelentă și rezistență mecanică ridicată, ceea ce le conferă statutul de candidate ideale pentru aplicații în diverse domenii electrochimice, cum ar fi pile de combustibil, baterii, senzori, celule solare și supercapacitori. Dintre materialele grafenice, oxidul de grafenă (GO) a primit o atenție remarcabilă ca o clasă valoroasă de derivați de grafenă, datorită stabilității sale chimice, a conductivității ridicate și a capacității de a forma cu ușurință legături chimice. Cercetări recente au demonstrat că introducerea de heteroatomi în rețeaua de carbon ar putea îmbunătăți considerabil proprietățile de suprafață, în principal prin optimizarea distribuției sarcinii electronice. Astfel, doparea folosind elemente de tip p și n (N, B, O, P, S) este un mod eficient de modificare a proprietăților electrice, chimice sau fizice ale GO.

Atomul de azot are 5 electroni pe ultimul nivel energetic, dintre care trei sunt nepereche, numiți *participanți*, în formarea legăturilor covalente, iar doi pereche, *neparticipanți*. Electronii nepereche generează o structură electronică ce acționează ca semiconductor de tip n, ceea ce îmbunătățește performanța electrocatalitică a grafenei dopate.

Rețeaua de carbon poate fi dopată cu ușurință cu atomi de azot (N) datorită dimensiunilor atomice similare (0,77 Å pentru C, respectiv 0,7 Å pentru N) și datorită unei electronegativități (Pauling) mai mari a azotului față de carbon ($\chi_N = 3,04$ și respectiv $\chi_C = 2,55$).

Doparea cu azot duce la perturbarea hibridizării ideale sp^2 a atomilor de carbon și la modificări semnificative ale reactivității chimice și proprietăților electronice ale rGO. În particular, grafena dopată cu N a fost intens investigată ca și catalizator promițător pentru reacția de reducere a oxigenului (ORR), în special datorită îmbunătățirii proprietăților electronice în reacțiile cu transfer de electroni.

Literatura de specialitate prezintă diverse lucrări publicate pentru sinteza grafenei dopate cu N [1-2]. Diferite substanțe, precum amoniac, uree, săruri de amoniu și săruri organice au fost cercetate ca precursori de N. Până recent, grafena dopată cu N a fost preparată prin descompunerea chimică din vapori (CVD), descărcarea în arc a unui electrod



grafitic în prezența vaporilor piridinici, exfolierea termică a oxidului de grafit cu NH_3 , tratarea în plasmă cu azot a grafenei, descompunerea termică și cale solvotermală [3].

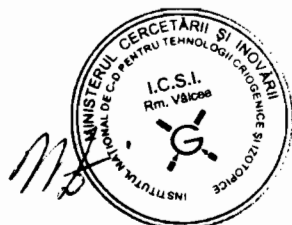
Până în prezent, grafenele dopate cu N au fost sintetizate preponderent prin diferite metode de călire termică. A fost dezvoltată o metodă de sinteză fără catalizator pentru prepararea grafenei dopate cu N, prin tratamentul termic al oxidului de grafit cu melamină (ca sursă de azot). Metoda a inclus trei etape:

- (i) moleculele de melamină au fost adsorbite pe oxid de grafit (GO) pre-sintetizat;
- (ii) melamina a fost apoi condensată la nitrură de carbon, la temperaturi ridicate ($600\text{ }^\circ\text{C}$);
- (iii) în final, odată cu eliminarea grupurilor de oxigen de pe nano-foițele de grafene la temperaturi ridicate, atomii de azot pot fi dopați în situ-rile active furnizate. Concentrația azotului dopat poate fi reglată prin modificarea raportului masic al GO față de melamină și prin temperatura de călire. Grafena dopată cu cel mai ridicat nivel de dopare cu azot de 10,1% s-a obținut cu un raport de masă GO/melamină de 1/5 la $700\text{ }^\circ\text{C}$ [4].

Au fost preparate grafene dopate cu N prin călirea termică a GO în atmosferă de amoniac. S-a arătat că grupele care conțin oxigen pe suprafața GO sunt esențiale pentru formarea C-N din reacția dintre GO și NH_3 . Cea mai mare concentrație de dopare cu N de 5% masic a fost realizată la o temperatură de $500\text{ }^\circ\text{C}$.

În ultimii ani, sinteza în fază gazoasă fără substrat grafenic a fost realizată prin tratament în plasmă. S-a dezvoltat o metodă de a transforma grafenele multistrat în grafene monostrat într-un mediu de plasmă cu hidrogen și azot. În comparație cu alte condiții grele, tratamentul cu plasmă poate fi realizat în condiții ambientale. Din punct de vedere al eficienței energetice și privită ca metodă alternativă ecologică pentru a sintetiza materiale carbonice, tratamentul cu plasmă a fost utilizat pentru a prepara grafene dopate cu heteroatom (în principal N) sau GO. În atmosferă de plasmă cu N_2 sau NH_3 , atomii de carbon din grafenă pot fi înlocuiți cu azot. Au fost obținute grafene dopate cu N prin tratare cu plasmă a grafenei suportate pe nano-foițe de electrod din cărbune sticlos, într-o atmosferă de azot.

Prin procedeul CVD, s-au sintetizat grafene dopate cu azot pe substrat de foiță de Cu, utilizând polistiren, uree și acid boric ca precursori ce conțin C, N. Prin schimbarea concentrației precursorilor, concentrația de dopare de N poate fi reglată de la 0,9% la 4,8%. S-a



A large, stylized handwritten signature in black ink, located at the bottom of the page.

constatat că tipurile de azot variază în funcție de concentrația de dopare N în filmele grafenice. Pentru grafena dopată cu circa 2.1%, configurația legăturii N este predominant de N piridinic. Cu toate acestea, pentru grafena dopată cu circa 4.8%, produsul final este alcătuit din 60.2 % conținut N piridinic și 39.8 % conținut de N pirolic. Un astfel de rezultat indică faptul că proprietățile grafenei dopate cu N pot fi manipulate prin controlul gradului de dopare [5].

Procentul de azot dopat în grafene poate fi controlat în intervalul 0.11- 1.35% prin controlul timpului de expunere. S-a constatat, de asemenea, că tratamentul cu plasmă nu duce numai la doparea azotului în grafenă, ci și la creșterea conținutului de oxigen, de la aprox. 15% în cazul grafenei, până la aprox. 27% în grafene dopate cu N. S-a încercat o abordare graduală pentru a reduce simultan GO și a introduce azot în GO la temperatura apropiată de cea a camerei, prin tratare cu plasmă într-o atmosferă de amestec de gaz de H_2 și NH_3 . Sinteza poate produce cantități de grafene dopate cu N cu un nivel ridicat de dopare de azot de 5,8%, dar la scară mică. Într-un alt studiu, s-au sintetizat foi grafenice mono sau dublu strat pe folii de cupru prin procedeul în plasmă, în cuptor cu microunde, folosind polimetilmetacrilat ca sursă de carbon. Grafenele dopate cu N cu concentrație în jurul valorii de 5% au fost apoi obținute prin tratarea în plasmă cu N_2 / H_2 . Măsurătorile XPS au arătat că cei mai mulți dintre atomii de azot dopați au o structură-piridină, această structură fiind atribuită naturii policristaline a foilor de grafen și formării spațiilor libere de carbon, prin tratare în plasmă N_2 / H_2 .

Au fost dezvoltate o serie de tratamente solvotermale și hidrotermale de preparare a grafenelor dopate cu N. A fost dezvoltată o metodă de preparare solvotermală la o scară de ordinul gramelor prin reacția dintre nitrura de litiu (Li_3N) și tetracloremetan (CCl_4) la 250 °C, timp de 10 h, sau între clorură cianurică ($N_3C_3Cl_3$), Li_3N , și CCl_4 la 350°C, timp de 6 ore [6].

Principalele dezavantaje ale procedeelelor menționate le constituie metodele de preparare implicate, cu multiple activități de operare, precum și echipamentele sofisticate, făcând ca procedeele să fie puțin atractive pentru a fi transpuse la scară mai mare de producție. Alte dezavantaje sunt condițiile de reacție dure, ce necesită temperaturi înalte pentru descompunerea termică, vid înalt ori condiții supercritice. În plus, prin aceste procedee rezultă materiale grafenice de calitate mai slabă (prezintă multe defecte structurale). Prin



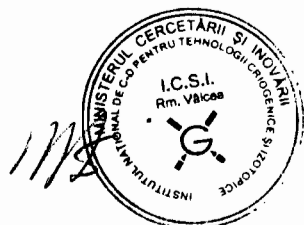
urmare, sinteza grafenei dopate cu N utilizând o metodă de sinteză facilă reprezintă încă un subiect de mare actualitate.

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în obținerea de materiale grafenice dopate cu azot, utilizând un procedeu simplu și rapid, care nu necesită presiuni ori temperaturi ridicate.

Procedeu, conform invenției, prezintă o abordare originală: o cale rapidă și eficientă din punct de vedere al costurilor, de preparare a grafenelor dopate cu N, pornind de la oxid de grafenă comercial, diverse surse de azot (amoniac, uree, diverse săruri organice) și un agent reducător (etanol).

Conform exemplului 1, s-a folosit *amoniacul* ca sursă de azot, întrucât activarea catalitică a legăturii N – H la utilizarea acestui precursor este bine cunoscută în chimia N1. Amoniacul este un compus chimic format dintr-un atom de azot și trei atomi de hidrogen. Molecula de amoniac are o structură piramidal-trigonală, având suprafețe tetraedrice, care au în colț un atom de azot cu o pereche liberă de electroni. Amoniacul are un caracter amfoter. Amoniacul conține cantitate mare de azot (82% masic) și structură bi-funcțională.

Grafena dopată cu N (Proba A) a fost preparată folosind o metodă chimică simplă, descrisă în continuare. O cantitate de 250 mg pulbere de oxid de grafenă (GO) a fost bine dispersată în apă demineralizată și apoi într-o soluție de etanol, folosind atât o baie cu ultrasunete, cât și un ultrasonicator. S-a adăugat soluție de amoniac la dispersia de GO și din nou s-a ultrasonat. Amestecul obținut a fost introdus într-un reactor cu microunde (cuptor MARS 6 One touch, CEM) timp de 15 minute, în următoarele condiții de reacție: temperatură de reacție 60-80 °C, putere microunde 800 W. Amestecul de reacție, care conține un lichid polar, adsoarbe energia produsă de microunde foarte rapid. Astfel, temperatura în masa de suspensie crește rapid, determinând reacția probei într-un timp scurt. Produsul de reacție a fost evacuat, separat, spălat intensiv cu apă deionizată și, la final, uscat prin liofilizare. Se obține grafena dopată cu azot, pulbere. Produsul obținut (N/rGO), perfect dispersabil în apă deionizată (baie cu ultrasunete, 15 min) poate fi uscat și redispersat, fiind potrivit pentru a fi utilizat drept material catalitic.



[Handwritten signatures]

Conform exemplului 2 (Proba B), s-a folosit ca sursă de azot o soluție apoasă pe bază de uree (2.43%), complet netoxică și neinflamabilă. Ureea (denumită și diamida acidului carbonic) este compusul organic cu formula moleculară $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, folosit frecvent în reacții organice, datorită conținutului ridicat de N.

Grafena dopată cu N a fost preparată folosind o metodă chimică simplă, descrisă în continuare. O cantitate de 250 mg pulbere de oxid de grafenă (GO) a fost bine dispersată în apă demineralizată și apoi într-o soluție de etanol, folosind atât o baie cu ultrasunete, cât și un ultrasonicator. S-a adăugat soluția de uree (2.5 gr uree 98%, 100 ml apă deionizată) la dispersia de GO și din nou s-a ultrasonat. Amestecul obținut a fost introdus în reactorul cu microunde timp de 15 minute, în condițiile de reacție menționate (temperatura de reacție 60-80 C, putere microunde 800 W). Produsul de reacție a fost separat, spălat intensiv cu apă deionizată și, în final, uscat prin liofilizare. Se obține grafena dopată cu azot pulbere, un produs, de asemenea, perfect dispersabil în apă.

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a grafenelor dopate cu azot în câmp de microunde, în condiții blânde de reacție. Procedeu de sinteză chimică, conform prezentei invenții, include o metodologie de lucru într-o singură etapă, prezentată schematic în Figura 1.

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

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în aceea că, pornind de la un material accesibil comercial – oxidul de grafenă, printr-un procedeu special conceput de sinteză chimică în câmp de microunde, se obțin grafene dopate cu azot cu proprietăți morfologice și structurale specifice.



În documentarea efectuată până la depunerea cererii de brevet, nu a fost identificat nici un alt brevet referitor la prepararea de materiale nanocompozite de grafene dopate cu azot în câmp de microunde, în condiții blânde de reacții.

Materialul grafenă dopată cu azot, conform invenției, constă în aceea că se obține pornind de la oxid de grafenă comercial, printr-un procedeu într-o singură etapă de reacție, în condiții blânde de reacție în câmp de microunde (60-80 C, 800 W).

Se prezintă în continuare 2 exemple de materiale tip grafenă dopată cu azot preparate conform invenției, în legătură cu Fig.2 - Fig.7 ce reprezintă:

-Figura 2 prezintă rezultatele măsurărilor de spectroscopie de fotoelectroni de raze X, cu referire la materialul grafenă dopată cu N, pornind de la precursorul de N - soluție de amoniac (Proba A).

-Figura 3 prezintă rezultatele măsurărilor de spectroscopie de fotoelectroni de raze X, cu referire la materialul grafenă dopată cu N, pornind de la precursorul de N - soluție de uree (Proba B).

-Figura 4 prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda BET, cu referire la materialul grafenă dopată cu N, pornind de la precursorul de N - soluție de amoniac (Proba A).

-Figura 5 prezintă distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la materialul grafenă dopată cu N pornind de la precursorul de N - soluție de amoniac (Proba A).

-Figura 6 prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda BET, cu referire la materialul grafenă dopată cu N, pornind de la precursorul de N - soluție de uree (Proba B).

-Figura 7 prezintă distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la materialul grafenă dopată cu N pornind de la precursorul de N - soluție de uree (Proba B).

Compoziția elementară a grafenelor dopate cu azot a fost realizată prin măsurători de spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS). Această tehnică avansată a confirmat doparea cu azot, astfel:

(i) materialele grafenice dopate cu N, pornind de la precursorul de N - soluție de amoniac au dat cea mai mare concentrație de dopare cu N de 2.84 %at., respectiv 3.15 %wt. (Proba A).



(ii) materialele grafenice dopate cu N, pornind de la precursorul de N - soluție de uree au dat cea mai mare concentrație de dopare cu N de 1.3 % at., respectiv 1.45 %wt. (Proba B).

De asemenea, pentru ambele tipuri de probe a fost pusă în evidență și prezența atomilor de C și O.

Măsurătorile de spectroscopie de fotoelectroni de raze X au fost realizate utilizând spectrometrul de fotoelectroni de raze X, PHI-5000 VersaProbe, PHI-Ulvac/Physical Electronics). Spectrele XPS au fost achiziționate utilizând radiația $Al K_{\alpha}$ monocromatică (1486.7 eV). Analiza elementară calitativă a probelor analizate s-a făcut prin achiziționarea spectrelor largi, iar identificarea diferitelor tipuri de legături chimice care se formează la suprafață s-a realizat prin deconvoluțiile spectrelor de înaltă rezoluție ale elementelor chimice existente la suprafața probei respective. Spectrele XPS au fost interpretate utilizând software-ul PHI-MultiPak. Concentrațiile atomice ale elementelor chimice au fost determinate din ariile peak-urilor, ținând cont de factorii de sensibilitate ale elementelor analizate, realizându-se astfel analiza elementară cantitativă. În Figurile 2 și 3 sunt prezentate spectrele largi, deconvoluțiile spectrelor de înaltă rezoluție și concentrațiile atomice ale elementelor chimice pentru probele analizate.

Măsurătorile de suprafață specifică a grafenelor dopate cu azot (pulbere) s-au efectuat utilizând echipamentul Autosorb IQ Quantachrome prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET). Izotermele de adsorbție și desorbție de azot au fost măsurate la 77 K, iar rezultatele sunt prezentate în Figurile 4 și 6. Suprafața specifică a fost calculată (Tabelul 1). Analizele de porozitate, respectiv volumul porilor și raza porilor au fost estimate prin metoda Barret-Joyner-Halenda (BJH) și sunt prezentate în Figurile 5 și 7. Înainte de măsurătorile de adsorbție propriu-zise, probele a fost degazate la 393 K, timp de 10 ore.

Izotermele de adsorbție-desorbție au fost analizate și forma acestora a fost atribuită tipului IV conform clasificării IUPAC. Adsorbția verticală de gaz în domeniul de presiuni joase (până la $P/P_0 = 0.02$), precum și apariția buclei de histeresis între $P/P_0 = 0.4$ și $P/P_0 = 1.0$ sunt rezultatele coexistenței atât a microporilor, cât și a mezoporilor. Suprafața BET calculată și proprietățile texturale estimate pentru volumul de pori și raza porilor sunt prezentate în Tabelul 1. Se constată că suprafețele calculate sunt mai mici decât suprafața calculată pentru



At Paul [Signature]

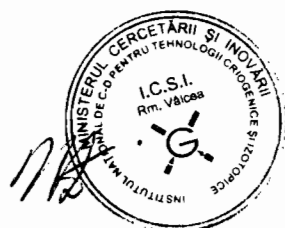
materialul GO inițial ($397 \text{ m}^2/\text{g}$) [7]. Valorile BET obținute pentru ambele probe preparate sugerează că procesul de dopare a condus la diminuarea suprafeței specifice, dar volumul de pori a fost destul de bine conservat față de structura GO inițială.



Handwritten signature

Tabel 1. Proprietăți fizice și chimice ale probelor preparate

Proba	Compoziție chimică (at%)			Compoziție chimică (wt%)			Suprafața specifică (m ² g ⁻¹)	Rază por (nm)	Volum pori (cm ³ g ⁻¹)
	C	O	N	C	O	N			
Proba A	83.34	13.82	2.84	79.31	17.53	3.15	83	1.96	1.068
Proba B	85.92	12.78	1.3	82.33	16.3	1.45	232	1.97	0.534



[Handwritten signatures]

Bibliografie:

[1] 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 baza de chitosan și grafene dopate cu atomi de azot", RO-BOPI 10/2016, din 20.10.2016, pp:19.

[2] Socaci Crina Anca, Pruneanu Stela Maria, Pogaceanu Florina, Rosu Marcela Corina, Maguresan 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.

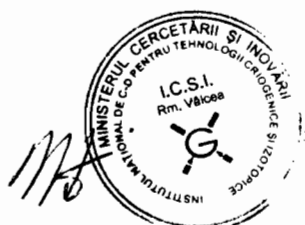
[3] Kumar, M. P., Raju, M. M., Arunchander, A., Selvaraj, S., Kalita, G., Narayanan, T. N., Sahu, A. K., Pattanayaka, D. K. (2016), "Nitrogen doped graphene as metal free electrocatalyst for efficient oxygen reduction reaction in alkaline media and its application in anion exchange membrane fuel cells", Journal of The Electrochemical Society, 163(8), F848-F855. doi: 10.1149/2.0541608jes

[4] Zhen-Huan Sheng, Lin Shao, Jing-Jing Chen, Wen-Jing Bao, Feng-Bin Wang, Xing-Hua Xia, "Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis", ACS Nano, VOL. 5, NO. 6, 4350–4358, 2011

[5] Tianru Wu, Honglie Shen, Lei Sun, Bin Cheng, Bin Liu, Jiancang Shen, "Nitrogen and boron doped monolayer graphene by chemical vapor deposition using polystyrene, urea and boric acid", New J. Chem., 2012, 36, 1385-1391

[6] Dongsheng Geng, Ning Ding, T. S. Andy Hor, Zhaolin Liu, Xueliang Sun, Yun Zong, „Potential of metal-free “graphene alloy” as electrocatalysts for oxygen reduction reaction”, J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 1795–1810, 1795

[7] Marinoiu A, Andrulevicius M, Tamuleviciene A, Tamulevicius T, Carcadea E, Raceanu M, et al. "High performance catalytic system with enhanced durability in PEM fuel cell", Int J Hydrogen Energy 2019. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.09.179.



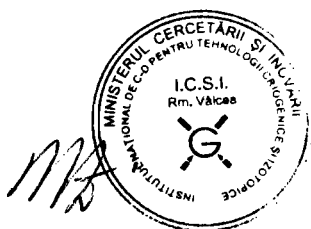
A large handwritten signature and several initials are written at the bottom of the page.

Revendicări:

1. Un procedeu de preparare a unui material nanocompozit de grafene dopate cu azot, caracterizat prin aceea că este descrisă o metodologie de lucru într-o singură etapă de reacție: suspensia ultrasonată de oxid de grafenă se amestecă cu un agent reducător (etanol) și un precursor de azot (amoniac, uree) și se introduce în câmp de microunde (800 W).

2. Grafenă dopată cu azot, pornind de la soluție de amoniac drept precursor de N, caracterizată prin aceea că prezintă cea mai mare concentrație de dopare cu N, de 2.84 %at., respectiv 3.15 %wt., o suprafață specifică între 70-300 m²/g și o porozitate mare, ceea ce conferă potențial ca material catalitic.

3. Grafenă dopată cu azot, pornind de la soluție de uree drept precursor de N, caracterizată prin aceea că prezintă cea mai mare concentrație de dopare cu N, de 1.3 %at., respectiv 1.45 %wt., o suprafață specifică între 70-300 m²/g și o porozitate mare, ceea ce conferă potențial ca material catalitic.



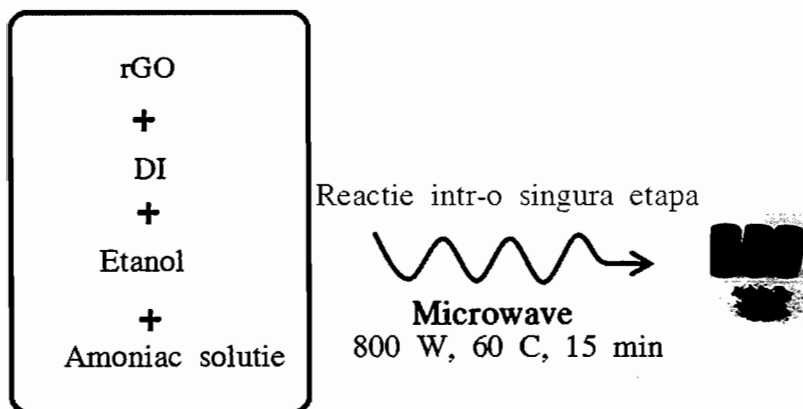
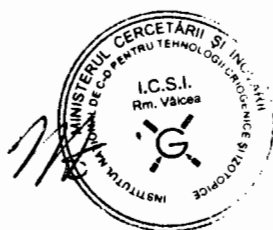


Figura 1. Procedeu de sinteză grafenă dopată cu azot, conform exemplul 1.



Handwritten signature

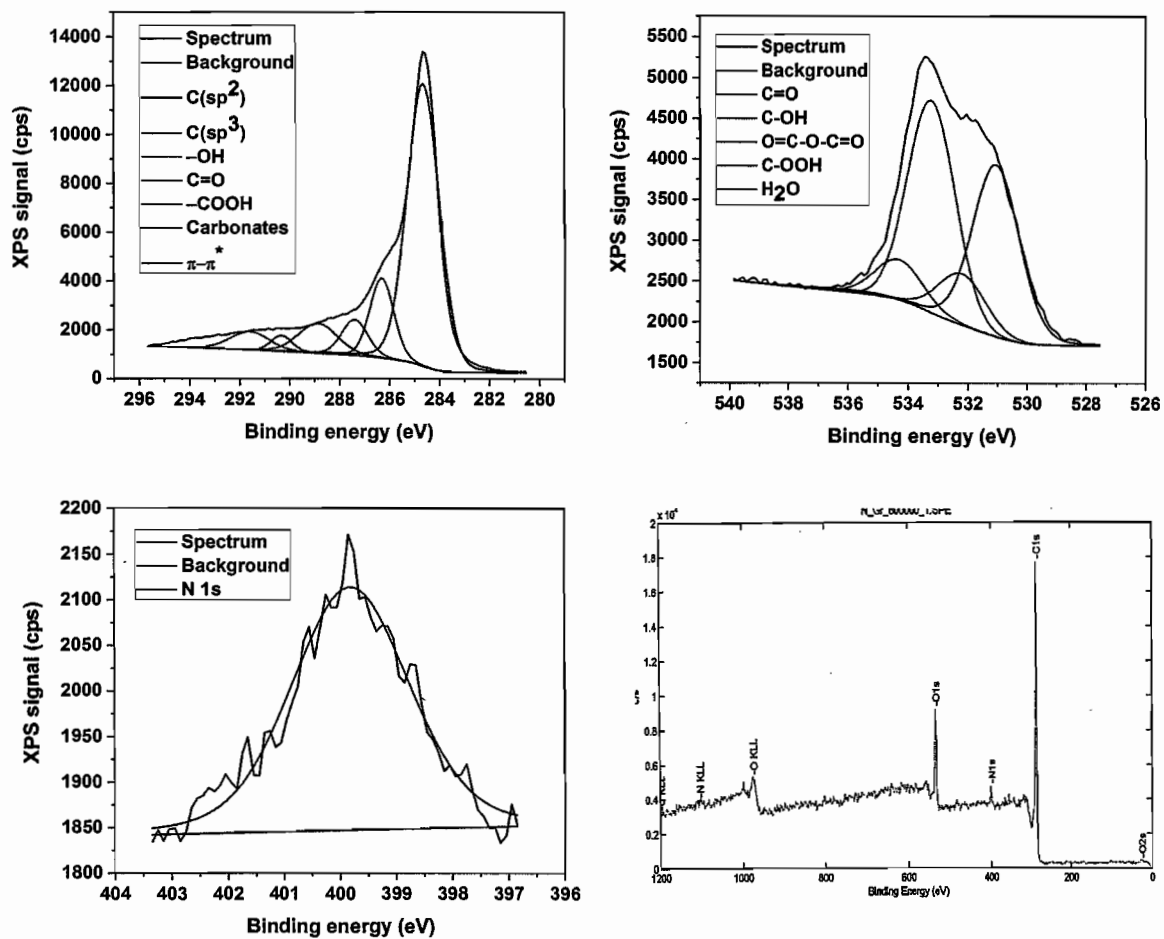


Figura 2. Măsurătorile de spectroscopie de fotoelectroni de raze X, cu referire la materialul grafenă dopată cu N, pornind de la precursorul de N - soluție de amoniac (Proba A)

8

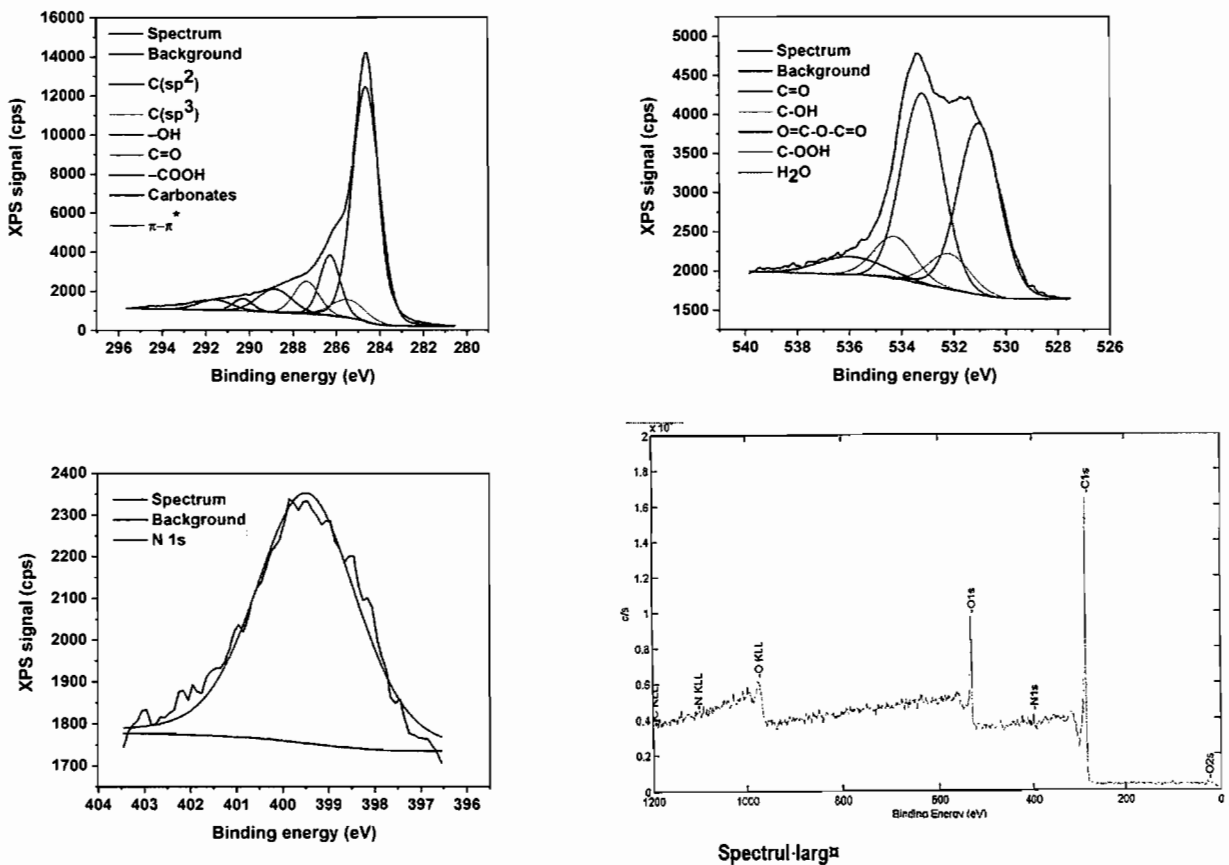
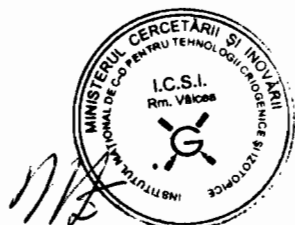


Figura 3. Măsurătorile de spectroscopie de fotoelectroni de raze X, cu referire la materialul grafenă dopată cu N, pornind de la precursorul de N - soluție de uree (Proba B)



[Handwritten signatures]

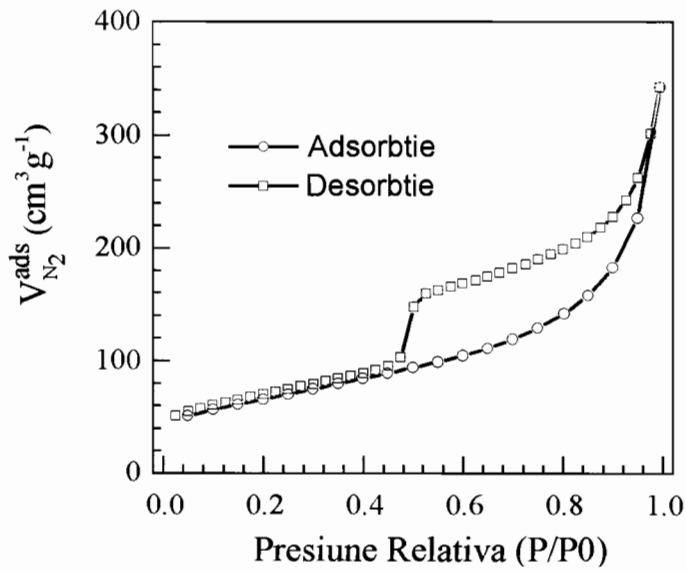
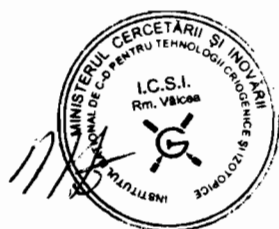


Figura 4. Izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda BET, cu referire la materialul grafenă dopată cu N, pornind de la precursorul de N - soluție de amoniac (Proba A)



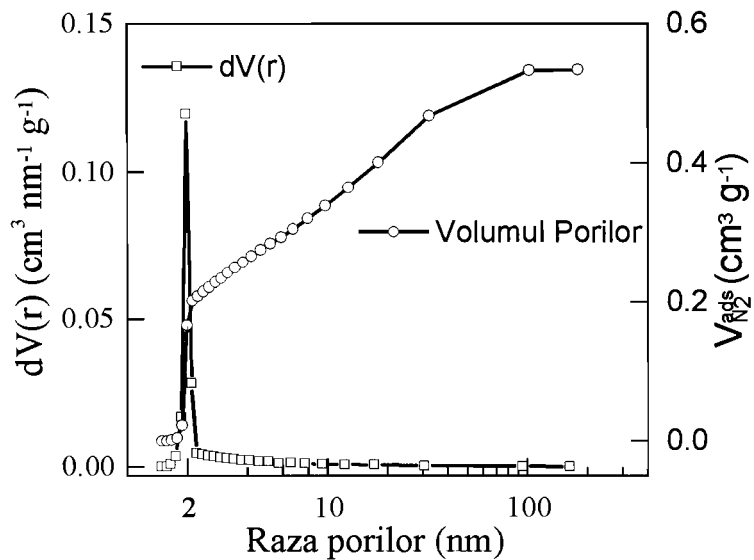
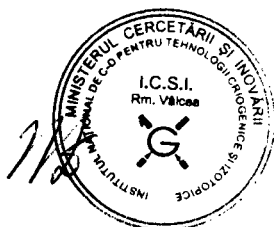


Figura 5. Distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la materialul grafenă dopată cu N, pornind de la precursorul de N - soluție de amoniac (Proba A)



[Handwritten signature]

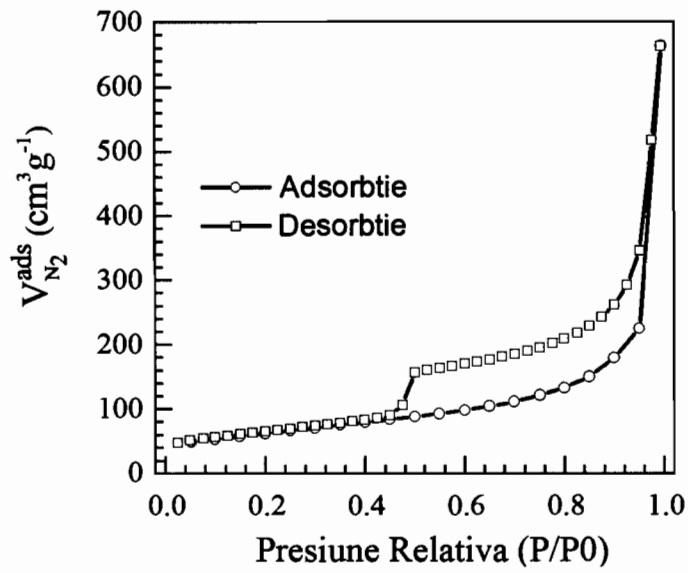
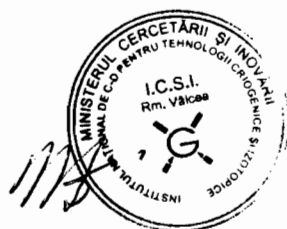


Figura 6. Izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda BET, cu referire la materialul grafenă dopată cu N, pornind de la precursorul de N - soluție de amoniac (Proba A)



[Handwritten signatures]

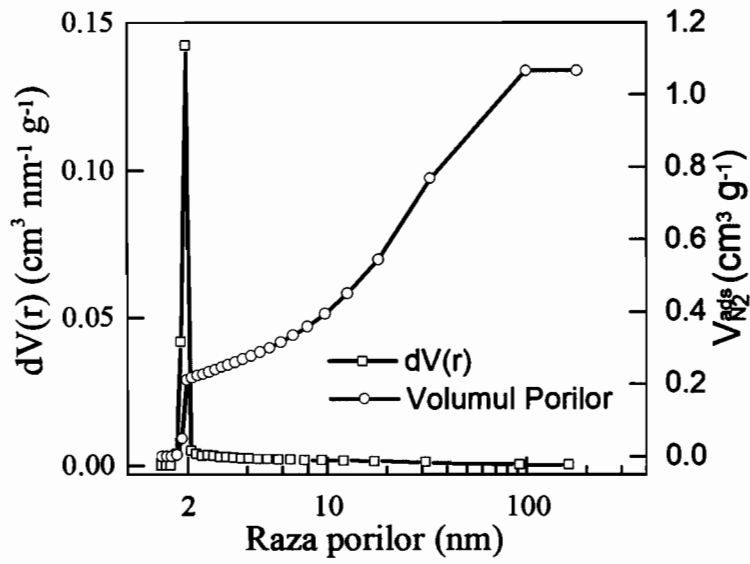


Figura 7. Distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la materialul grafenă dopată cu N, pornind de la precursorul de N - soluție de uree (Proba B)



Handwritten signature