



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00803

(22) Data de depozit: 03/12/2020

(41) Data publicării cererii:
28/05/2021 BOPI nr. 5/2021

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI
IZOTOPICE-ICSI, STR. UZINEI NR.4,
COD 240050, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:
• ION-EBRASU DANIELA, STR.COSTA,
NR.4, SAT COASTA, COMUNA PAUSESTI
MAGLASI, VL, RO;
• ANDREI RADU DORIN, STR.SEGARCEA,
NR.50, SAT LIVEZI, COMUNA PODARI, DJ,
RO;

• JIANU CĂTĂLIN, CALEA LUI TRAIAN
NR.144, BL.4, SC.C, AP.10,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• ENACHE STĂNICA, STR. FORJEI, NR.4,
BL.26, AP.2, BRAȘOV, BV, RO;
• ENACHE ADRIAN,
STR. COLONEL BĂDESCU NR.11,
BL.CAPELA, SC.A, AP.1,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• CARCADEA ELENA, CALEA LUI TRAIAN
NR.60, BL.S31, SC.A, ET.4, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• VARLAM MIHAI, STR. VASILE
OLĂNESCU NR. 14, BL.C10, SC.B, ET.1,
AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) PROCEDU DE SINTEZĂ DE GRAFENE POROASE
FUNCȚIONALIZATE CU AZOT PENTRU DISPOZITIVE
ELECTROCHIMICE DE PRODUCERE A ENERGIEI
ELECTRICE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a grafenelor poroase funcționalizate cu azot pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice de tipul pilelor de combustibil și electrolizoarelor. Procedeu conform invenției are două etape:

a) sintetizarea grafenei poroase prin metoda de depunere chimică din fază de vapori utilizând sistemul de depunere CVD, folosind drept sursă de carbon etilena C_2H_4 și ca matrită o spumă de Ni comercială cu grosimea de 1,6 μm și porozitatea 70%, se controlează procesul până când structurile grafenice să ocupe în întregime scheletul de Ni utilizat drept matrită, astfel încât după îndepărtarea scheletului de Ni să se obțină o grafenă poroasă de sine stătătoare, transferul și purificarea grafenei poroase fiind realizat utilizând acid clorhidric 37% Merck și apă distilată 18,2 M Omega, probele rezultate având o grosime de 1,6 mm și o densitate masică de 12 mg/cm^3 care corespunde unei arii de 49 cm^2 , și

b) se prepară grafena poroasă dopată cu N utilizând metoda hidrotermală, dizolvând 0,2135 g uree și respectiv 0,4144 g uree în 80 ml de apă demineralizată, soluția se agită timp de 5 min. într-o incintă teflonată adăugându-se amoniac picătură cu picătură până când pH-ul soluției atinge valoarea 10, se adaugă ulterior și 2 ml de hidrazină hidratată ca agent reducător, soluția astfel obținută fiind introdusă într-o

autoclavă de inox prevăzută cu incintă de teflon, grafena poroasă este imersată în soluția din incinta teflonată, autoclava se încălzește într-o etuvă la 180°C timp de 3 ore, iar după răcire grafena poroasă se scoate din soluție și este tratată termic într-o atmosferă controlată de azot la o temperatură de 200°C pentru 1 oră și la 600°C pentru trei ore.

Revendicări: 2
Figuri: 10

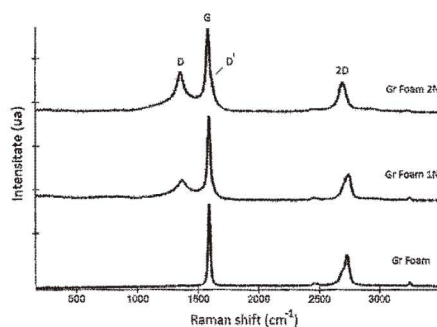


Fig. 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	22 08 03
Data depozit	03 -12- 2020

Procedeu de sinteză de grafene poroase funcționalizate cu azot pentru dispozitive electrochimice de producere a energiei electrice

Descriere

Producerea și stocarea energiei este, fără îndoială, una dintre marile provocări pentru o societate durabilă [1,2]. Prosperitatea socială și dezvoltarea economică a unei lumi moderne depind în mod semnificativ de dezvoltarea sustenabilă de sisteme de conversie și stocare a energiei [2]. Ca urmare a revoluției industriale manifestată, printre altele, prin creșterea masivă a consumului de combustibili fosili neregenerabili, a apărut și necesitatea găsirii de soluții noi pentru producerea de energie „curată”, fără emisii poluante și gaze cu efect de seră, cu eficiența energetică ridicată și la prețuri accesibile. Un pas esențial în această privință îl constituie dezvoltarea de nanomateriale și sisteme și dispozitive electrochimice inovative, ecologice și versatile pentru aplicații portabile și mobile (telefoane, laptop-uri, vehicule pe bază de pile de combustibil, hibride și electrice) [3]. În acest sens, grafena este considerată materialul revoluționar care va transforma secolul al XXI-lea. Grafenele sunt materiale bidimensionale dispuse într-o rețea hexagonală de tipul fagurelui de miere, formate dintr-un singur strat de grafit cu o grosime de numai 0,345 nm. Grafenele sunt formate din atomi de carbon într-o stare de hibridizare sp^2 , aranjați astfel încât fiecare atom de carbon este legat covalent la alți trei, al patrulea fiind delocalizat și având rolul de conducție [4, 5]. Grafena are stabilitate chimică și mecanică mare, conductivitate termică ridicată, arie mare a suprafeței specifice și conductivitate electronică excelentă obținută prin creșterea nivelului Fermi al benzii de conducție. În ultimii ani, s-au efectuat numeroase studii referitoare la modalitatea în care poate fi modificată structura grafenei prin funcționalizare cu diferite molecule și atomi, în vederea îmbunătățirii proprietăților mecanice, termice, electronice și electrochimice necesare utilizării lor în dispozitive electrochimice de producere a energiei electrice cum sunt de pilele de combustibil, bateriile, supercapacitoarele, etc. [5-9].

Funcționalizarea grafenei se poate realiza prin două metode chimice, covalentă și necovalente. În cazul funcționalizării covalente, se realizează legături covalente în urma cărora atomii de carbon aflați într-o stare de hibridizare sp^2 sunt transformați în orbitali de tip sp^3 [10]. Metoda funcționalizării covalente a grafenelor este caracterizată prin prezența grupărilor funcționale legate de structura grafenei prin forțe intermoleculare, cu energie de legătură mare, care modifică starea de hibridizare sp^2 a structurii grafenei ceea ce duce la formarea de defecte și scăderea conductivității electrice [11]. Cel mai folosit tip de funcționalizare este introducerea de grupări care conțin oxigen pe suprafața grafenei și formarea de grupări ionice de tipul COO^- , $COOH$, CO sau OH [12].

Grafenele pot fi funcționalizate de asemenea, prin metode necovalente care se realizează prin legarea grupărilor ionice funcționale de structura grafenei prin legături slabe de tip π - π , van der Waals, dipol-dipol și electrostatice [13]. În general, compuşii ionici, metalici sau organometalici cum sunt Al^{3+} , Mn^{3+} , CuO_2^{2-} , Fe_3O_4 , $MnFeO_4^{2+}$ [14-16], lichidele ionice și poli-ionice cum sunt polivinilimidazol, polivilpirolidone, trifenil și derivate ale pirenei pot fi utilizați la funcționalizare necovalentă a grafenei [12-17].

De asemenea, compuşii pe baza de polimeri organici sunt utilizați atât la funcționalizarea covalentă, cât și necovalentă, aceasta depinzând de natura forțelor de legătură dintre grafena și materialul folosit la funcționalizare [18,19].

Utilizarea grafenei funcționalizată (dopată) cu azot drept catalizator nemetalic stabil și foarte eficient pentru reacția de reducere a oxigenului (ORR), de producere a hidrogenului (HER) și de

JE *JE* *RAndrei* *ajm*



obținere a oxigenului (OER) reprezintă o inovație pentru electrocatalizatorii ce conțin azot cu aplicații în pilele de combustibil și electroliizoare [20,21].


Grafenele pot fi utilizate la realizarea de electrozi pentru supercapacitoare [22] și, senzori [23], precum și pentru bateriile Li-ion (LIB) în scopul creșterii numărului de cicluri de încărcare/descărcare, a temperaturii de funcționare și a capacității de current [24]. Studiile recente sugerează că doparea cu azot poate îmbunătăți comportamentul capacitiv al materialelor carbonice poroase. În acest sens, au fost sintetizate diferite materiale pe bază de carbon dopat cu azot cu structuri variate cum sunt: carbon poros dopat cu azot, nanotuburi de carbon dopate cu azot 1-D (NCNT), nanofibre dopate cu azot (NCNF), grafene 2-D dopate cu azot (NG), precum și nanostructuri 3-D ierarhice cu dimensiuni diferite. Pentru realizarea compusilor carbonici dopați cu azot, trebuie avute în vedere următoarele proprietăți: morfologia, dimensionalitatea și configurația. În general, există patru tipuri de azot prezent în materialele carbonice dopate cu azot, acesta depinzând de modul de legare, și anume: azot pirolic, azot piridinic, azot cuaternar/azot grafitic și oxizi de azot ai azotului piridinic [23].

Pentru prepararea materialelor carbonice dopate cu azot există două metode primare, și anume metoda de post-tratament (*ex situ*) și metoda sintetică *in situ* [21,25-27]. Metoda de post-tratament (*ex situ*) se realizează prin tratamentul termic direct al carbonului cu precursori ce conțin azot, unde carbonul este funcționalizat printr-un procedeu chimic umed, urmat de carbonizarea hidrotermală (HTC) și/sau călirea la temperatura înaltă [27]. O altă posibilă metodă *ex situ* o constituie descărcarea în plasmă în câmp electromagnetic (DC și RF), și microunde [28,29]. Carbonul utilizat într-o astfel de reacție poate fi carbon activat, nanotuburi de carbon (CNT), grafenă și oxid de grafenă. Metoda hidrotermală este cea mai folosită la ora actuală, precursorii utilizați în reacția de funcționalizare *ex situ* fiind cei care conțin azot precum hidrazina și amoniacul [30], ureea [31], melamina [32,33], carbonat de amoniu [34], polianilina [35], etc.

În prezentul brevet este descris un procedeu inovativ de sinteză de grafenă poroasă (GrFoam) obținută prin metoda de depunere chimică din fază de vapori (CVD) utilizând sistemul de depunere CVD "EasyTube®3000Ext Graphene&Carbon Nanotube Grown System" folosind drept sursă de carbon etilena (C_2H_4). În vederea obținerii structurii de grafenă poroasă s-a utilizat drept șablon o spumă de nichel comercială cu grosime 1,6 μm și porozitate 70%. Controlul parametrilor de lucru s-a realizat în așa fel încât în urma procesului CVD să se obțină structuri grafenice care să acopere în întregime scheletul de nichel care este folosit drept matriță, astfel încât, după îndepărtarea sa, să se obțină o grafenă poroasă de sine statatoare [36]. Transferul și procesul de purificare al grafenei poroase 3D a fost realizat utilizând acid clorhidric (37%, Merck), și apă distilată (18.2 M Ω) [36]. Probele de grafenă 3D rezultate au o grosime de 1,6 mm și o densitate masică de 12 mg/cm³ ce corespunde unei arii de 49 cm² [36].

Pentru etapa de funcționalizare cu azot în 2 concentrații diferite s-au folosit următorii reactivi chimici: uree (Merck), soluție de hidroxid de amoniu (28-30% NH_3 , Sigma-Aldrich) și hidrazină hidratată (50-60%, Sigma-Aldrich).

Pentru prepararea grafenei poroase dopată cu azot a fost folosită metoda hidrotermală, dizolvând 0,2135g uree și respectiv 0,4144g uree în 80 mL de apă demineralizată. Soluția de uree a fost apoi agitată timp de 5 min într-o incintă teflonată adăugându-se apoi amoniac picătură cu picătură până ce pH-ul soluției a atins valoarea 10. Ulterior a fost adăugată 2 mL de hidrazină hidratată ca și agent reducător, soluția astfel obținută fiind introdusă într-o autoclavă de inox prevăzută cu încălzire de Teflon. Grafena poroasă a fost imersată în soluție utilizând un suport teflonat pentru a ușura atât introducerea cât și scoaterea acesteia din incinta teflonată aferentă autoclavei.

R. Andreea
SS
SS
SS
SS


Funcționalizarea propriu-zisă a grafenei cu azot s-a realizat în două etape. Prima etapă constă în încălzirea autoclavei într-o etuvă la 180 °C pentru 3 h, în condiții statice. După răcirea, grafena poroasă a fost tratată termic în atmosferă controlată de azot la 200 °C pentru 1h și la 600 °C pentru 3h. În Tabelul 1 sunt prezentate condițiile de funcționalizare cu azot ale probelor GrFoam1N-2N comparativ cu proba de referință GrFoam.

Tabelul 1. Condițiile de funcționalizare cu azot ale probelor GrFoam1N-2N comparativ cu proba de referință GrFoam.

<i>Nr. proba</i>	<i>Condiții de funcționalizare</i>
GrFoam	Grafenă poroasă
GrFoam 1N	Grafenă poroasă funcționalizată cu 0,2135 g uree
GrFoam 2N	Grafenă poroasă funcționalizată cu 0,4144 g uree

Pentru a pune în evidență prezența azotului probele astfel obținute au fost caracterizate structural prin spectroscopie Raman folosind sistemul AFM- Raman Witec alpha-300 RAS+, domeniul spectral utilizat fiind între 1000 și 3000 cm^{-1} , sursa de excitație fiind un laser cu Argon-ion cu lungimea de undă de 532 nm și 5s timp de integrare.

În cazul celor trei probe, se observă, în principal, prezența a trei picuri importante în spectrul Raman:

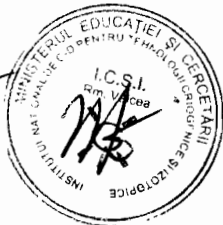
- Banda G la 1590 cm^{-1} care este foarte sensibilă la afecțiile de deformare și este un bun indicator al numărului de straturi de grafenă [37].

- Banda D de la 1357 cm^{-1} care este datorată prezenței defectelor în material și întreruperii rețelei sp^2 a grafenei și formarea de legături carbon-material dopant, ducând la distorsiunea și deschiderea inelelor aromatice. Intensitatea picului D este legată de dimensiunea domeniilor planare cu hibridizare sp^2 . Creșterea intensității picului D indică pierderea simetriei datorate creșterii defectelor și a marginilor, care duc la formarea a mai multor microdomenii sp^3 . Trebuie menționat faptul că raportul dintre picurile D și G (I_D/I_G) este o măsură a gradului de neomogenitate, dezordine și defecte asociate stratului de grafenă obținută prin CVD [38].

- Banda 2D de la 2775 cm^{-1} corespunde dispersiei datorate energiei de excitație laser și este de natură grafitică. Înălțimea și forma picului 2D ne dau informații referitoare la numărul de straturi de grafenă obținute. Cu cât înălțimea picului 2D este mai mare și are forma mai ascuțită, cu atât numărul de straturi de grafenă este mai mic și avem mai puțin material grafitic. Cu cât raportul I_{2D}/I_G crește, scade numărul de straturi de grafenă, pentru o grafenă monostrat această valoare fiind >2 [39,40].

În Figura 1 sunt prezentate spectrele Raman normalizate ale probelor de grafenă poroasă funcționalizată, GrFoam, GrFoam1N și GrFoam2N. În cazul probei GrFoam, aceasta prezintă doar benzile G și 2D. Absența benzii D care este o caracteristică a gradului de dezordine a rețelei sp^2 a grafenei [41], se poate datora fie numărului mic de defecte, fie picul D nu este vizibil datorită simetriei cristaline a grafenei poroase [42]. Conform datelor din literatură [43], în cazul în care valoarea raportului I_{2D}/I_G egală cu 2, grafena are o structură mono-strat. Pentru o valoare a raportului I_{2D}/I_G între 1 și 2, grafena are o structură cu două straturi, iar dacă raportul I_{2D}/I_G este mai mic decât 1, aceasta este multi-strat. În cazul probei GrFoam, raportul I_{2D}/I_G este egal cu 0,5 (Tabelul 2), ceea ce demonstrează faptul că în urma procesului de creștere prin metoda CVD s-a obținut o grafenă cu un număr de straturi multiple. În cazul probelor GrFoam1N și GrFoam2N, acestea prezintă benzile D, G, D D' și 2D, ceea ce demonstrează prezența defectelor

SE ȘS Andrei



datorate introducerii azotului în structura grafenei poate. De asemenea, se observă atât o creștere a picului D' pentru proba GrFoam2N, cât și raportul I_D/I_G (Tabelul 2), ceea ce demonstrează creșterea numărului de defecte apărute în urma creșterii concentrației de azot din structura grafenei poroase. Se poate spune astfel că toate probele, atât cele funcționalizate cât și proba GrFoam, au un număr mare de straturi de tip grafitic.

Tabelul 2. Raportul intensității dintre banzile I_D/I_G și respectiv I_{2D}/I_G

Proba	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
GrFoam	-	0,5
GrFoam1N	0,23	0,32
GrFoam2N	0,46	0,25

Stabilitatea termică a probelor a fost analizată utilizând metoda termogravimetrică folosind un sistem TGA-DSC Jupiter STA 449 de la Netzch, în domeniul 27 °C - 1000 °C, la o viteză de încălzire de 10 °C/min. Din Figura 2 în care sunt prezentate spectrele suprapuse ale celor trei probe, se observă că toate cele două curbe funcționalizate cu uree prezintă o pierdere de masă în domeniul 550 °C – 850 °C datorită descompunerii termice a grupărilor funcționale ce conțin azot și oxigen, urmată apoi de degradarea completă a grafenei. De asemenea, se observă că odată cu creșterea conținutului de uree, crește și pierderea de masă, dar și stabilitatea termică a grafenei dopate cu azot, ceea ce demonstrează că s-a reușit funcționalizarea cu azot a probelor experimentale de grafenă poroasă.

Conductivitatea electrică a grefenelor a fost măsurată simultan în patru puncte cu ajutorul unui sistem de măsură de tip multimetru digital Keithley 2000 Series. Valoarea rezistenței astfel determinate s-a folosit la calculul conductivității electrice (S/cm) utilizându-se formula (1):

$$\sigma = \frac{l}{R * A} \quad (1)$$

unde: σ este conductivitatea electrică (S/cm); R este rezistența (ohm); l este grosimea probei sau distanța dintre cei doi electrozi între care a fost pusă grafena (mm), care variază odată cu presiunea aplicată probei prin strângerea fină a surubului de reglaj; A este suprafața probei (cm²), diametrul probei fiind de 8 mm.

În Figura 3 sunt prezentate curbele suprapuse ale conductivității electrice având și o imagine decupată în domeniul 1,6 – 1,4 mm grosime ale probelor măsurate. Se observă astfel o creștere, pentru fiecare probă, a conductivității electrice odată cu creșterea presiunii și implicit cu scăderea grosimii probei. Prin presare, are loc închiderea porilor grafenei și transformării probei într-un material cu structură și proprietăți apropiate grafitului și respectiv a grafitului dopat cu azot. Se observă de asemenea că pe măsură ce cantitatea de uree crește, conductivitatea electrică scade datorită caracterului semiconductor pe care îl capătă proba odată cu introducerea azotului în structura grafenei. Valorile conductivității electrice corespunzătoare grosimii de 1,6 mm sunt prezentate în Tabelul 3, pentru fiecare probă măsurată.

Tabelul 3. Valorile conductivității electrice corespunzătoare grosimii de 1,6 mm

Nr. proba	Conductivitatea electrica (S/m)
GrFoam	48,9 10 ⁻²
GrFoam1N	39,7 10 ⁻²
GrFoam2N	32,2 10 ⁻²

Pentru a pune în evidență proprietățile electrochimice ale modelelor experimentale de grafenă poroasă și dopată cu azot, s-au utilizat metode de voltametrie ciclică și galvanometrică.

[Handwritten signatures and initials]




Experimentele de voltametrie ciclică au fost realizate folosind un potențostat/galvanostat PARSTAT 2273. Celula electrochimică este formată dintr-un reactor din sticlă în care este introdusă soluția de electrolit ce conține 0.1 M KOH electrodul de referință de Ag/AgCl, electrodul auxiliar format dintr-o folie de Pt și electrodul de lucru reprezentat de electrodul rotativ de oțel inox pe care a fost depusă proba de referință GrFoam și respectiv cele de grafenă dopată GrFoam1N-2N. Curbele de voltametrie ciclică au fost realizate potențiostatic, cu o viteză de scanare de 50mV/s în intervalul (0 – 0.8 V), în atmosfera saturate de oxigen.

Din analiza curbelor din Figura 4, se observă o creștere a activității catalitice față de reacția de producere a oxigenului (OER) și cea de reducere a oxigenului (ORR). De asemenea, se observă o deplasare spre stânga a picului aferent reacției ORR cu aproximativ 35 mV corespunzătoare probei GrFoam2N față de proba de referință GrFoam. În cazul probei GrFoam2N, are loc o deplasare cu aproximativ 150 mV către potențial mai mic (spre stânga) a reacției de producere a oxigenului (OER), ceea ce recomandă utilizarea grafenei poroase funcționalizate cu azot la realizarea de electrozi nanostructurați pentru pile de combustibil, electroliză și baterii. Din analiza curbelor din Figurile 5 și 6, se observă o creștere a activității catalitice față de reacția de producere a oxigenului (OER) și cea de reducere a oxigenului (ORR), pentru ambele probe, odată cu creșterea numărului de cicluri. Este deosebit de important de menționat că stabilitatea electrochimică se îmbunătățește odată cu mărirea cantității de uree și implicit a celei de azot introdus în structura probei de grafenă poroasă, proba GrFoam2N având o stabilitate electrochimică de 3 ori mai mare decât cea corespunzătoare probei GrFoam1N. Aceste rezultate sunt în deplină concordanță cu cele obținute prin analiză Raman și analiză termică TGA, precum și cele de conductivitate electrică prezentate anterior.

Pentru evaluarea reacțiilor de evoluție a hidrogenului (HER) și respectiv a oxigenului (OER) s-a utilizat metoda galvanostatică, în 1M KOH. Aceasta constă în aplicarea unui curent și măsurarea tensiunii folosind același montaj experimental ca și în cazul măsurătorilor de voltametrie ciclică, cu excepția faptului că pentru măsurătorile de curent-tensiune s-a folosit o sursă de curent Keithley 2651A și un voltmetru digital. Probele de grafenă au fost caracterizate comparativ cu un catalizator de platină comercial. În Figura 7 sunt prezentate curbele de curent-tensiune obținute în regim galvanostatic ale probelor GrFoam1N-2N și proba de referință GrFoam comparativ cu un catalizator de platină comercial, în domeniul 0 - 51 mA cm⁻². În Figura 8 sunt prezentate curbele Tafel corespunzătoare curbelor din Figura 7. Din analiza valorilor pantelor, se observă că mecanismul reacției de producere a hidrogenului (HER) corespunzător probelor de grafenă prezentate în prezentul brevet este similar cu cel al platinei, dar activitatea catalitică este mai mică decât cea aferentă catalizatorului comercial de platină. De asemenea, tot din Figura 8 se poate concluziona faptul că proba de GrFoam2N are cea mai bună activitate catalitică dintre probele cu grafenă poroasă, având o pantă de 383 mV dec⁻¹, mai mare decât cea corespunzătoare catalizatorului comercial de platină care are valoarea de 192 mV dec⁻¹.

Comparativul probelor față de reacția de evoluție a oxigenului (OER) a fost analizat urmând același protocol ca și în cazul reacției HER. Figura 9 prezintă curbele de curent-tensiune obținute în corepunzătoare reacției OER. Analizând rezultatele prezentate în figurile 9 și 10, se poate observa că probele de grafenă poroasă au activitate catalitică mai bună decât catalizatorul comercial de platină, lucru dovedit și de valorile pantelor prezentate în Figura 10. De asemenea putem concluziona că la fel ca și în cazul reacției de evoluție a hidrogenului, cea mai mică pantă, 303 mV dec⁻¹, este cea corespunzătoare probei cu grad de funcționalizare mai mare, GrFoam2N.

R. Andruș
SE *SA* *SA* *SA* *SA*



Bibliografie

[1] Maria ILIUȚ, Sinteza și caracterizarea unor noi nanocompozite pe bază de grafene cu proprietăți optice și electronice îmbunătățite, Rezumatul tezei de Doctorat, Universitatea Babeș – Bolyai, Facultatea de Fizică, 2013.

[2] I.V. Antonova, Chemical vapor deposition growth of graphene on copper substrates: current trends, *Physics - Uspekhi* 56 (10) 1013 - 1020 (2013).

[3] G.R. Zhang, B.J.M. Etzold, Ionic liquids in electrocatalysis, *J. Energy Chem.* 25, 199-207, 2016.

[4] A.K. Geim & K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6, 183-191 (2007).

[5] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, The electronic properties of graphene, *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, VOLUME 81, JANUARY–MARCH 2009.

[6] Hyun-Jung Choi, Sun-MinJunga, Jeong-MinSeoa, DongWookChangb, Liming Daic, Jong-Beom Baek, Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors, *Nano Energy* (2012) 1, 534–551.

[7] Konggang Qu, Yao Zheng, Xianxi Zhang, Ken Davey, Sheng Dai Shi Zhang Qiao, Promotion of Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction on Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets with Secondary Heteroatoms, *ACS Nano* 2017, 11, 7293–7300.

[8] Xianglong Li, Linjie Zhi, Graphene Hybridization for Energy Storage Applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 3189–3216

[9] Mingjun Jing, Tianjing Wu, Yazheng Zhou², Xilong Li, Yong Liu, Nitrogen-Doped Graphene via In-situ Alternating Voltage Electrochemical Exfoliation for Supercapacitor Application, *Front. Chem.*, 04 June 2020.

[10] Daukiya L., Mattioli C., Aubel D., Hajjar-Garreau S., Vonau F., Denys E., Reiter G., Fransson J., Perrin E., Bocquet M.-L., Bena C., Gourdon A. and Simon L., Covalent functionalization by cycloaddition reactions of pristine defect-free graphene, *ACS Nano*, 11, 627-634, (2017).

[11] Vecera P., Chacón-Torres J.C., Pichler T., Reich S., Soni H.R., Görling A., Edlthammer K., Peterlik H., Hauke F. and Hirsch A., Precise determination of graphene functionalization by in situ Raman spectroscopy, *Nat. Commun.* 8, 1-9, (2017).

[12] Parviz D., Das S., Ahmed H.S., Irin F., Bhattacharia S. and Green M.J., Dispersions of non-covalently functionalized graphene with minimal stabilizer, *ACS Nano*, 6, 8857-8867, (2012).


[13] Eigler S. and Hirsch A., Chemistry with graphene and graphene oxide - challenges for synthetic chemists, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 2-21, (2014).

[14] Wang J., Yu S., Zhao Y., Wang X., Wen T., Yang T., Ai Y., Chen Y., Hayat T., Alsaedi A. and Wang X. Experimental and theoretical studies of ZnO and MgO for the rapid coagulation of graphene oxide from aqueous solutions, *Sep. Purif. Technol.*, 184, 88-96, (2017d).

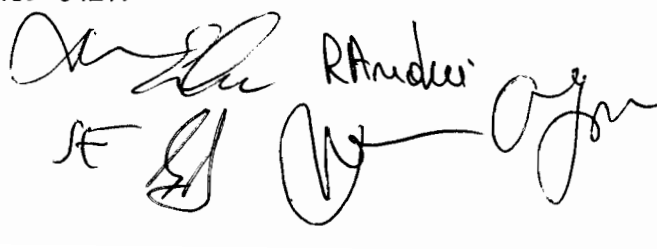
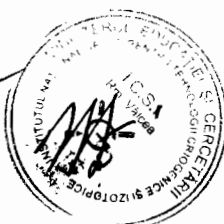
[15] Bisht A., Srivastava M., R. Kumar R.M., Lahiri I. and Lahiri D., Strengthening mechanism in graphene nanoplatelets reinforced aluminum composite fabricated through spark plasma sintering, *Mater. Sci. Eng. A*, 695, 20-28, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.04.009>

[16] Zheng L.L., Pi F.W., Wang Y.F., Xu H., Zhang Y.Z. and Sun X.L., Photocatalytic degradation of acephate, omethoate, and methyl parathion by Fe₃O₄@ SiO₂@mTiO₂ nanomicrospheres, *J. Hazard. Mater.* 315, 11-22, (2016).

R. Andreei
RF *SL* *W* *ym*



- [17] Muralikrishna S., Sureshkumar K., Yan Z., Fernandez C. and Ramakrishnappa T., Non-enzymatic amperometric determination of glucose by CuO nanobelt graphene composite modified glassy carbon electrode, *J. Braz. Chem. Soc.* 8, 1632-1641, (2015).
- [18] Cai N. and Larese-Casanova P., Application of positively-charged ethylenediamine-functionalized graphene for the sorption of anionic organic contaminants from water, *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 2941-2951, (2016).
- [19] Tamilarasan P. and Ramaprabhu S., Integration of polymerized ionic liquid with graphene for enhanced CO₂ adsorption, *J. Mater. Chem. A*, 3, 101-108, (2015).
- [20] Xuejun Zhou,^a Zhengyu Bai,^b Mingjie Wu,^a Jinli Qiao^{*ab} and Zhongwei Chen, 3-Dimensional porous N-doped graphene foam as a non-precious catalyst for the oxygen reduction reaction, *Journal of Materials Chemistry A* 3(3):3343.
- [21] Chuangang Hu, Liming Dai, Doping of Carbon Materials for Metal-Free Electrocatalysis, *Adv. Mater.* 2018, 1804672.
- [22] Deng, Y., Xie, Y., Zou, K., Ji, X., (2015), Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 4, 1144-1173
- [23] Manpreet Kaur, Manmeet Kaur, Virender K. Sharma, Nitrogen-doped graphene and graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in energy, sensors and environment, *Advances in Colloid and Interface Science* 259 (2018) 44-64
- [24] Zhu, J., Duan, R., Zhang, S., Jiang, N., Zhang, Y., Zhu, J., (2014), The application of graphene in lithium ion battery electrode materials, *SpringerPlus*, 3, 385-392
- [25] L. Q. Jiang, L. Gao, Modified carbon nanotubes: an effective way to selective attachment of gold nanoparticles, *Carbon* 2003, 41, 2923-2929.
- [26] R. A. Sidik, A. B. Anderson, N. P. Subramanian, S. P. Kumaraguru, B. N. Popov, O₂ Reduction on Graphite and Nitrogen-Doped Graphite: Experiment and Theory, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 1787.
- [27] M. M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, Aminated hydrophilic ordered mesoporous carbons, *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 3412.
- [28] N. Bundaleska, J. Henriques, M. Abrashev, A. M. Botelho do Rego, A. M. Ferraria, A. Almeida, F. M. Dias, E. Valcheva, B. Arnaudov, K. K. Upadhyay, M. F. Montemor, E. Tatarova, Large-scale synthesis of free-standing N-doped graphene using microwave plasma.
- [29] Li Zhang, Bingcheng Ji, Kai Wang, Jinyan Song, Synthesis of nitrogen-doped graphene via solid microwave method, *Materials Science and Engineering B*, 185 (2014), 129-133.
- [30] Long, D.; Li, W.; Ling, L.; Miyawaki, J.; Mochida, I.; Yoon, S.H. Preparation of nitrogen-doped graphene sheets by a combined chemical and hydrothermal reduction of graphene oxide. *Langmuir* 2010, 26, 16096-16102
- [31] Xuejun Zhou, Zhengyu Bai,^b Mingjie Wu,^a Jinli Qiao, Zhongwei Chen, 3-Dimensional porous N-doped graphene foam as a non-precious catalyst for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 3343-3350.
- [32] Suhag, D., Singh, A., Chattopadhyay, S., Chakrabarti, S., Mukherjee, M. Hydrothermal synthesis of nitrogen doped graphene nanosheets from carbon nanosheets with enhanced electrocatalytic properties. *RSC Adv.* 2015, 5, 39705-39713.]
- [33] Ren, H., Shi, X., Zhu, J., Zhang, Y., Bi, Y., Zhang, L., Facile synthesis of N-doped graphene aerogel and its application for organic solvent adsorption. *J. Mater. Sci.* 2016, 51, 6419-6427.

[34] Zhang, H.; Kuila, T.; Kim, N.H.; Yu, D.S.; Lee, J.H. Simultaneous reduction, exfoliation, and nitrogen doping of graphene oxide via a hydrothermal reaction for energy storage electrode materials. *Carbon* 2014, 69, 66–78.

[35] Nicolas R. Tanguy, Mohammad Arjmand, Ning Yan, Nanocomposite of Nitrogen-Doped Graphene/Polyaniline for Enhanced Ammonia Gas Detection, *Adv. Mater. Interfaces* 2019, 6, 1900552.

[36] Daniela Ion-Ebrasu, Radu Dorin Andrei, Adrian Enache, Stanica Enache, Amalia Soare, Elena Carcadea, Mihai Varlam, 3-D GRAPHENE GROWTH BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD) FOR ENERGY APPLICATIONS, *Smart Energy and Sustainable Environment* 2020, 23(1): 13-20.

[37] Eckmann A, Felten A, Mishchenko A, Britnell L, Krupke R, Novoselov KS, et al. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano Lett* 012;12(8):3925–30.

[38] Zainab Zafar, Zhen Hua Ni, Xing Wu, Zhi Xiang Shi, Hai Yan Nan, Jing Bai, Li Tao Sun, Evolution of Raman spectra in nitrogen doped graphene, *Carbon* 61 (2013) 57–62.

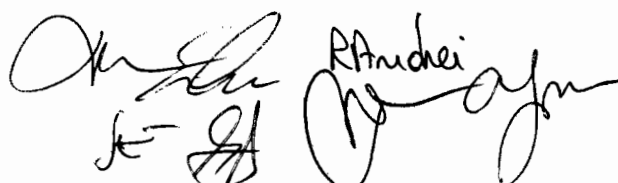

[39] Ni ZH, Ponomarenko LA, Nair RR, Yang R, Anissimova S, Grigorieva IV, et al. On resonant scatterers as a factor limiting carrier mobility in graphene. *Nano Lett* 2010;10:3868–72.

[40] Cancado LG, Jorio A, Martins Ferreira EH, Stavale F, Achete CA, Capaz RB, et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Lett* 2011;11(8):3190–6.

[41] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, R. Saito, *Phil. Trans. R. Soc. A* 368, 5355 (2010).

[42] Banciu, C., Lungulescu, M., Bara, A., Leonat, L., Teisanu, A., (2017). 3D graphene network investigation by Raman spectroscopy. *Optoelectronics and advanced materials – apid communications*, 11(5-6), 368-372.

[43] V. T. Nguyen, H. D. Le, V. C. Nguyen, et al., Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 4, 035012 (2013).

REVEDICARI

1. Procedeu de obținere de grafene poroase funcționalizare cu azot utilizând tratamentul hidrotermal cu amoniac, hidrazină și două cantități diferite de uree, 0,2135 g și respectiv 0,4144 g, a probelor grafenă poroasă (GrFoam) obținute prin metoda de depunere chimică din fază de vapori (CVD), și **caracterizate prin aceea ca** grefenele astfel obținute pot fi utilizate drept catalizator pentru sisteme electrochimice de producere a energiei electrice de tipul pile de combustibil și electrolizor.

2. Procedeu de obținere a grafenelor poroase funcționalizare cu azot conform revendicării 1, **caracterizata prin aceea ca** cele două grafenele dopate cu azot au stabilitate termică și activitate electrochimică îmbunătățită față de proba de referință GrFoam, conductivitate electrică de $39,7 \cdot 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ și repectiv $32,2 \text{ S m}^{-1}$, activitate catalitică mai bună decât proba de referință, în mediul alcalin,.

Onela
SE
RAndrei
OC



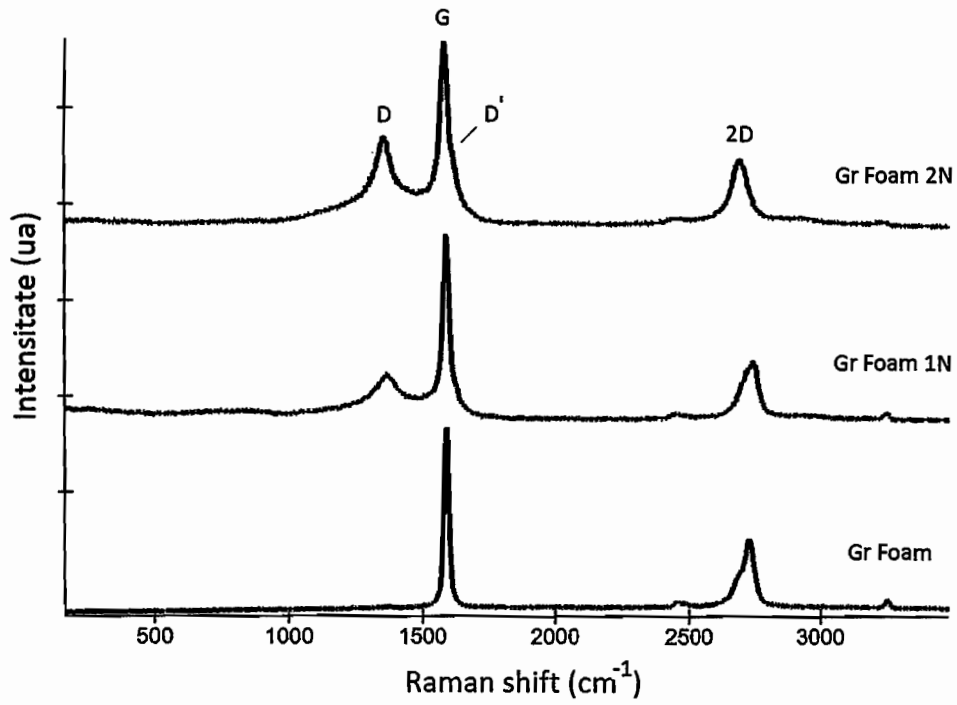


Figura 1. Spectrele Raman normalizate ale probelor de grafenă poroasă funcționalizată, GrFoam, GrFoam1N și GrFoam2N.

Ornela R Andreea
JE SS



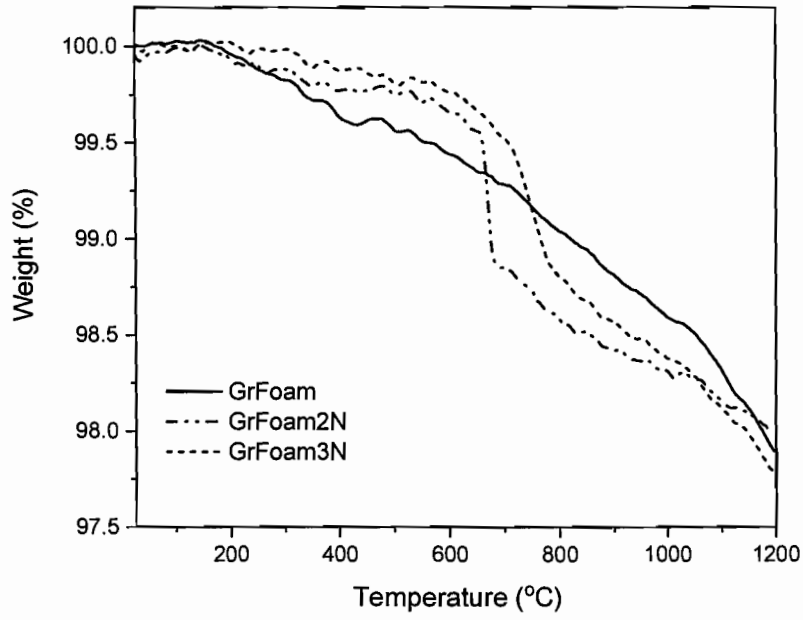


Figura 2. Termogramele TGA corespunzătoare probelor probelor GrFoam1N-2N comparativ cu proba de referință GrFoam.

The text block contains several handwritten signatures and a circular official stamp. One signature is clearly legible as 'R. Andreea'. The stamp is circular and contains the text 'INSTITUTUL NAȚIONAL DE METROLOGIE' and 'ROMANIA' around the perimeter, with a central logo and some illegible text inside.

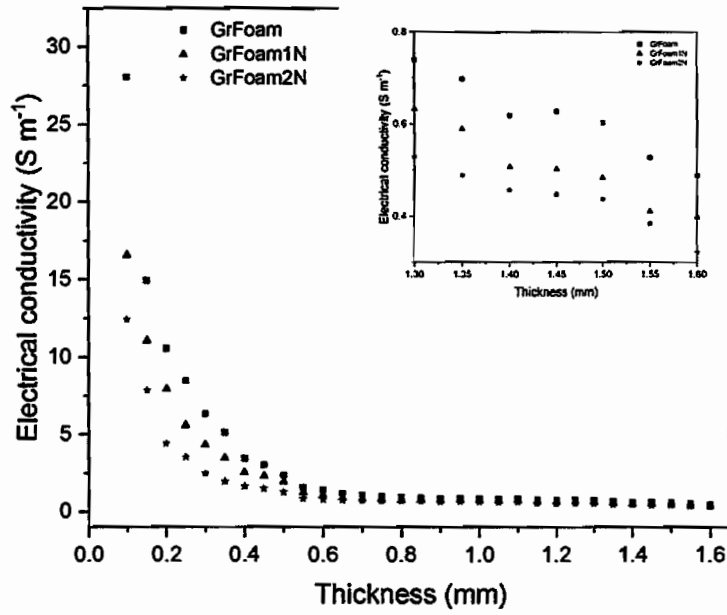


Figura 3. Curbele de conductivitate electrica ale probelor GrFoam1N-2N comparativ cu proba de referință GrFoam.

[Handwritten signatures]
 RAndrei



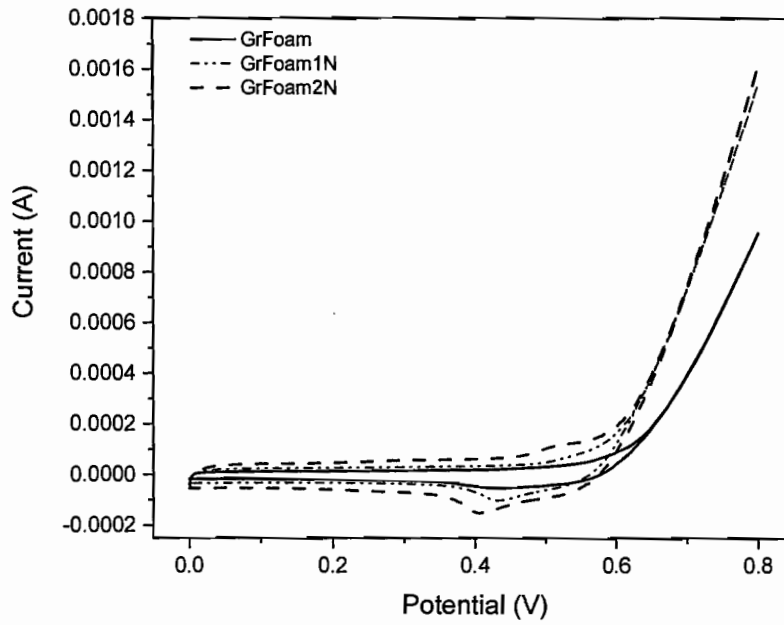


Figura 4. Curbele suprapuse ale probelor GrFoam1N-2N comparativ cu proba de referință GrFoam.

On Silu RAndrei
SE SS *W* *cyu*

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETĂRI ȘTIINȚIFICE
ICSI
1996
Căminul 100, București

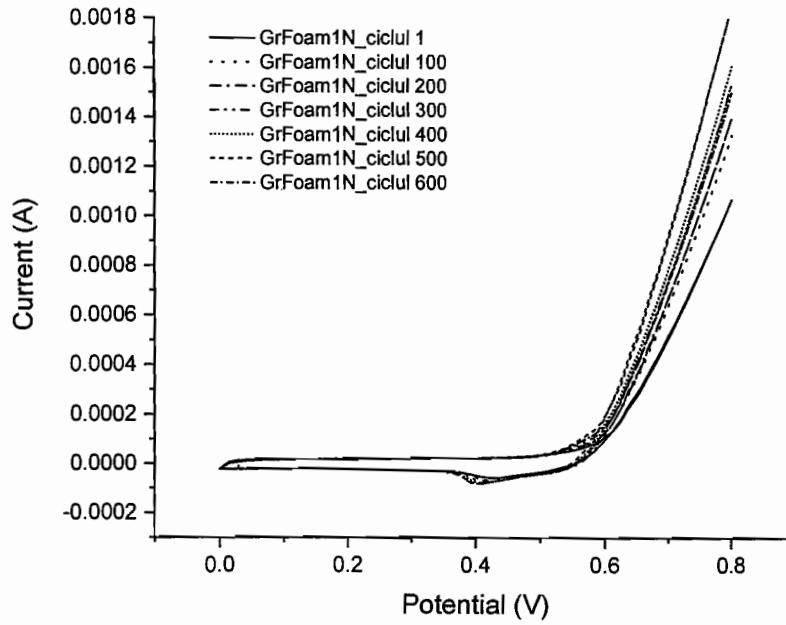


Figura 5. Analiza stabilității electrochimice a probei GrFoam1N în domeniul 1-600 cicluri

R. Andreea
JE SA *RA Andreea*
RA Andreea

INSTITUTUL NAȚIONAL DE FIZICĂ ATOMICĂ
ȘI CENTRUL NAȚIONAL DE REZONANȚĂ
MAGNETICĂ NUCLEARĂ

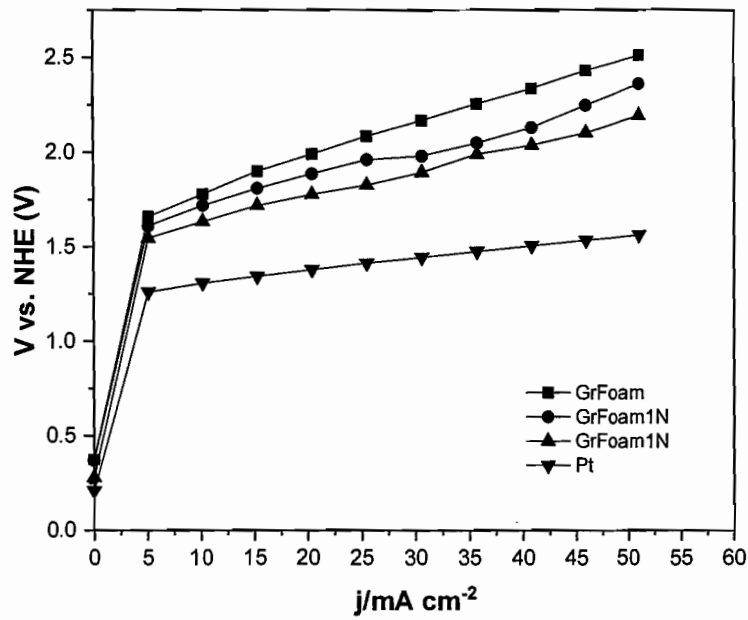

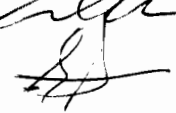




Figura 7. Curbele de curent-tensiune aferente reacției HER, obținute în regim galvanostatic, ale probelor GrFoam1N-2N și proba de referință GrFoam comparativ cu un catalizator de platină comercial.

 R. Andruș
 SE  


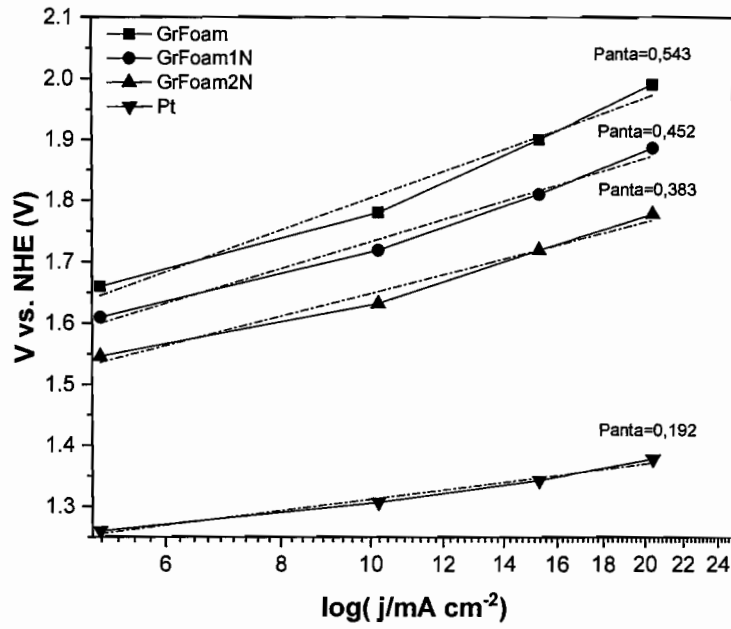


Figura 8. Curbele Tafel a probelor față de HER obținute în regim galvanostatic ale probelor GrFoam1N-2N și proba de referință GrFoam comparativ cu un catalizator de platină comercial.

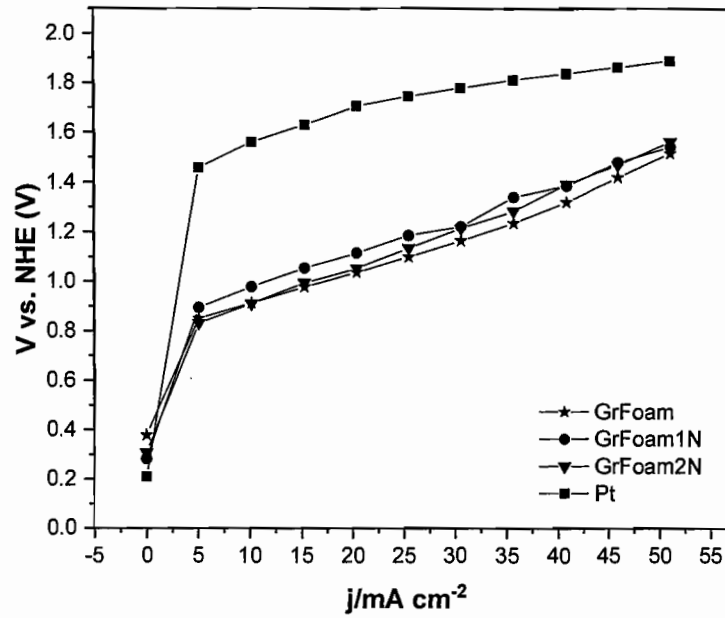


Figura 9. Curbele de curent-tensiune aferente reacției OER, obținute în regim galvanostatic, ale probelor GrFoam1N-2N și proba de referință GrFoam comparativ cu un catalizator de platină comercial.

Am înțeles RAndrei
SE

INSTITUTUL DE CHIMIE
DIN ACADEMIA ROMÂNĂ
BUCUREȘTI

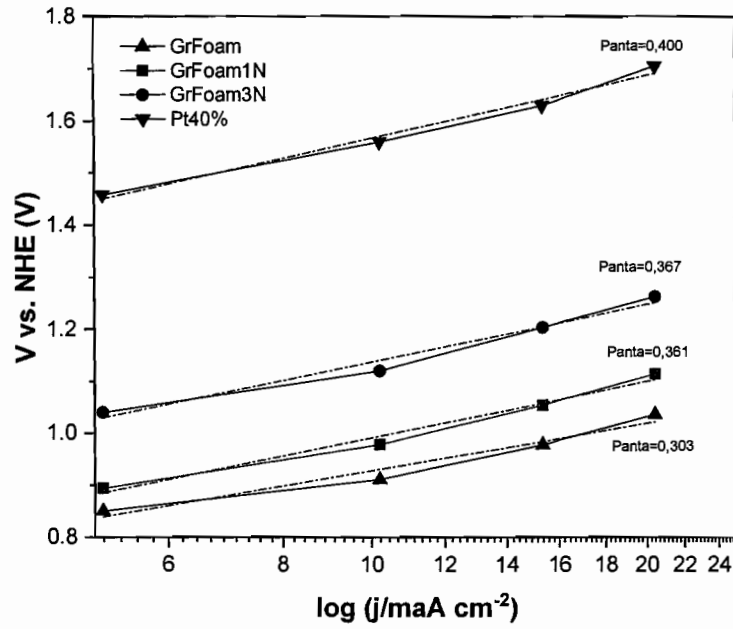


Figura 10. Curbele Tafel a probelor față de OER obținute în regim galvanostatic ale probelor GrFoam1N-2N și proba de referință GrFoam comparativ cu un catalizator de platină comercial.

Handwritten signatures and initials:
 RAndrei
 JF
 SP
 W
 CJM

