



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00803**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2023** BOPI nr. **2/2023**

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

(73) Titular:
• **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 CONSTANTIN**,
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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
O. USTAVYTSKA, Ș.A., "ONE-STEP
ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF
MULTILAYER GRAPHENE
FUNCTIONALIZED WITH NITROGEN",
NANOSCALE RESEARCH LETTERS, 2017;
I. V. ANTONOVA, "CHEMICAL
DEPOSITION GROWTH OF GRAPHENE
ON COPPER SUBSTRATES: CURRENT
TRENDS", PHYSICS-USPEKHI, VOL. 56,
PP. 1013-1020, 2013; **CHEOL-HO LEE Ș.A.**,
"SYNTHESIS AND PROPERTIES OF
NITROGEN AND IODINE
CO-FUNCTIONALIZED GRAPHENE OXIDE
AND ITS ELECTROCHEMICAL
APPLICATIONS", SCIENCE OF
ADVANCED MATERIALS, VOL. 7, PP. 1-6,
2016; **TONG GUO Ș.A.**, "LAYERED MoS²
GRAPHENE FUNCTIONALIZED WITH
NITROGEN-DOPED GRAPHENE
QUANTUM DOTS AS AN ENHANCED
ELECTROCHEMICAL HYDROGEN
EVOLUTION CATALYST", CHINESE
CHEMICAL LETTERS, VOL. 30,
PP. 1253-1260, 2016

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



1 Producerea și stocarea energiei este, fără îndoială, una dintre marile provocări pentru
o societate durabilă [Maria Iliuț, *Sinteza și caracterizarea unor noi nanocompozite pe*
3 *bază de grafene cu proprietăți optice și electronice îmbunătățite*, Rezumatul tezei de
Doctorat, Universitatea Babeș - Bolyai, Facultatea de Fizică, 2013, I.V. Antonova,
5 *Chemical vapor deposition growth of graphene on copper substrates: current trends*,
Physics - Uspekhi, **56**, (10), 1013-1020, (2013)]. Prosperitatea socială și dezvoltarea
7 economică a unei lumi moderne depind în mod semnificativ de dezvoltarea sustenabilă de
sisteme de conversie și stocare a energiei [I.V. Antonova, *Chemical vapor deposition*
9 *growth of graphene on copper substrates: current trends*, *Physics - Uspekhi*, **56**, (10),
1013-1020, (2013)]. Ca urmare a revoluției industriale manifestată, printre altele, prin
11 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
13 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
15 electrochimice inovative, ecologice și versatile pentru aplicații portabile și mobile (telefoane,
laptop-uri, vehicule pe bază de pile de combustibil, hibride și electrice) [G.R. Zhang, B.J.M.
17 *Etzold, Ionic liquids în electrocatalysis*, *J. Energy Chem.* **25**, 199-207, 2016]. În acest
sens, grafena este considerată materialul revoluționar care va transforma secolul al XXI-lea.
19 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
21 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
23 conducție [A.K. Geim & K.S. Novoselov, *The rise of graphene*, *Nat. Mater.* **6**, 183-191
(2007), A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim,
25 *The electronic properties of graphene*, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 81, january-
march 2009]. Grafena are stabilitate chimică și mecanică mare, conductivitate termică
27 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
29 referitoare la modalitatea în care poate fi modificată structura grafenei prin funcționalizare
cu diferite molecule și atomi, în vederea îmbunătățirii proprietăților mecanice, termice,
31 electronice și electrochimice necesare utilizării lor în dispozitive electrochimice de producere
a energiei electrice cum sunt pilele de combustibil, bateriile, supercapacitoarele etc. [A. H.
33 *Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, The electronic*
properties of graphene, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 81, january-march 2009,
35 *Hyun-Jung Choi, Sun-MinJunga, Jeong-MinSeoa, DongWookChangb, Liming Daic,*
Jong-Beom Baek, Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and
37 *supercapacitors*, *Nano Energy*, (2012) 1, 534-551, *Konggang Qu, Yao Zheng, Xianxi*
Zhang, Ken Davey, Sheng Dai Shi Zhang Qiao, Promotion of Electrocatalytic Hydrogen
39 *Evolution Reaction on Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets with Secondary*
Heteroatoms, *ACS Nano* 2017, 11, 7293-7300, *Xianglong Li, Linjie Zhi, Graphene*
41 *Hybridization for Energy Storage Applications*, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 3189-3216,
43 *Mingjun Jing, Tianjing Wu, Yazheng Zhou2, Xilong Li, Yong Liu, Nitrogen-Doped*
Graphene via In-situ Altemating Voltage Electrochemical Exfoliation for
Supercapacitor Application, *Front. Chem.*, 04 June 2020].

45 Funcționalizarea grafenei se poate realiza prin două metode chimice, covalentă și ne-
covalente. În cazul funcționalizării covalente, se realizează legături covalente în urma cărora
47 atomii de carbon aflați într-o stare de hibridizare sp^2 sunt transformați în orbitali de tip sp^3

[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)]. Metoda funcționării covalene 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 [Vecera P., Chacon-Torres J.C., Pichler T., Reich S., Soni H.R., Gorling A., Edelthammer K., Peterlik H., Hauke F. and Hirsch A., *Precise determination of graphene functionalization by in situ Raman spectroscopy*, *Nat. Commun.* **8**, 1-9, (2017)]. Cel mai folosit tip de funcționare este introducerea de grupări care conțin oxigen pe suprafața grafenei și formarea de grupări ionice de tipul COO^- , $COOH$, $COOH$, CO și OH^- [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)].

Grafenele pot fi funcționizate 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 [Eigler S. and Hirsch A., *Chemistry with graphene and graphene oxide-challenges for synthetic chemists*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 2-21, (2014)]. În general, compușii ionici, metalici sau organometalici cum sunt Al^{3+} , Mn^{3+} , CuO_2^{2-} , Fe_3O_4 , $MnFeO_2^{2+}$ [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), 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>, 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)], lichidele ionice și poli-ionice cum sunt polivinilimidazol, polivilpirolidone, trifenil și derivate ale pirenei pot fi utilizați la funcționizare necovalentă a grafenei [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); Eigler S. and Hirsch A., *Chemistry with graphene and graphene oxide-challenges for synthetic chemists*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 2-21, (2014), 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), 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>, 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), 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)].

1 De asemenea, compușii pe bază de polimeri organici sunt utilizați atât la funcționali-
 2 zarea covalentă, cât și necovalentă, aceasta depinzând de natura forțelor de legătură dintre
 3 grafenă și materialul folosit la funcționalizare [Cai N. and Larese-Casanova P., *Application*
 4 *of positively-charged ethylenediamine-functionalized graphene for the sorption of*
 5 *anionic organic contaminants from water*, J. Environ. Chem. Eng. 4, 2941-2951, (2016),
 6 Tamarasan P. and Ramaprabhu S., *Integration of polymerized ionic liquid with*
 7 *graphene for enhanced CO₂ adsorption*, J. Mater. Chem. A, 3, 101-108, (2015)].

8 Utilizarea grafenei funcționalizată (dopată) cu azot drept catalizator nemetalic stabil
 9 și foarte eficient pentru reacția de reducere a oxigenului (ORR), de producere a hidrogenului
 10 (HER) și de obținere a oxigenului (OER) reprezintă o inovație pentru electrocatalizatorii ce
 11 conțin azot cu aplicații în pilele de combustibil și electroizoare [Xuejun Zhou, a Zhengyu
 12 Bai, b Mingjie Wu, a Jinli Qiao*ab and Zhongwei Chen, *3-Dimensional porous N-doped*
 13 *graphene foam as a non-precious catalyst for the oxygen reduction reaction*, Journal
 14 of Materials Chemistry A, 3(3):3343, Chuangang Hu, Liming Dai, *Doping of Carbon*
 15 *Materials for Metal-Free Electrocatalysis*, Adv. Mater. 2018, 1804672].

16 Grafenele pot fi utilizate la realizarea de electrozi pentru supercapacitoare [Deng, Y.,
 17 Xie, Y., Zou, K., Ji, X., (2015), *Review on recent advances in nitrogen-doped carbons:*
 18 *preparations and applications in supercapacitors*, J. Mater. Chem. A, 4, 1144-1173] și
 19 senzori [Manpreet Kaur, Manmeet Kaur, Virender K. Sharma, *Nitrogen-doped graphene*
 20 *and graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in energy,*
 21 *sensors and environment*, Advances in Colloid and Interface Science 259, (2018), 44-
 22 64], precum și pentru bateriile Li-ion (LIB) în scopul creșterii numărului de cicluri de
 23 încărcare/descărcare, a temperaturii de funcționare și a capacității de curent [Zhu, J., Duan,
 24 R., Zhang, S., Jiang, N., Zhang, Y., Zhu, J., (2014), *The application of graphene in*
 25 *lithium ion battery electrode materials*, Springer Plus, 3, 385-392]. Studiile recente
 26 sugerează că doparea cu azot poate îmbunătăți comportamentul capacitiv al materialelor
 27 carbonice poroase. În acest sens, au fost sintetizate diferite materiale pe bază de carbon
 28 dopat cu azot cu structuri variate cum sunt: carbon poros dopat cu azot, nanotuburi de
 29 carbon dopate cu azot 1-D (NCNT), nanofibre dopate cu azot (NCNF), grafene 2-D dopate
 30 cu azot (NG), precum și nanostructuri 3-D ierarhice cu dimensiuni diferite. Pentru realizarea
 31 compușilor carbonici dopați cu azot, trebuie avute în vedere următoarele proprietăți: morfo-
 32 logia, dimensionalitatea și configurația. În general, există patru tipuri de azot prezent în mate-
 33 rialele carbonice dopate cu azot, acesta depinzând de modul de legare, și anume: azot
 34 pirolitic, azot piridinic, azot cuaternar/azot grafitic și oxizi de azot ai azotului piridinic
 35 [Manpreet Kaur, Manmeet Kaur, Virender K. Sharma, *Nitrogen-doped graphene and*
 36 *graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in energy, sensors*
 37 *and environment*, Advances in Colloid and Interface Science 259, (2018), 44-64].

38 Pentru prepararea materialelor carbonice dopate cu azot există două metode
 39 primare, și anume metoda de post-tratament (*ex situ*) și metoda sintetică *in situ* [Chuangang
 40 Hu, Liming Dai, *Doping of Carbon Materials for Metal-Free Electrocatalysis*, Adv.
 41 Mater. 2018, 1804672, L. Q. Jiang, L. Gao, *Modified carbon nanotubes: an effective way*
 42 *to selective attachment of gold nanoparticles*, Carbon 2003, 41, 2923-2929, R. A. Sidik,
 43 A. B. Anderson, N. P. Subramanian, S. P. Kumaraguru, B. N. Popov, *O₂ Reduction on*
 44 *Graphite and Nitrogen-Doped Graphite: Experiment and Theory*, J. Phys. Chem. B
 45 2006, 110, 1787, M. M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *Aminated hydrophilic ordered*
 46 *mesoporous carbons*, J. Mater. Chem. 2007, 17, 3412]. Metoda de post-tratament (*ex situ*)
 47 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 temperatură înaltă [M. M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *Aminated hydrophilic ordered mesoporous carbons*, *J. Mater. Chem.* **2007**, **17**,3412]. O altă posibilă metodă *ex situ* o constituie descărcarea în plasmă în câmp electromagnetic (DC și RF), și microunde [N. Bundaleska, J. Henriques, M. Abrashev, A. M. Botelho do Rego, A. M. Ferrara, 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*, 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]. 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 [Long, D.; Li, W.; Ling, L.; Miyawaki, J.; Mochida, L.; Yoon, S.H., *Preparation of nitrogen-doped graphene sheets by a combined chemical and hydrothermal reduction of graphene oxide*. *Langmuir* **2010**, **26**, 16096-16102], ureea [Xuejun Zhou, Zhengyu Bai, Mingjie Wu, 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], melamina [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, Ren, EL, 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], carbonat de amoniu [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], polianilina [Nicolas R. Tanguy, Mohammad Arjmand, Ning Yan, *Nanocomposite of Nitrogen-Doped Graphene/Polyaniline for Enhanced Ammonia Gas Detection*, *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, **6**, 1900552], 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 (C₂H₄). 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 stătătoare [Daniela Ion-Ebrasu, Radu Dorin Andrei, Adrian Enache, Stănică 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]. Transferul și procesul de purificare al grafenei poroase 3D a fost realizat utilizând acid clorhidric (37%, Merck), și apă distilată (18,2 MΩ) [Daniela Ion-Ebrasu, Radu Dorin Andrei, Adrian Enache, Stănică 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]. 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 [Daniela Ion-Ebrasu, Radu Dorin

RO 134946 B1

1 **Andrei, Adrian Enache, Stănică Enache, Amalia Soare, Elena Carcadea, Mihai Varlam,**
3 **3-D Graphene growth by chemical vapor deposition (CVD) for energy applications,**
Smart Energy and Sustainable Environment 2020, 23(1): 13-20].

5 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% NH₃, Sigma-Aldrich)
și hidrazina hidratată (50-60%, Sigma-Aldrich).

7 Pentru prepararea grafenei poroase dopată cu azot a fost folosită metoda
hidrotermală, dizolvând 0,2135 g uree și respectiv 0,4144 g uree în 80 mL de apă
9 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.
11 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 incintă de Teflon. Grafena
13 poroasă a fost imersată în soluție utilizând un suport teflonat pentru a ușura atât introducerea
cât și scoaterea acesteia din incinta teflonată aferentă autoclavei.

15 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
17 răcire, grafena poroasă a fost tratată termic în atmosferă controlată de azot la 200°C pentru
1 h și la 600°C pentru 3 h. În tabelul 1 sunt prezentate condițiile de funcționalizare cu azot
19 ale probelor GrFoam 1N-2N comparativ cu proba de referință GrFoam.

21 *Condițiile de funcționalizare cu azot ale probelor GrFoam1N-2N*
23 *comparativ cu proba de referință GrFoam*

Tabelul 1

Nr. Proba	Condiții de funcționalizare
GrFoam	Grafenă poroasă
GrFoam1N	Grafenă poroasă funcționalizată cu 0,2135 g uree
GrFoam2N	Grafenă poroasă funcționalizată cu 0,4144 g uree

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

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

35 - Banda G la 1590 cm⁻¹ care este foarte sensibilă la efectele de deformare și este un
bun indicator al numărului de straturi de grafenă [Eckmann A, Felten A, Mishchenko A,
37 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];

39 - Banda D de la 1357 cm⁻¹ care este datorată prezenței defectelor în material și
întreruperii rețelei sp² a grafenei și formarea de legături carbon-material dopant, ducând la
41 distorsiunea și deschiderea inelelor aromatice. Intensitatea picului D este legată de
dimensiunea domeniilor planare cu hibridizare sp². Creșterea intensității picului D indică
43 pierderea simetriei datorate creșterii defectelor și a marginilor, care duc la formarea a mai
multor microdomenii sp³. Trebuie menționat faptul că raportul dintre picurile D și G (I_D/I_G) este
45 o măsură a gradului de neomogenitate, dezordine și defecte asociate stratului de grafenă
obținută prin CVD [Zainab Zafar, Zhen Hua Ni, Xing Wu, Zhi Xiang Shi, Hai Yan Nan,
47 Jing Bai, Li Tao Sun, *Evolution of Raman spectra in nitrogen doped graphene, Carbon*
61(2013), 57-62];

- Banda 2D de la 2775 cm^{-1} corespunzătoare 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 [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. 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].

În fig. 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 [M. S. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, R. Saito, *Phil. Trans. R. Soc. A* 368, 5355 (2010)], se poate datora fie numărului mic de defecte, fie picul D nu este vizibil datorită simetriei cristaline a grafenei poroase [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]. Conform datelor din literatură [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)], 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 mmmai 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' și 2D, ceea ce demonstrează prezența defectelor datorate introducerii azotului în structura grafenei poroase. 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.

Raportul intensității dintre benzile I_D/I_G și respectiv I_{2D}/I_G

Tabelul 2

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 $27-1000^\circ\text{C}$, la o viteză de încălzire de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Din fig. 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 $550-850^\circ\text{C}$ datorită descompunerii termice a grupărilor

RO 134946 B1

1 funcționale ce conțin azot și oxigen, urmată apoi de degradarea completă a grafenei. De
2 asemenea, se observă că odată cu creșterea conținutului de uree, crește și pierderea de
3 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.

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

$$9 \quad \sigma = \frac{l}{R * A} \quad (1)$$

11

unde: σ crește conductivitatea electrică (S/cm); R este rezistența (ohm); l este grosimea
13 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 șurubului de reglaj; A este
15 suprafața probei (cm²), diamterul probei fiind de 8 mm.

În fig. 3 sunt prezentate curbele suprapuse ale conductivității electrice având și o
17 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
19 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
21 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
23 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
25 măsurată.

27

Valorile conductivității electrice corespunzătoare grosimii de 1,6 mm

Tabelul 3

29

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

33

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

37 Experimentele de voltametrie ciclică au fost realizate folosind un potențostat/
galvanostat PARSTAT 2273. Celula electrochimică este formată dintr-un reactor din sticlă
39 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
41 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
43 potențostatic, cu o viteză de scanare de 5 m V/s în intervalul (0-0,8 V), în atmosferă saturată
de oxigen.

RO 134946 B1

Din analiza curbelor din fig. 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 fig. 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 fig. 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 fig. 8 sunt prezentate curbele Tafel corespunzătoare curbelor din fig. 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 fig. 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.

Comportamentul probelor față de reacția de evoluție a oxigenului (OER) a fost analizat urmând același protocol ca și în cazul reacției HER. Fig. 9 prezintă curbele de curent-tensiune obținute în reacția OER corespunzătoare. Analizând rezultatele prezentate în fig. 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 fig. 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.

RO 134946 B1

Revendicare

1

3

Procedeu de obținere de grafene poroase funcționalizare cu azot utilizând un tratament hidrotermal, **caracterizate prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:

5

a) sintetizarea grafenei poroase prin metoda depunerii chimice în fază de vapori folosind ca sursă de carbon etilena și ca șablon o spumă de nichel comercială cu o grosime de 1,6 μm și porozitate 70%, din care, după îndepărtarea scheletului de nichel, se obține o grafenă poroasă, stabilă care se purifică cu acid clorhidric 37% și se spală cu apă distilată 18,2 M Ohmi, probele de grafenă astfel obținute având o grosime de 1,6 mm și o densitate masică de 12 mg/cm^3 ; și

7

9

11

b) funcționalizarea cu azot în două concentrații prin utilizarea unui tratament hidrodermal cu amoniac și hidrazină și a două cantități diferite de uree, 0,2135 g și respectiv 0,4144 g rezultând grafene cu o conductivitate electrică de 39,7 $\times 10^{-2}$ S/m și respectiv 32,2 S/m.

13

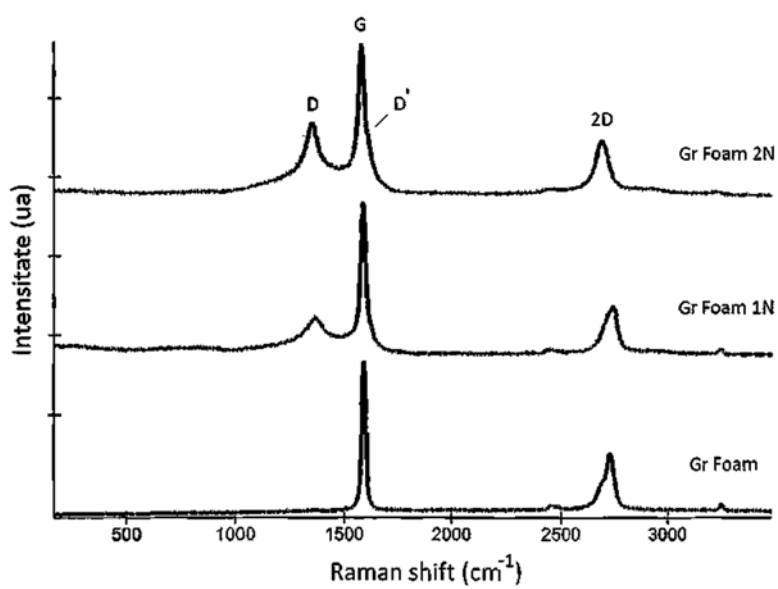


Fig. 1

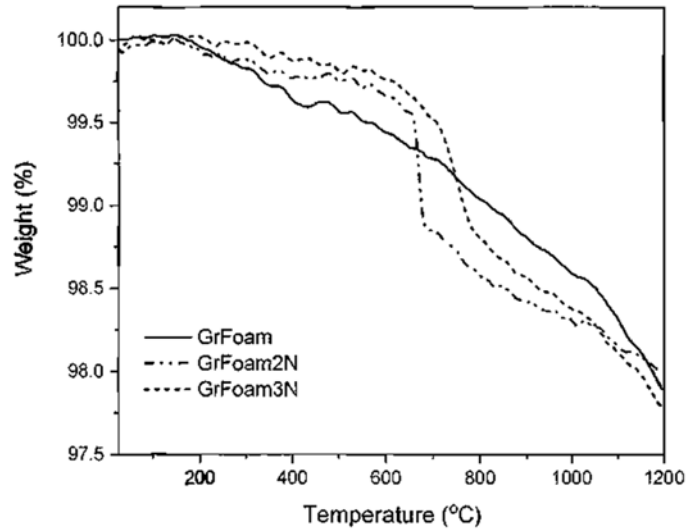


Fig. 2

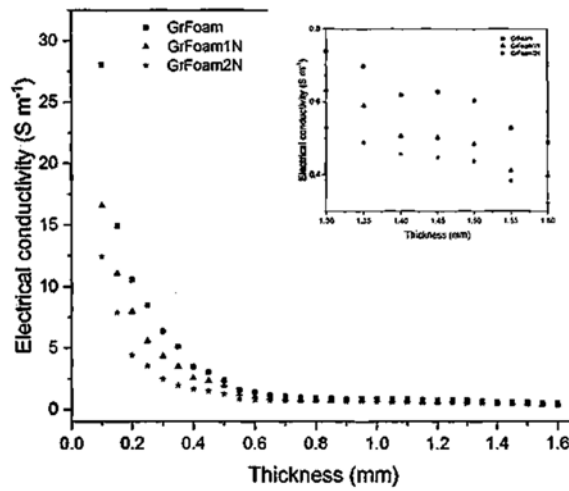


Fig. 3

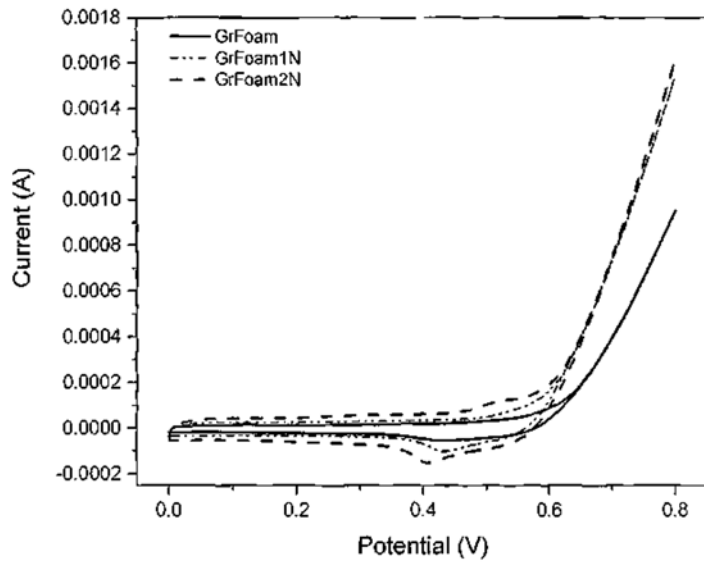


Fig. 4

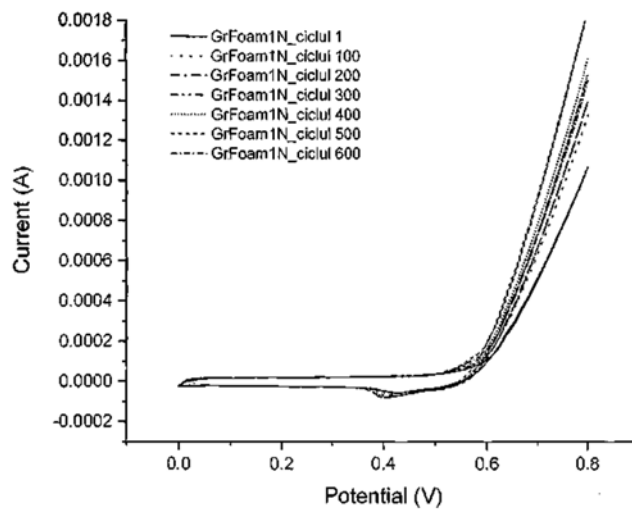


Fig. 5

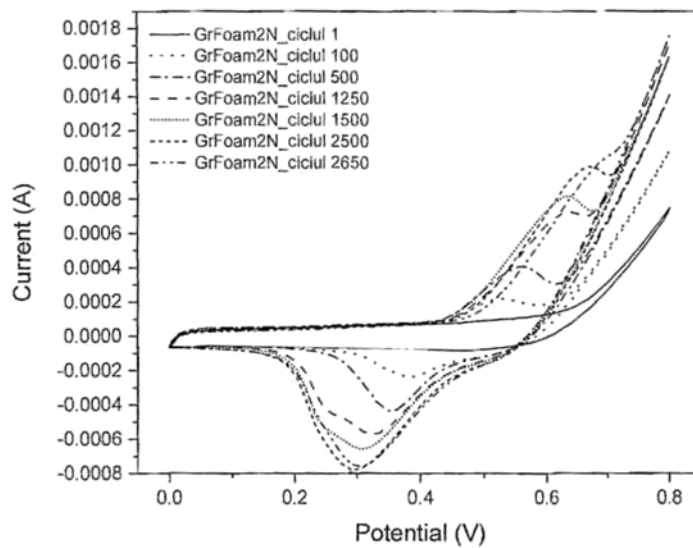


Fig. 6

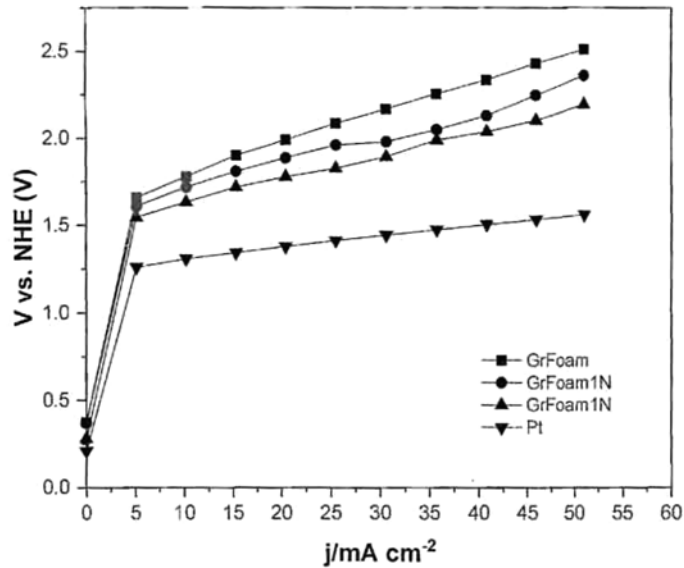


Fig. 7

(51) Int.Cl.

C01B 32/186 (2017.01);

B01J 21/18 (2006.01)

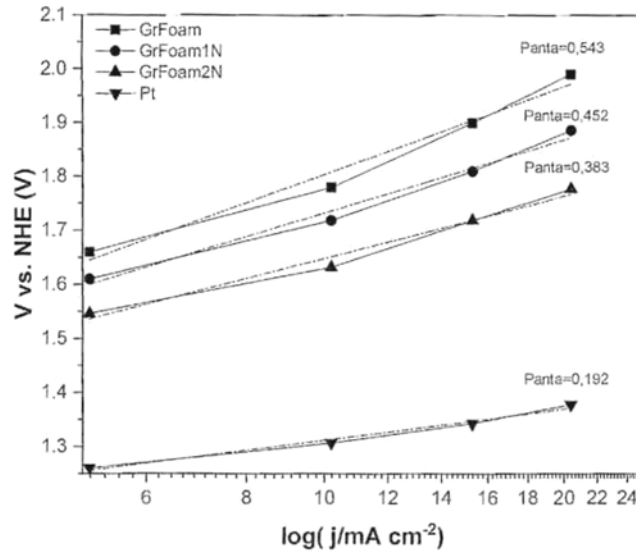


Fig. 8

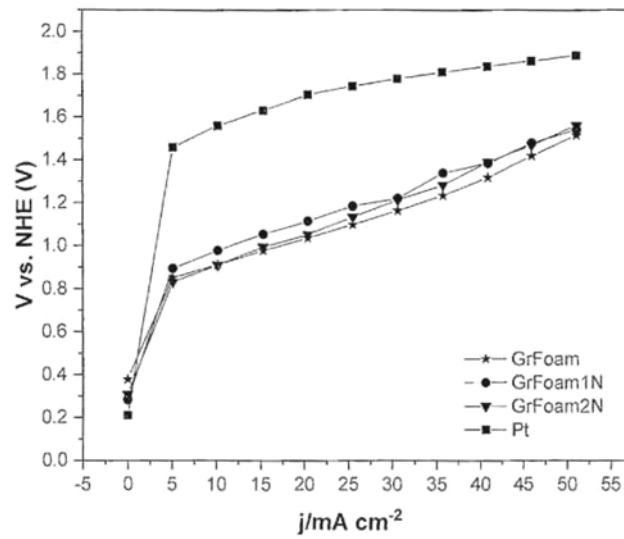


Fig. 9

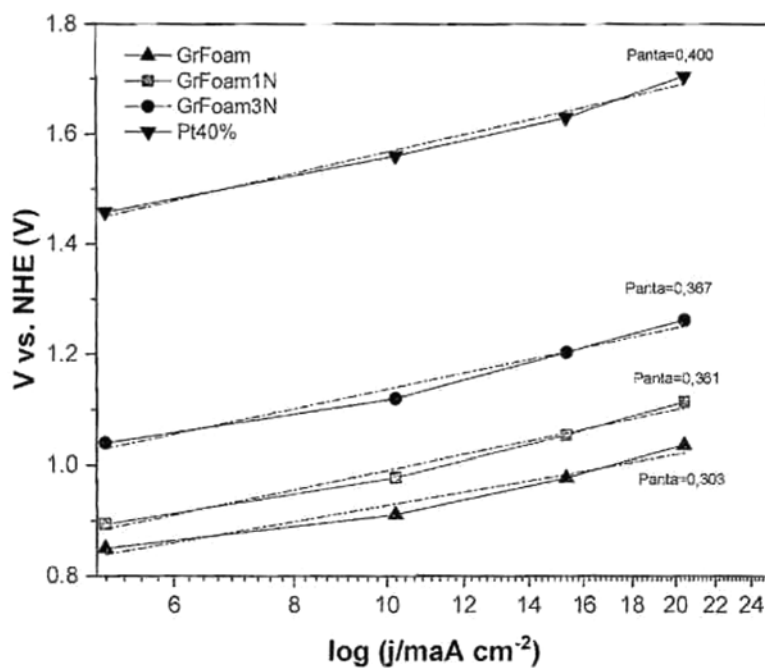


Fig. 10

