



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00536**

(22) Data de depozit: **26/08/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2020 BOPI nr. **12/2020**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR.UZINEI
NR.4, OP RÂURENI, CP.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 OBȚINERE MATERIALE GRAFENICE
DOPATE CU NANOPARTICULE DE AUR**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a materialelor grafenice compozite dopate cu nanoparticule de Au, materiale compozite care, datorită stabilității chimice și electrochimice ridicate, au numeroase aplicații în producerea electrozilor pentru diverse dispozitive electrochimice de tipul pilelor de combustibil, în special, pile de combustibil cu membrane schimbătoare de protoni de tipul bateriilor, senzorilor, celulelor solare și altele asemenea. Procedeu conform invenției constă în formarea unei mase de reacție prin amestecarea unei suspensii de oxid de grafenă cu un agent reducător de borohidură de Na și cu un precursor de Au acidul clorauric, masa de reacție fiind supusă iradierii în câmp de microunde, într-o singură etapă, cu o putere de 800 W, la o temperatură de reacție cuprinsă între 40...100°C cu timpul de reacție cuprins între 15...30 minute, obținându-se un material nanocompozit cu un conținut de Au de 4,92 wt.%, cu o suprafață specifică cuprinsă între 150...300 m²/g și o structură mezo-poroasă ordonată.

Revendicări: 2
Figuri: 5

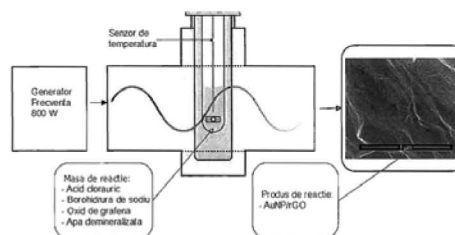


Fig. 1

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).



Documentația tehnică

Procedeu de obtinere materiale grafenice dopate cu nanoparticule de aur

Descrierea invenției

Invenția se referă la un procedeu de obținere materiale grafenice dopate cu nanoparticule de aur, compozite care, datorită stabilității chimice și electrochimice ridicate, au numeroase aplicații în producerea de electrozi pentru diverse dispozitive electrochimice de tipul pilelor de combustibil, în special, pile de combustibil cu membrane schimbătoare de protoni, de tipul bateriilor, senzorilor, celulelor solare, etc.

Procedeu, conform invenției, utilizează sinteza într-o singură etapă de reacție, iar această cale oferă un mare potențial tehnic, ce poate fi optimizat, astfel încât să poată fi transpus pentru obținerea grafenelor decorate cu nanoparticule de aur la scară superioară de producție, utilizând un protocol ieftin, rapid și eficient.

Materialele carbonice cu structură în bidimensională (2D) au primit un interes semnificativ în ultimii ani. Generic vorbind, grafena este formată din atomi de carbon aflați în starea de hibridizare sp^2 , iar în acest aranjament planar, fiecare atom de carbon este legat covalent la alți trei atomi dispusi într-o rețea hexagonală. Structura sa unică și proprietățile fizice excepționale, cum ar fi conductivitatea electronică excelentă, suprafața specifică ridicată, stabilitatea ridicată și raportul mare dintre suprafață și volum, recomandă grafena ca alternativă adecvată ca și suport pentru nanoparticulele metalice, atât nobile cât și tranzitionale.

Oxidarea chimică a grafitului reprezintă o metodă adecvată pentru a exfolia straturile de grafit, pentru a introduce în straturile acestuia mai multe grupări funcționale de suprafață, incluzând grupările hidroxil, carboxil, carbonil și epoxi. Datorită acestor grupări funcționale, straturile de oxid de grafenă (GO) pot deveni suspendate atât în solvenți polari, cât și nepolari. Mai mult, grupările funcționale de suprafață ale GO servesc ca puncte de ancorare adecvate pentru nanoparticulele metalice și în același timp, împiedică restabilirea și aglomerarea și trecerea în forma de hibridizare sp^3 în timpul reducerii chimice la oxid de grafenă redus (rGO) sau la grafenă. Conform literaturii de specialitate, ar fi recomandat să se utilizeze direct GO ca



Handwritten signatures and a circular stamp of the Romanian Patent Office (Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci) are present at the bottom of the page.

precursor pentru fabricarea unui catalizator pe bază de suport grafenic [1-2]. Totuși, din cauza grupărilor funcționale amplasate în mare parte pe margini și mai puțin pe suprafață, se preferă funcționalizarea cu polimeri organici sau acizi, iar aceste etape adaugă pași suplimentari în proces, cu consecințe asupra unor parametri ca timpul de reacție și costul.

Pentru prepararea materialelor grafenice dopate cu nanoparticule metalice, metodele de sinteză sunt foarte importante pentru a asigura o dispersie cât mai bună a particulelor metalice și o distribuție cât mai îngustă a dimensiunii acestora, întrucât ambele afectează semnificativ activitatea electrocatalitică. În ultimii ani s-au propus diferite metode de sinteză a nanoparticulelor depuse pe suport grafenic, alegerea celei mai potrivite metode având cea mai mare importanță în ceea ce privește structura și eficiența catalitică a catalizatorilor.

Pe de altă parte, nanoparticulele de aur (AuNP) au primit o atenție remarcabilă ca și electrocatalizatori, datorită stabilității chimice și electrochimice și conductivității superioare datorate rezistenței legăturii dintre structura organică și anorganică. Materialele tip grafene decorate cu nanoparticule metalice de aur sunt nanocompozite care pot fi utilizate ca electrocatalizatori cu stabilitate chimică și electrochimică ridicată, atât în mediu acid cât și în mediu bazic. Activitatea catalitică și electrochimică a grafenelor decorate cu nanoparticule de aur (AuNP/rGO) sunt strâns legate de structura, suprafața specifică, dimensiunea, compoziția și fațeta de cristal expusă.

S-a demonstrat sinteza nanoparticulelor de Au depuse pe oxid de grafenă redus (rGO) folosind diverse metode, care au permis reducerea parțială a GO și depunerea nanoparticulelor de Au, cum ar fi metoda polioli în mediu apos în condiții hidrotermale, depunerea nanoparticulelor metalice pe nanoplăchete grafenice acoperite cu un polielectrolit surfactant cu sarcină pozitivă ori polimer conducător protonic (cum ar fi policlorura de dialildimetil amoniu), co-reducerea GO și acid clorauric utilizând etilenglicol ca agent reductor, depunerea de dioxid de carbon supercritic și iradiere cu microunde [3-7].

Calea cea mai convenabilă de a prepara nanoparticule de Au depuse pe oxid de grafenă redus se bazează pe reducerea soluției de precursor metalic, în prezența oxidului de grafenă. Prezența funcționalităților oxigenului pe suprafața grafenei furnizează situri reactive pentru nucleație, iar nanoparticulele de Au se pot lega la funcționalitățile grafenice total reduse.

Dezavantajele acestor metode clasice sunt de obicei legate de condițiile drastice de reacție, multiplele activități de operare, echipamentele sofisticate, de utilizarea hidrazinei (inflamabilă, foarte toxică și instabilă) ori a aminelor terțiare, pentru înlăturarea funcționalităților cu oxigenul și păstrarea structurii sp^2 prin eliminarea defectelor de rețea, de concentrația scăzută a Au pe suprafața grafenei, de gradul ridicat de dificultate privind controlul uniformității dispersiei AuNP pe suprafața grafenei, toate aceste dezavantaje făcând ca procedeele menționate să fie puțin atractive pentru a fi transpuse la scară mai mare de producție.

US 20130240439 menționează fabricarea de compozite de GO/rGO dopate cu nanoparticule metalice, cu diferite raporturi compoziționale, pornind de la grafit. Metalele încorporate în nanocompozit includ aur, argint, platină, paladiu, cobalt, mangan, fier, telur, rodiu, ruteniu, cupru, iridiu, molibden, crom, ceriu sau o combinație a acestora. Avantajul metodei descrise este acela că compoziția unui astfel de nanocompozit poate fi reglată prin ajustarea simplă cantităților relative ale fiecărui reactant, de exemplu, rGO și metal/oxid de metal, în timpul unei reacții redox. În acest brevet nanocompozitele rGO-metal/oxid de metal sunt imobilizate pe un substrat de silice, ce poate include suplimentar alumina, zeolit, carbon activat, fibre de celuloză, argilă și o combinație a acestora. Principalul dezavantaj al acestui brevet în constituie utilizarea unui agent de legare, cum este chitosanul, care include în plus polianilină, alcool polivinilic, polivinilpirolidonă și o combinație a acestora.

Printre metodele de preparare a catalizatorilor de tipul nanoparticule metalice depuse pe grafene, iradierea în câmp de microunde atrage o atenție remarcabilă în ultimii ani, în special în ceea ce privește timpul redus de sinteză, precum și încălzirea rapidă și uniformă, constituind și o provocare semnificativă în controlul uniformității decorării nanoparticulelor metalice pe suprafața grafenei. Prin aplicarea iradierii în câmp de microunde, sub influența temperaturii, în mediul de reacție se formează centri de reacție omogeni la interfața dintre suportul grafenic sensibil la iradiere și precursorul metalic. Prezența unui agent reductor în mediul de reacție, face ca precursorul să poată fi transformat în formă metalică cu ajutorul iradierii cu microunde.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui material nanocompozit de tipul grafene dopate cu nanoparticule de aur în câmp de microunde, printr-un procedeu într-o singură etapă, care nu necesită presiuni ori temperaturi ridicate, conform schemei prezentată în Fig. 1.

Materialul grafenă dopată cu aur, 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 (40-100 C, 800 W).

Conform prezentei invenții, procedeu de preparare a grafenelor dopate cu aur este simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice de sinteză, activitățile de operare, exploatare și control sunt ușor de executat, procedeu e economic, iar reactivii și materialele folosite sunt ușor accesibile și nepoluante comparativ cu metodele actuale de preparare a grafenelor dopate cu metale.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției. Pentru obținerea materialului nanocompozit pe bază de grafene dopate cu nanoparticule de aur prin procedeu conform invenției, se folosesc următoarele materii prime: oxid de grafenă C/O atomic ratio = 2.5 - 2.6 (Abalonix, Norvegia), $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\geq 49.0\%$ (Alfa Aesar), NaBH_4 min. 98 wt% (Alfa Aesar), apa demineralizată.

Procedeu de preparare a grafenelor decorate cu nanoparticule de Au este o cale de sinteză cu costuri reduse, ce se bazează pe co-reducerea *in-situ* a oxidului de grafenă (rGO) cu borohidru de sodiu (NaBH_4) în prezența precursorului de Au (de exemplu, acid clorauric).

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

Materialul grafenă dopată cu aur, conform invenției, constă în aceea ca se obține după cum urmează:

(1) *Prepararea suspensiei de oxid de grafenă.* Oxidul de grafenă se usucă timp de 2 ore la 115 C. Se prepară o suspensie de oxid de grafenă în apa demineralizată (AD) prin agitare ultrasonică minimum 15 minute.

(2) *Adaugare precursor de aur și agent reductor.* Peste suspensia obținută se adaugă precursorul de aur (acid clorauric sau clorura de aur) și se continuă agitarea ultrasonică (30 minute). Se introduce borohidrua de sodiu ca agent reductor și se continuă agitarea ultrasonică (15-30 minute).

(3) *Reacția în câmp de microunde.* Masa de reacție este introdusă în cilindrii reactorului (CIEM, model Mars-6) unde va fi încălzită în câmp de microunde la temperaturi cuprinse între 40-100 °C, putere de 800 W, timp de reacție 10-30 de minute.

(4) *Prelucrare produs de reacție.* Produsul de sinteză se racește la temperatura camerei, se spală pe pânză cu frită cu un amestec de apă și alcool etilic (1 : 1 vol.), până când soluția de spălare nu mai conține ioni de precursor (Cl^-). Produsul se usucă într-un liofilizator de laborator. Se obține un solid pulverulent poros de culoare neagră.

Avantajul tehnic pe care îl aduce 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 pot obține materiale grafenice dopate cu aur cu proprietăți morfologice și structurale specifice utilizării drept catalizatori și/sau electrocatalizatori.

Se prezintă în continuare un exemplu de material tip grafenă dopată cu aur preparat conform invenției, în legătură cu Fig.2 - Fig.5 ce reprezintă:

-Figura 2 prezintă rezultatele măsurătorilor de spectroscopie de fotoelectroni de raze X, cu referire la Au 4f, C1s, O1s

-Figura 3 prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda Brunauer–Emmett–Teller (BET)

-Figura 4 prezintă distribuția mărimii porilor prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH).

-Figura 5 prezintă rezultatele măsurătorilor de spectroscopie cu infraroșu Fourier (FTIR)

Compoziția elementară a grafenelor dopate cu aur a fost realizată prin măsurători de spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS). 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.

Această tehnică avansată a confirmat doparea cu aur, iar rezultatele cantitative sunt prezentate în Tabelul 1 (4.92% wt. Au). În Figura 2 sunt prezentate spectrul larg, precum și deconvoluțiile spectrelor de înaltă rezoluție și concentrațiile atomice ale elementelor chimice pentru proba analizată.

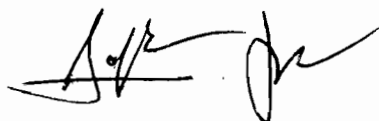
Măsurătorile de suprafață specifică a grafenelor dopate cu aur s-au efectuat utilizând echipamentul Autosorb IQ (Quantachrome) prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET). Izotermele de adsorbție și desorbție de azot au fost măsurate la 77 K, iar rezultatele sunt prezentate în Figurile 3. Analizele de porozitate, respectiv volumul porilor și raza porilor au fost estimate prin metoda Barret-Joyner-Halenda (BJH) și sunt prezentate în Figurile 4. Înainte de măsurătorile de adsorbție propriu-zise, probele au fost degazate la 393 K, timp de minim 4 ore.

Izotermele obținute au fost asociate cu izotermele de tip IV conform clasificării IUPAC. Trăsăturile caracteristice ale acestor izoterme sunt bucla de histerezis asociată cu condensarea capilară care are loc în mezopori și, de asemenea, cu limitarea adsorbției în zona de presiuni mari (P/P_0). Pe baza acestei clasificări, a fost demonstrată o structură mezoporoasă ordonată. Suprafața specifică folosind metoda BET a fost investigată având în vedere intervalul P/P_0 între 0.1 și 0.3, iar calculele din analiza BET sunt prezentate în tabelul 1.

Analiza distribuției mărimii porilor a fost efectuată folosind metoda BJH. Studiile de histerezis au arătat că bucla de histerezis are ramuri aproape paralele de adsorbție și desorbție, iar acest comportament este inclus în tipul H3 din clasificarea IUPAC. Spectrele asociate cu dimensiunea porilor confirmă o structură mezoporoasă ordonată a materialelor preparate, cu o distribuție îngustă a dimensiunii porilor. Aceștia au capete deschise, dar nu sunt interconectați, de aceea putem presupune că în timpul sintezei în condiții de iradiere, s-a format un sistem poros neregulat care conține goluri intercalate.



De remarcat este prezența ambelor criterii cu privire la validitatea datelor BET și anume: liniaritatea în regiunea de presiuni joase și, în plus, coeficientul de corelație R^2 foarte apropiat de 1, ceea ce sugerează obținerea unor structuri monostrat foarte bine delimitate.

Formarea grupărilor funcționale de suprafață a fost evaluată folosind spectroscopia de infraroșu Fourier (FTIR). Figura 5 prezintă spectrul FTIR al materialelor preparate. Vârfurile la aproximativ $3500-3300\text{ cm}^{-1}$, 1562 cm^{-1} , 1447 cm^{-1} și 1178 cm^{-1} au fost atribuite întinderii OH a grupărilor hidroxil, întinderea C – O a grupărilor carboxil, epoxi / alcoxi, sugerând natura hidrofilă a oxidului de grafenă. Grupările funcționale care conțin oxigen au acționat ca locații de ancorare pentru ionii metalici în timpul reacției de reducere din sărurile precursore, ceea ce a condus la doparea oxidului de grafenă cu nanoparticulele metalice de aur.



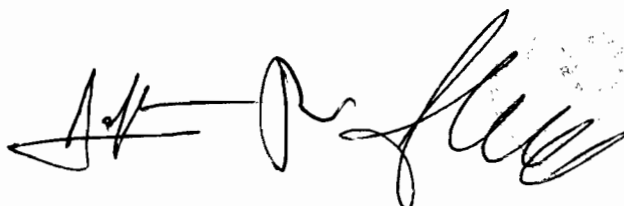
Tabel 1. Proprietăți fizice și chimice ale materialului grafenă dopată cu Au

Proba	Compoziție chimică (at%)			Compoziție chimică (wt%)			Suprafața specifică ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Rază pori (nm)	Volum pori ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
	C	O	Au	C	O	Au			
AuNP/rGO	83.61	16.06	0.33	75.7	19.38	4.92	183	1.9659	1.163



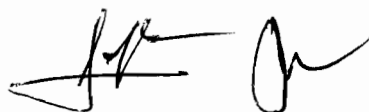
BIBLIOGRAFIE

- [1] Wang Yu, Li Sisi, Yang Haiyan, Luo Jie, Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review, RSC Adv., 2020, 10, 15328-15345
- [2] Preparation method of reduced graphene oxide (RGO), CN 104276567A
- [3] Reduced graphene oxide-based composites for the purification of water, US Patent Application 20130240439
- [4] Preparation method of gold nanoparticle modified by graphene quantum dots CN 103769583 A
- [5] Method for preparing nano gold-graphene oxide nano composite material CN 101973518 B
- [6] Gold nano-particles coated large film graphene and graphene flakes and methods for forming the same US 20150198886 A1
- [7] Nano gold/graphene oxide composite material and preparation method there of CN 102211207 A



Revendicari:

1. Un procedeu de preparare a unui material nanocompozit de grafene dopate cu aur **caracterizat prin aceea ca** este descrisă o metodologia de lucru *low-time consuming*, într-o singură etapă, in câmp de microunde. Pentru prepararea grafenelor dopate cu nanoparticule de Au conform invenției, materiile prime se dozează și se prelucrează astfel: (i) prepararea suspensiei de oxid de grafenă, când apa demineralizată se adaugă peste oxidul de grafenă uscat 2 ore la 115 C; (ii) adaugarea unui precursor de aur sub agitarea ultrasonică, adaugarea unui agent reductor (borohidrua de sodiu) sub agitare ultrasonică (15-30 minute); (iii)) reacția in câmp de microunde, când întreaga masă de reacție este introdusă in cilindrii reactorului (CIEM, model Mars-6), unde este încălzită in la temperaturi cuprinse între 40-100 °C, putere de 800 W, timp de reacție 10-30 de minute; (iv) prelucrarea produsului de reacție prin spă lare cu un amestec de apă și alcool etilic, urmată de uscare prin liofilizare.
2. Grafenă dopată cu aur, **caracterizată prin aceea că**, prezintă o suprafață specifică între 150-300 m²/g, o porozitate mare și o structura mezoporoasă ordonată, ceea ce conferă potențial de material catalitic.



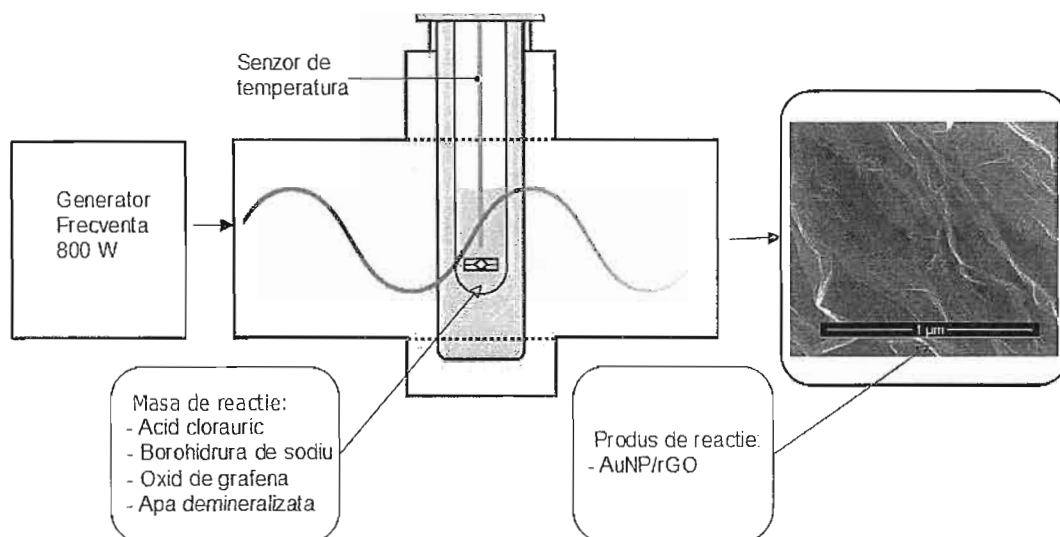
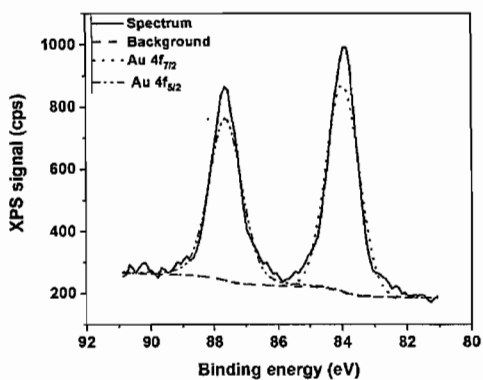


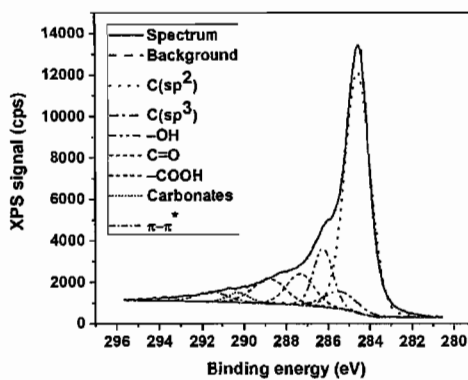
Figura 1. Procedeu de obținere materialelor grafenice dopate cu nanoparticule de aur, conform invenției

Handwritten signature

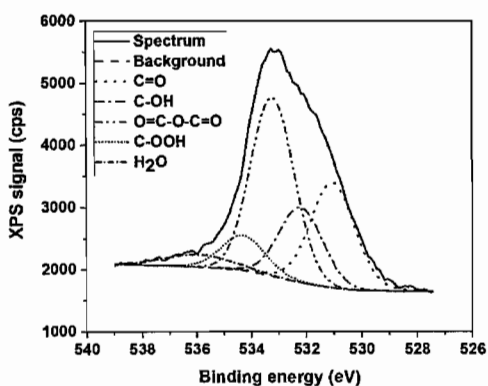
Handwritten signature



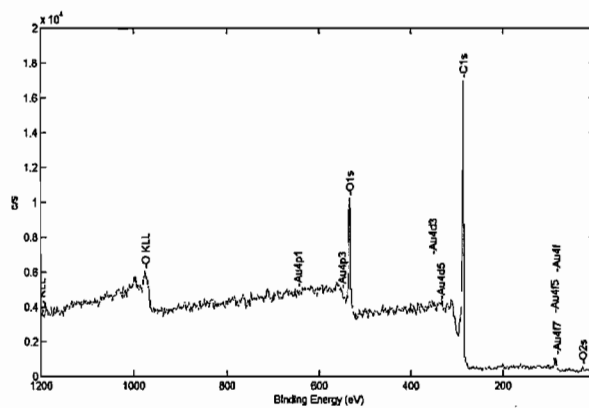
Au 4f



C 1s



O 1s



Spectrul larg

Figura 2. Spectre high-resolution obținute prin analiza XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

Handwritten signature

Handwritten signature

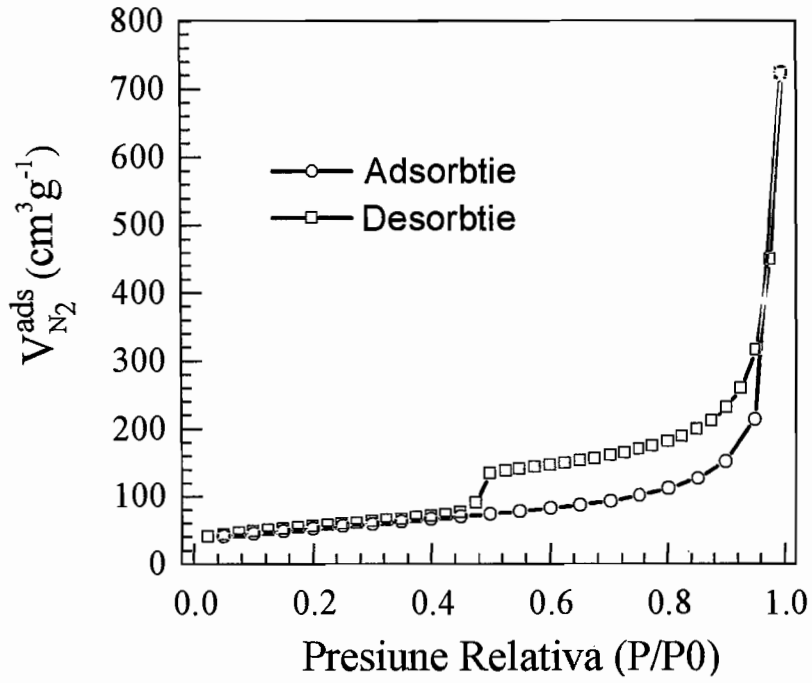


Figura 3. Izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda BET

Handwritten signature

Handwritten signature

Handwritten signature



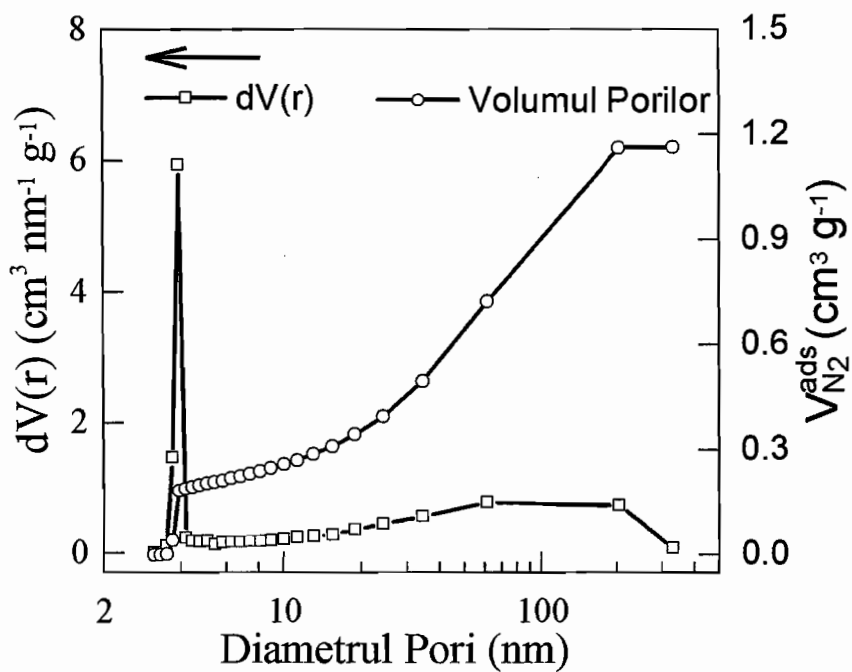


Figura 4. Distribuția mărimii porilor obținute prin metoda BJH

Handwritten signature

Handwritten signature

Handwritten signature



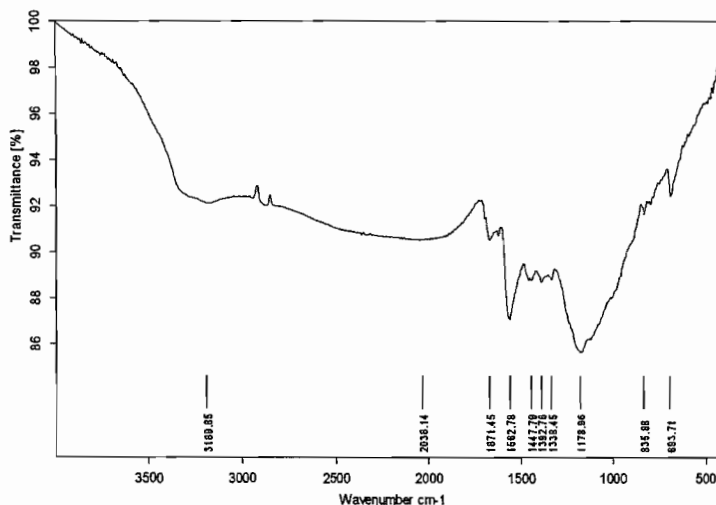


Figura 5. Măsurătorile de spectroscopie cu infraroșu Fourier (FTIR)