

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00802

(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:
• 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;
• CAPRIȘ IOAN-CĂTĂLIN,
STR. NICOLAE IORGA, NR.23, BL.AN14,
SC.A, AP.1, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• RĂCEANU MIRCEA, STR. ALEEA
MUZICII, NR.3-4, BL.RO, SC.3, ET.1, AP.8,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• VARLAM MIHAI,
STR. VASILE OLĂNESCU NR. 14, BL.C10,
SC.B, ET.1, AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO

(54) PROCEDEU DE PREPARARE MATERIALE GRAFENICE
FUNCȚIONALIZATE CU IOD ÎN CÂMP DE MICROUND

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de preparare a materialelor grafenice funcționalizate cu iod în câmp de microunde, într-o singură etapă, printr-o reacție eficientă, sigură și rapidă, materialele grafenice fiind utilizate ca materiale catalitice sau electrocatalitice care se folosesc la fabricarea diverselor dispozitive din domeniul energetic, în special pentru fabricarea electrozilor. Procedeu conform invenției constă în amestecarea suspensiei ultrasonată de oxid de grafenă cu un agent reducător respectiv etanolul și un precursor de iod care poate fi iodul elementar, sărurile de iod sau acidul iodhidric, urmată de introducerea amestecului de reacție într-un câmp de microunde de 800 W, timp de 30 minute, la o temperatură cuprinsă între 40...50°C, grafena funcționalizată cu iod dobândind următoarele caracteristici tehnice:

a) când este folosit ca precursor de I iodul elementar, materialele grafenice prezintă cea mai mare concentrație de dopare cu iod de 0,41% at., respectiv 4,13% wt., are o suprafață specifică de 310 m²/g și o porozitate foarte mare,

b) când este folosită ca precursor de I o soluție apoasă de săruri de iod, materialele grafenice prezintă cea mai mare concentrație de dopare cu iod de 0,13% at., respectiv 1,29% wt., are o suprafață specifică de 116 m²/g și o porozitate mare, și

c) când este folosită ca precursor de I o soluție de acid iodhidric, materialele grafenice prezintă cea mai mare concentrație de dopare cu iod de 0,75% at., respectiv 7,32% wt., are o suprafață specifică de 355 m²/g și o porozitate foarte mare.

Revendicări: 4

Figuri: 8

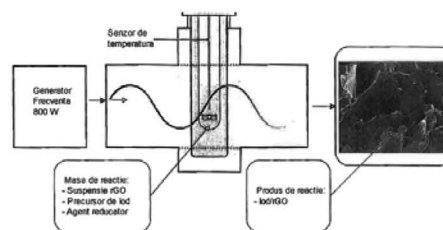


Fig. 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 220 00802
Data depozit	03-12-2020

Documentația tehnică

Procedeu de preparare materiale grafenice funcționalizate cu iod în câmp de microunde

Descrierea invenției

Invenția se referă la un procedeu de preparare a materialelor grafenice funcționalizate cu iod în câmp de microunde, printr-o reacție eficientă, sigură, rapidă și ieftină. Materialele grafenice funcționalizate cu iod sunt recunoscute pentru posibilitatea utilizării lor ca materiale catalitice ori electrocatalitice în diverse dispozitive din domeniul energetic, în special pentru fabricarea de electrozi.

Procedeul, conform invenției, utilizează sinteza într-o singură etapă de reacție, iar această cale de sinteză prezintă un mare avantaj, fiind considerată o metodă prietenoasă cu mediul înconjurător, deoarece timpul mai scurt de reacție scade consumul total de energie.

Grafena este varianta bidimensională a grafitului și este alcătuită dintr-un aranjament bidimensional planar de atomi de carbon aflați în starea de hibridizare sp^2 , ce formează o rețea hexagonală. Descoperită în anul 2004, grafena a fost utilizată rapid în nanoelectronică (tranzistori, senzori). Proprietățile fizice impresionante demonstrate (mobilitatea electronilor cel puțin cu un ordin de mărime mai mare decât a Si, Modulul Young mai mare decât 1TPa, îndoire de 15-20%, ceea ce face acest material foarte atractiv pentru dispozitive electronice flexibile) au demonstrat că grafena, dar și derivații acesteia (oxid de grafenă, oxid de grafenă redus) pot fi compatibile cu tehnicile de prelucrare uzuale și pot fi cu succes utilizate și în domeniul energetic (celule solare, electrozi pentru pile de combustibil, electrolizoare, baterii).

De la descoperirea sa, grafena cu un singur strat sau materialele grafenice cu mai multe straturi au atras un mare interes științific și practic, deoarece utilizarea acestor materiale reprezintă o nouă modalitate de a îmbunătăți activitatea catalitică ori electrocatalitică în diverse dispozitive din domeniul energetic. Datorită suprafeței specifice mari, precum și a prezenței legăturilor de suprafață, derivații acesteia - materialele grafenice prezintă un potențial semnificativ în ceea ce privește funcționalizarea și doparea cu diferiți heteroatomi.

Materialele hibride grafenice funcționalizate sau dopate cu metale/nemetale au demonstrat activități electrocatalitice semnificative la utilizarea drept catalizatori ori electrocatalizatori (anod și catod). În domeniul pilelor de combustibil, de exemplu, un

[Handwritten signatures]



electrocatalizator bazat pe suport grafenic prezintă stabilitate chimică, electrochimică și durabilitate de 2 ori mai mare decât suportul carbonic comercial [1-2]. Principalul dezavantaj al electrocatalizatorilor care conțin metale nobile ori tranziționale îl constituie durabilitatea scăzută în mediu acid, acest mediu fiind, de exemplu, specific în funcționarea pilelor de combustibil cu membrană schimbătoare de protoni (tip PEMFC). Din acest motiv, diverse materiale grafenice funcționalizate ori dopate cu heteroatomi nemetalici, reprezintă nanocatalizatori intens studiați în vederea utilizării în reacția de reducere a oxigenului (ORR) în PEMFC. Durabilitatea crescută a acestora este legată de fenomenul de redistribuire a sarcinii electronice "încărcate" pe suprafața grafenelor prin funcționalizarea lor cu diverse nemetale. Calculele de mecanică cuantică au demonstrat că capacitatea de a accepta/dona electronii heteroatomilor dopanți poate crea sarcini pozitive/negative pe atomii de carbon adiacenți în rețeaua grafitică și, astfel facilitează procesul ORR.

Grafenele dopate cu heteroatomi de tipul azot (N), bor (B), fosfor (P), halogeni (clor Cl, brom Br, iod I) au demonstrat recent ca pot contribui eficient la îmbunătățirea activității catalitice a ORR. Activitatea electrocatalitică a grafenei dopate cu heteroatomi este influențată de densitatea electronică de spin și de distribuția densității de sarcină electrică pe atomi. Siturile catalitice active din grafena dopată sunt de obicei atomii de carbon cu densitate mare de spin. Grafena dopată introduce electroni nepereche și determină o densitate locală de spin mare, ceea ce conduce la creșterea activității electrocatalitice pentru ORR. Halogenii sunt elemente chimice importante care pot contribui la creșterea activității ORR datorită diferenței de electronegativitate a atomilor de halogen ($\chi = 2,66-3,98$) și atomilor de C ($\chi = 2,55$). În plus, halogenii posedă capacitate diferită de a pierde electroni în comparație cu O_2^- ($\chi = 3,44$).

Cu toate acestea, se pare că acest „drum” nu și-a dezvăluit întregul potențial și sunt necesare mai multe lucrări științifice practice, în special pentru doparea structurii de carbon 2D cu atomi de halogeni. Între halogeni, iodul elementar formează molecule diatomice cu formula chimică I_2 , unde doi atomi de iod împart o pereche de electroni pentru a obține fiecare un octet stabil; la temperaturi ridicate, aceste molecule diatomice disociază reversibil o pereche de atomi de iod. În mod similar, anionul iodurat, I^- , este cel mai puternic agent reducător dintre halogenii stabili, fiind cel mai ușor oxidat înapoi la diatomicul I_2 . Iodul este halogenul cu cea mai mare rază atomică din grup, poate forma legături parțial ionizate care pot favoriza transferul de sarcină. Activitatea ORR poate fi îmbunătățită datorită eficienței



electrocatalitice datorată dopajului cu iod, facilitată prin formarea complexilor de transfer de sarcină (I^{3-} și I^{5-}) care sporesc capacitatea de dopare și funcționalitatea suportului grafenic.

Diferența de electronegativitate între heteroatomii dopanți și atomul de carbon din rețeaua de carbon a grafenei funcționalizate covalent ar putea polariza atomii de carbon adiacenți [3-4]. Un electrod catodic care include catalizatorul comercial de platină depusă pe carbon (Pt/C) și un catalizator de grafenă dopată cu iod a generat curent cu 33% mai mult comparativ cu catodul comercial format doar din Pt/C. În ceea ce privește durabilitatea, electrozii pe bază de grafene dopate cu iod și-au menținut 85.6-87.4% din curentul inițial după 10.000 cicluri, comparativ cu 62.5% pentru electrodul de Pt/C [5].

Doparea materialelor grafenice prin adsorbție fizică este promițătoare, deoarece poate crește concentrația purtătorilor de sarcină, fără a afecta mobilitatea acestora, ca în cazul dopanților chimici adsorbiți, unde legătura covalentă poate produce uneori defecte cristaline și poate modifica ireversibil structura electronilor. Totuși, pentru utilizarea ca și materiale catalitice pentru ORR se preferă dopanții chimici adsorbiți, în special datorită stabilității electrochimice în condițiile funcționării PEMFC. Iodul este considerat un dopant destul de stabil în comparație cu alți dopanți pe bază de halogen (Cl, Br și F) și în comparație cu mulți alți dopanți adsorbiți fizic ori chimic, cum ar fi dopanții metalelor alcaline (K, Li, Na etc.), acizii (acid clorhidric, HNO_3 și H_2SO_4) și compușii organici (tetracyano quinodimetan, tetrafluorotetracyano quinodimetan), poli (4-vinilpiridină) și polietilenimină). Cu toate acestea, intercalarea de iod în grafena multistrat, necesară pentru aplicații potențiale în fabricarea de electrozi, atât fizică și mai ales chimică, a fost considerată dificilă, datorită probabil a interacțiunii puternice dintre straturile de grafenă și dimensiunea moleculară ridicată a atomului de iod.

Adsorbția atomilor și a moleculelor de iod pe suprafața grafenei a fost studiată utilizând calcule DFT care au indicat proprietățile structurale, energetice și electronice ale acestor sisteme. S-a demonstrat că suprafața materialelor grafenice poate fi dopată de iod atomic și molecular. S-a observat o deplasare a punctului Dirac de la nivelul Fermi, cu valori de 0.45 eV și 0.08 eV, pentru atomii de iod adsorbiți și respectiv pentru iod molecular. Calculul energiei libere de suprafață arată că orientarea moleculelor de iod adsorbit depinde în mod crucial de concentrația sa și de temperatura sistemului [6].

Uzual, grafenele halogenate se sintetizează prin reducere și exfoliere termică într-un reactor de sticlă de cuarț etanș într-o atmosferă controlată. Reactorul e echipat cu o capsulă de



sticlă poroasă din cuarț conectată la un manipulator magnetic, iar această configurație este capabilă să producă un gradient mare de temperatură la presiune de 100 kPa. Pentru a obține o concentrație mai mare de iod, oxidul de grafit a fost amestecat cu iod într-un raport de masă 1: 1, dispersat în acetonă și evaporat la sec la temperatura camerei. Amestecul de iod / oxid de grafit a fost plasat într-o capsulă de cuarț și reactorul a fost spălat de mai multe ori cu azot de înaltă puritate [7]. Dezavantajul acestei metode îl constituie presiunea mare de lucru precum și necesitatea prezenței de azot de înaltă puritate pentru a îndepărta subprodusele formate în urma reacției.

Deoarece unele grupări funcționale de pe suprafața materialelor grafenice sunt ușor atacate de reactivii nucleofili puternici, este posibilă încorporarea iodului pe suprafața grafenelor. Astfel, rGO poate fi modificată pentru a produce materiale pe bază de grafenă datorită prezenței grupărilor care conțin oxigen (grupări hidroxil, epoxi, carboxil și carbonil). Grupările epoxidice și hidroxil sunt ușor atacate de reactivii nucleofili în prezența acizilor tari [8].

Au fost obținute grafene dopate cu iod prin reacția de substituție între oxidul de grafenă și acidul iodhidric la 80-85 C, într-o instalație simplă de laborator (balon termostatat prevăzut cu agitare mecanică, termometru, refrigerent de reflux și pâlnie de dozare). După etapa de perfectare (24 h) masa de reacție se răcește și se separă prin ultracentrifugare. Iodul elementar în exces din solidul obținut se separă prin extracție repetată în acetonă, iar după uscare la 50 C până la masa constantă se obține grafena dopată cu iod [9].

Principalele dezavantaje ale procedeelelor menționate le constituie metodele de preparare implicate, cu multiplele activități de operare, utilizarea de reactivi toxici, precum și echipamentele sofisticate, făcând ca procedeele să fie puțin atractive pentru a fi transpuse la scară largă în producție. Alte dezavantaje sunt condițiile dure de reacție, ce necesită temperaturi înalte ori presiuni ridicate.

Conform prezentei invenții, procedeul de preparare a grafenelor funcționalizate cu iod este simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice de sinteză, activitățile de operare, exploatare și control sunt ușor de executat, procesul implică o singură etapă de reacție, procedeul e economic, iar reactivii și materialele folosite sunt ușor accesibile și ieftine comparativ cu metodele actuale de preparare a grafenelor dopate cu heteroatomi.



Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în prepararea de materiale grafenice functionalizate cu iod, utilizând un procedeu simplu și rapid, care se desfășoară în condiții blânde de reacție.

Procedeeul, conform invenției, prezintă o abordare originală: o cale rapidă și eficientă din punct de vedere al costurilor, de preparare a grafenelor functionalizate cu iod, pornind de la oxid de grafenă comercial, diverse surse de iod (iod elementar, acid iodhidric, iodura de potasiu și periodat de sodiu) și un agent reducător (borohidrua de sodiu).

Conform exemplului 1, s-a folosit ca sursă de I, o *soluție de iod elementar*, întrucât, deși este cel mai puțin reactiv dintre halogenii stabili, iodul este încă unul dintre cele mai reactive elemente. Legătura carbon - iod este un grup funcțional comun care face parte din chimia organică de bază; în mod formal, acești compuși pot fi considerați ca derivați organici ai anionului iodură. În plus, deoarece iodul are cea mai mică energie de ionizare dintre halogeni și este cel mai ușor oxidat dintre aceștia, are o chimie cationică mai semnificativă, iar stările sale de oxidare mai ridicate sunt destul de stabile decât cele ale bromului și clorului.

Grafena funcționalizată cu iod (Proba A) a fost preparată folosind o metodă chimică simplă, descrisă în continuare. O cantitate de 250 mg pulbere de oxid de grafenă (GO) a fost dispersată în apă demineralizată și soluție de etanol. S-a adăugat soluție de iod elementar la dispersia preparată și s-a ultrasonat. Amestecul obținut a fost introdus într-un reactor cu microunde (MARS 6 One touch, CEM), iar reacția a avut loc în următoarele condiții: temperatură de reacție 40-50 °C, putere microunde 800 W, timp de reacție 30 minute. Încălzirea cu microunde se realizează datorită efectului de polarizare al radiațiilor electromagnetice la frecvențe cuprinse între 300 MHz și 300 GHz. Timpul de iradiere în câmp de microunde s-a dovedit a fi parametrul cheie pentru controlul morfologiei nanostructurilor grafenice dopate ori funcționalizate. Combinația între condițiile hidrotermale și iradiația în câmp de microunde a redus în mod semnificativ timpul de reacție necesar formării legăturilor chimice C - I. Au fost obținute materiale grafenice funcționalizate cu morfologii specifice deja după 15 minute de iradiere în câmp de microunde. În plus, datorită scurtării timpului de reacție, metoda hidrotermală asistată de microunde poate fi considerată ca e o metodă prietenoasă cu mediul înconjurător, deoarece timpul mai scurt de reacție scade și consumul total de energie.

Produsul de reacție a fost recuperat, filtrat, spălat intensiv cu apă demineralizată și uscat prin liofilizare. S-a obținut grafena functionalizată cu iod, sub formă de pulbere neagră.



Produsul obținut (I/rGO) este perfect dispersabil în apă demineralizată prin ultrasonare, timp de 15 min la temperatura camerei.

Conform exemplului 2 (Proba B), s-a folosit ca sursă de iod o soluție apoasă pe bază de săruri de iod (*iodura de potasiu și periodat de sodiu*), adăugate pentru a crește solubilitatea prin formarea de ioni triiodură, printre alte poliioduri.

Grafena funcționalizată cu iod (Proba B) a fost preparată folosind o metodă chimică simplă, descrisă în continuare. O cantitate de 250 mg pulbere de oxid de grafenă (GO) a fost dispersată în apă demineralizată și soluție de etanol, folosind atât o baie cu ultrasunete, cât și un ultrasonicator. S-a adăugat soluția formată din cele două săruri la dispersia de GO, iar dispersia formată s-a ultrasonat. Amestecul obținut s-a introdus în reactorul cu microunde în condițiile de reacție menționate (temperatura de reacție 40-50 C, timp de reacție 30 minute, putere microunde 800 W). Produsul de reacție a fost separat, spălat intensiv cu apă demineralizată și uscat prin liofilizare. S-a obținut grafena funcționalizată cu iod, sub formă de pulbere neagră, care este produs, de asemenea, perfect dispersabil în apă.

Conform exemplului 3 (Proba C), s-a folosit ca sursă de iod, o soluție apoasă de *iodura de hidrogen*, cunoscută sub numele de acid hidriodic (acid iodhidric), care este un acid puternic. Iodura de hidrogen este extrem de solubilă în apă: un litru de apă va dizolva 425 de litri de iodură de hidrogen, iar soluția saturată are doar patru molecule de apă pe moleculă de iodură de hidrogen. Așa-numitul acid hidriodic comercial conține de obicei 48-57% HI în masă. Este un compus endoterm care poate disocia exoterm la temperatura camerei.

Grafena funcționalizată cu iod (Proba C) a fost preparată folosind o metodă chimică simplă, descrisă în continuare. O cantitate de 250 mg pulbere de oxid de grafenă (GO) a fost dispersată în apă demineralizată și soluție de etanol. S-a adăugat soluția o soluție de HI la dispersia de GO, iar dispersia formată s-a ultrasonat. Amestecul obținut s-a introdus în reactorul cu microunde în condițiile de reacție menționate (temperatura de reacție 40-50 C, timp de reacție 30 minute, putere microunde 800 W). Produsul de reacție a fost recuperat, filtrat, spălat intensiv cu apă demineralizată și uscat prin liofilizare. S-a obținut grafena funcționalizată cu iod, sub formă de pulbere neagră, produs perfect dispersabil în apă.

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a grafenelor funcționalizate cu iod în câmp de microunde, în condiții blânde de reacție. Procedeu de sinteză chimică, conform



prezentei invenții, include o metodologie de lucru într-o singură etapă, prezentată schematic în Figura 1.

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

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

Materialele grafene dopate cu iod, conform invenției, constau în aceea că se obțin 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 (40-50 C, 30 min, 800 W).

Se prezintă în continuare 3 exemple de materiale tip grafenă dopată cu iod preparate conform invenției, în legătură cu Fig.2 - Fig.8 ce reprezintă:

-Figura 2 prezintă analiza de microscopie electronica (SEM) cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu iod pornind de la precursorul de iod - soluție de iod elementar (Proba A)

-Figura 3 prezintă rezultatele măsurătorilor de spectroscopie de fotoelectroni de raze X, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu iod, pornind de la precursorul de I - soluție de iod elementar (Proba A).

-Figura 4 prezintă rezultatele măsurătorilor de spectroscopie de fotoelectroni de raze X, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu iod, pornind de la precursorul de I - soluție apoasă de saruri (perioadă de sodiu, iodura de potasiu) (Proba B).

-Figura 5 prezintă rezultatele măsurătorilor de spectroscopie de fotoelectroni de raze X, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu iod, pornind de la precursorul de I - soluție de acid hidriodic (Proba C).

-Figura 6 prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda BET și distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu iod, pornind de la precursorul de I - soluție de iod elementar (Proba A).

-Figura 7 prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda BET și distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la materialul grafenă dopată cu

  Pagina 7 din 22

iod, pornind de la precursorul de I - soluție apoasă de saruri (periodat de sodiu, iodura de potasiu) (Proba B).

-Figura 8 prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda BET și distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu iod, pornind de la precursorul de I - soluție de acid hidriodic (Proba C).

Morfologiile probelor preparate au fost observate folosind microscopia electronică SEM. S-a constatat că toate grafenele funcționalizate cu iod preparate prezintă o microstructură tipică pufoasă, cu încrețituri, și aproape transparente, care se suprapun, formând un material compus din foițe mici ușor ondulate, construind o porozitate bună (grafena funcționalizată cu iod - Proba A este prezentată în Figura 2). Aceste caracteristici sunt extrem de valoroase în domeniul electrozilor pentru pile tip PEMFC, deoarece oferă o suprafață ridicată și asigură un transport de masă eficient și o bună accesibilitate către și de la situsurile catalitice.

Compoziția elementală a materialelor grafenice preparate 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 realizate utilizând radiația $Al K_{\alpha}$ monocromatică ($1486.7 eV$). Analiza elementală 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 elementală cantitativă. În Figurile 3, 4 și 5 sunt prezentate spectrele generale și deconvoluțiile spectrelor de înaltă rezoluție. Concentrațiile atomice ale elementelor chimice pentru probele analizate au fost calculate și sunt prezentate în Tabelul 1.

Pentru toate tipurile de probe a fost pusă în evidență prezența atomilor de carbon (C), oxigen (O) și iod (I). Această tehnică avansată a confirmat funcționalizarea cu iod, astfel:

(i) materialele grafenice funcționalizate cu iod, pornind de la precursorul de iod - soluție de iod elemental, au dat cea mai mare concentrație de dopare cu I de 0.41 %at., respectiv 4.13 %wt. (Proba A)



porii dintr-un strat de catalizator ORR trebuie să posede două roluri complementare, și anume porii primari acționează ca volum de reacție, în timp ce porii secundari joacă rolul canalelor de curgere a gazelor prin structura poroasă. Pe baza clasificării menționate, a fost estimată o structură în principal mezoporoasă pentru toate probele preparate. Distribuția porilor implica o structură poroasă ierarhică care poate să contribuie de asemenea la performanțe ORR, în special în procesul de transport al reactanților și produsului de reacție prin structura grafenică poroasă.



Tabel 1. Proprietăți fizice și chimice ale probelor preparate

Proba	Compoziție chimică (at.%)			Compoziție chimică (wt.%)			Suprafața specifică (m ² g ⁻¹)	Rază pori (nm)	Volum pori (cm ³ g ⁻¹)
	C	O	I	C	O	I			
Proba A	96.1	3.49	0.41	91.44	4.43	4.13	310	1.9664	3.256
Proba B	84	15.87	0.13	78.85	19.86	1.29	116	1.9660	0.360
Proba C	95.44	3.81	0.75	88	4.68	7.32	355	1.9682	3.531

[Handwritten signatures]



Bibliografie:

- [1] H. Wu, D. Wexler, H. Liu, Durability investigation of graphene-supported Pt nanocatalysts for PEM fuel cells; J Solid State Electrochem, 2011; 15:1057–1062
- [2] A. Marinoiu, C. Teodorescu, E. Carcadea, M. Raceanu, M. Varlam, C. Cobzaru, I. Stefanescu, Graphene-based Materials Used as the Catalyst Support for PEMFC Applications, Materials Today: Proceedings, 2015; 2 (6):3797–3805
- [3] Y. Zhan, J. Huang, Z. Lin, X. Yu, D. Zeng, X. Zhang, F. Xie, W. Zhang, J. Chen, H. Meng, Iodine/nitrogen co-doped graphene as metal free catalyst for oxygen reduction reaction, Carbon, 2015; 95:930–939
- [4] H.L. Poh, P. Šimek, Z. Sofer, M. Pumera, Halogenation of Graphene with Chlorine, Bromine, or Iodine in a Halogen Atmosphere, Chemistry a European Journal, 2013; 19:2655 – 2662
- [5] I.Y. Jeon, H.J. Choi, M. Choi, J.M. Seo, S.M. Jung, M.J. Kim, S. Zhang, L. Zhang, Z. Xia, L. Dai, N. Park, J.B. Baek, Facile, scalable synthesis of edge-halogenated graphene nanoplatelets as efficient metal free electrocatalysts for oxygen reduction reaction; Sci Rep. 2013; 3:1810
- [6] Damien Tristant, Pascal Puech, I.C. Gerber. Theoretical study of graphene doping mechanism by iodine molecules. Journal of Physical Chemistry C, American Chemical Society, 2015, 119 (21), pp.12071-12078.
- [7] Hwee Ling Poh, Petr Šimek, Zdeněk Sofer, Martin Pumera, Halogenation of Graphene with Chlorine, Bromine, or Iodine by Exfoliation in a Halogen Atmosphere, Chem. Eur. J. 2013, 19, 2655 – 2662
- [8] Jie Chen, Chao Wu, Chun Tang, Wenxi Zhao, Maowen Xu, Changming Li, Energy Technology & Environmental Science, ChemistrySelect, Iodine-Doped Graphene with Opportune Interlayer Spacing as Superior Anode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries, 2017, 2, 5518–5523
- [9] Marinoiu Adriana, Carcadea Elena, Raceanu Mircea, Patularu Laurentiu, Varlam Mihai, Grafene dopate cu iod si procedeu de obtinere a acestora, BOPI nr 6/2019, RO 132950 B1



Revendicări:

1. Un procedeu de preparare grafene funcționalizate cu iod, **caracterizat prin aceea că** este descrisă o metodologie de lucru într-o singură etapă de reacție: suspensia ultrasonată de oxid de grafenă se amestecă cu un agent reducător (etanol) și un precursor de iod (iod elemental, săruri de iod ori acid iodhidric) și amestecul de reacție se introduce în câmp de microunde (condiții de reacție 40-50 C, 30 minute, 800 W).

2. Grafenă funcționalizată cu iod, pornind de la soluție de iod elemental drept precursor de I, **caracterizată prin aceea că** prezintă cea mai mare concentrație de dopare cu I, de 0.41 % at., respectiv 4.13 %wt., o suprafață specifică de 310 m²/g și o porozitate foarte mare, ceea ce conferă potențial ca material catalitic.

3. Grafenă funcționalizată cu iod, pornind de la soluție apoasă de săruri de iod, **caracterizată prin aceea că** prezintă cea mai mare concentrație de dopare cu I, de 0.13 % at., respectiv 1.29 %wt., o suprafață specifică de 116 m²/g și o porozitate mare, ceea ce conferă potențial ca material catalitic.

4. Grafenă funcționalizată cu iod, pornind de la soluție de acid iodhidric drept precursor de I, **caracterizată prin aceea că** prezintă cea mai mare concentrație de dopare cu I, de 0.75 % at., respectiv 7.32 %wt., o suprafață specifică de 355 m²/g și o porozitate foarte mare, ceea ce conferă potențial ca material catalitic.



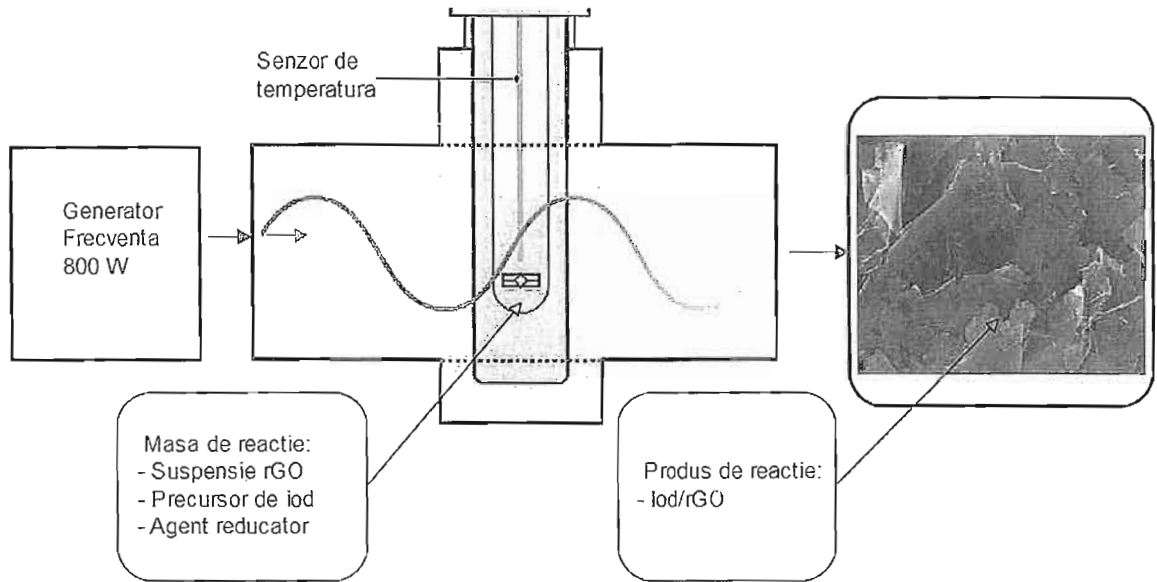


Figura 1. Procedeu de preparare grafene funcționalizate cu iod, conform invenției (exemplul 1).

[Handwritten signatures]



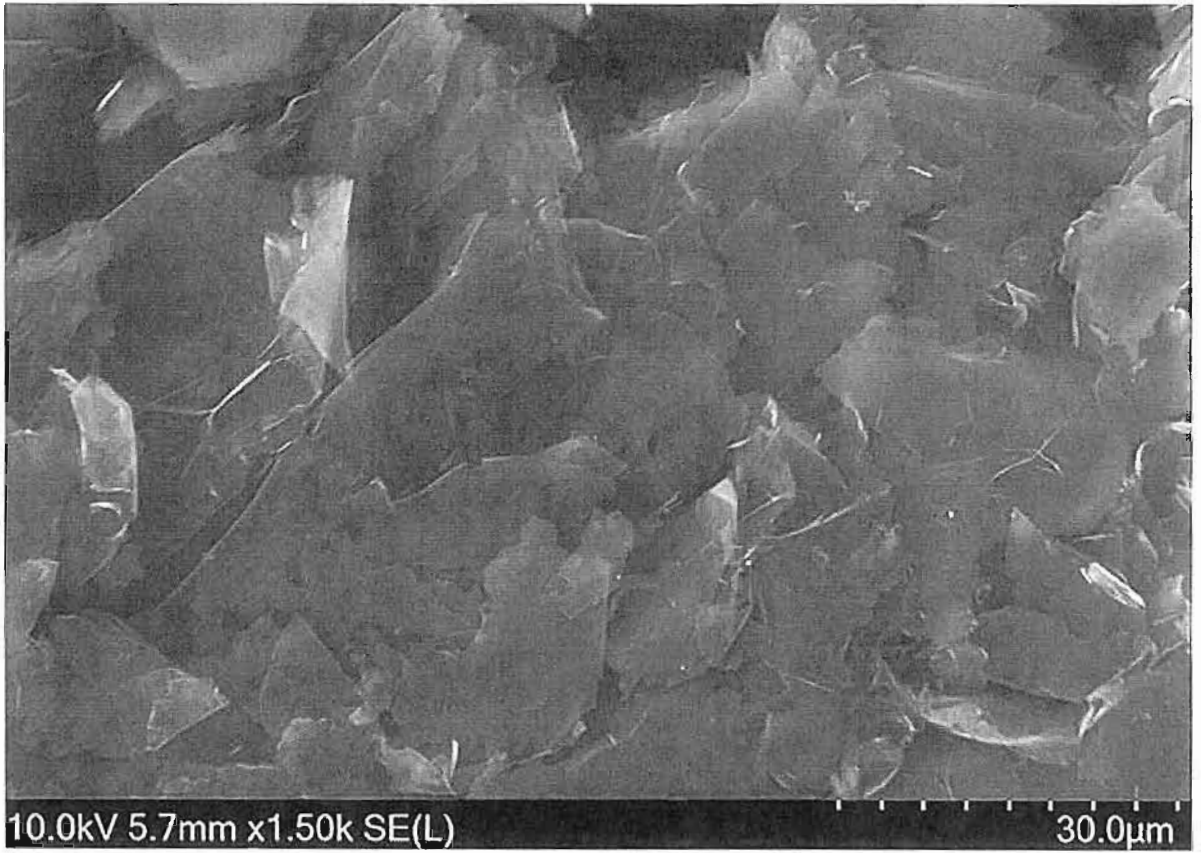


Figura 2. Grafena funcționalizată cu iod, conform invenției (exemplul 1).

[Handwritten signatures]



8

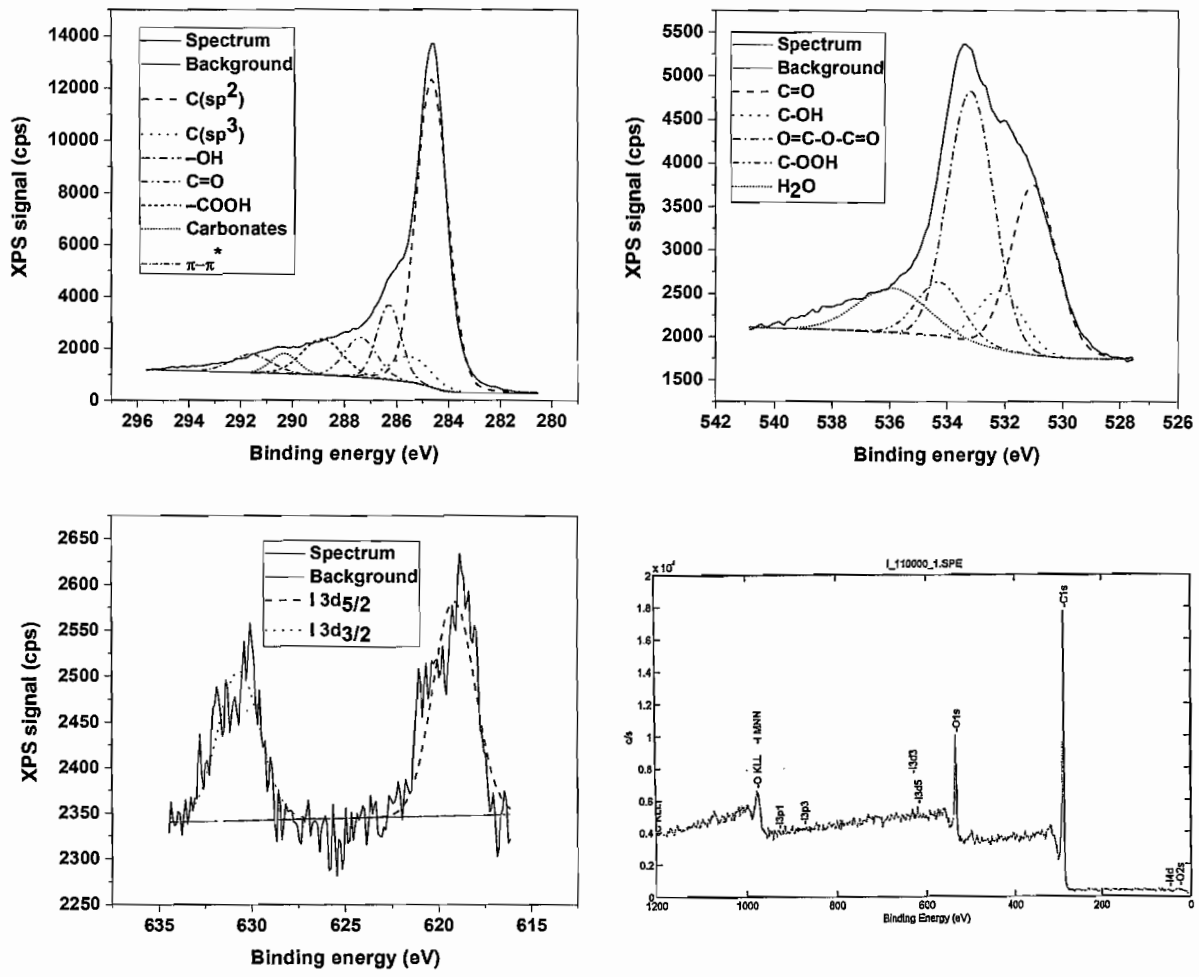


Figura 4. Măsurătorile de spectroscopie de fotoelectroni de raze X, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu I, pornind de la precursorul de I - soluție apoasă de săruri de iod (Proba B)

Handwritten signatures and initials at the bottom of the page.



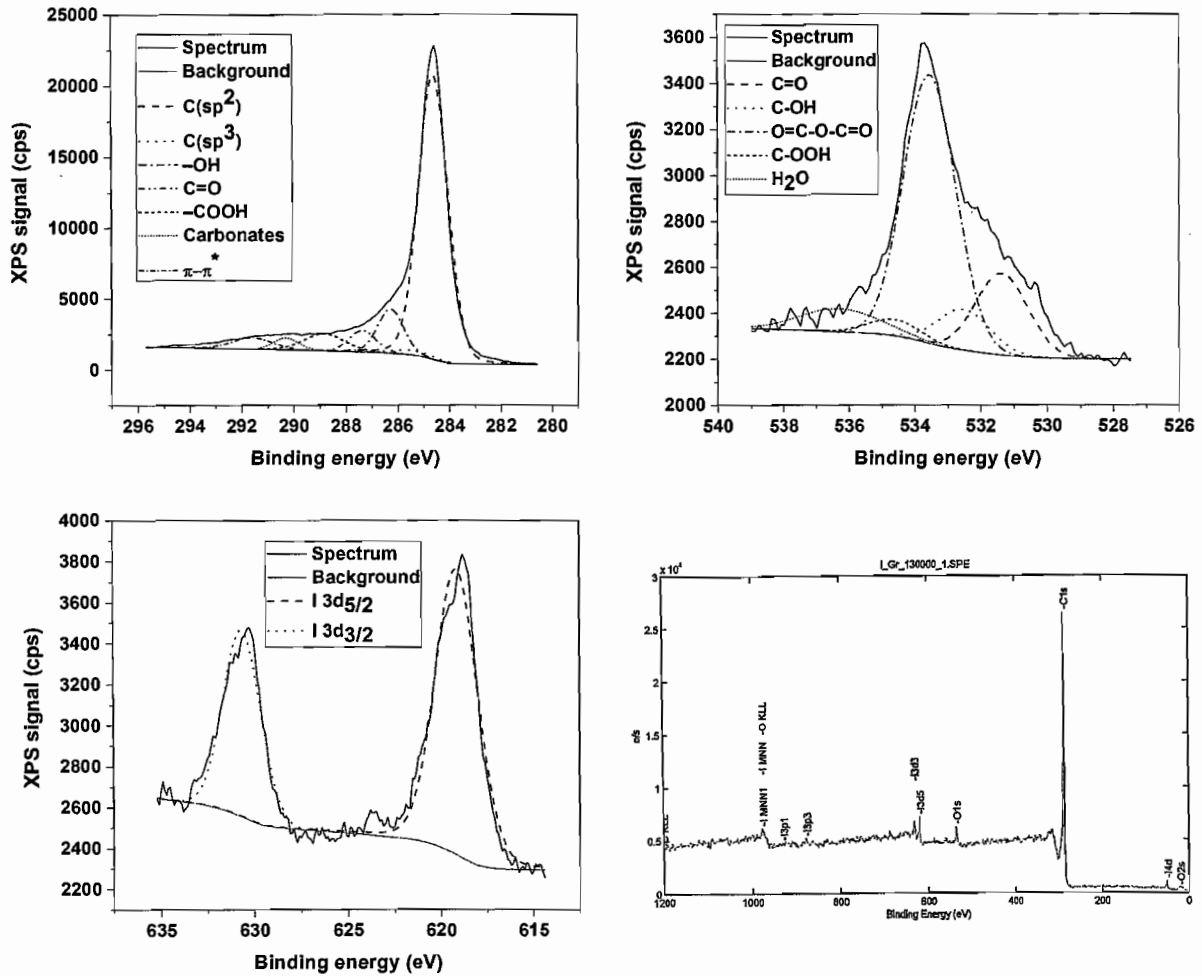
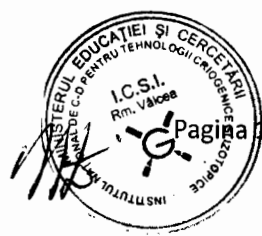


Figura 5. Măsurătorile de spectroscopie de fotoelectroni de raze X, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu I, pornind de la precursorul de I - soluție de acid iodhidric (Proba C)

[Handwritten signatures]



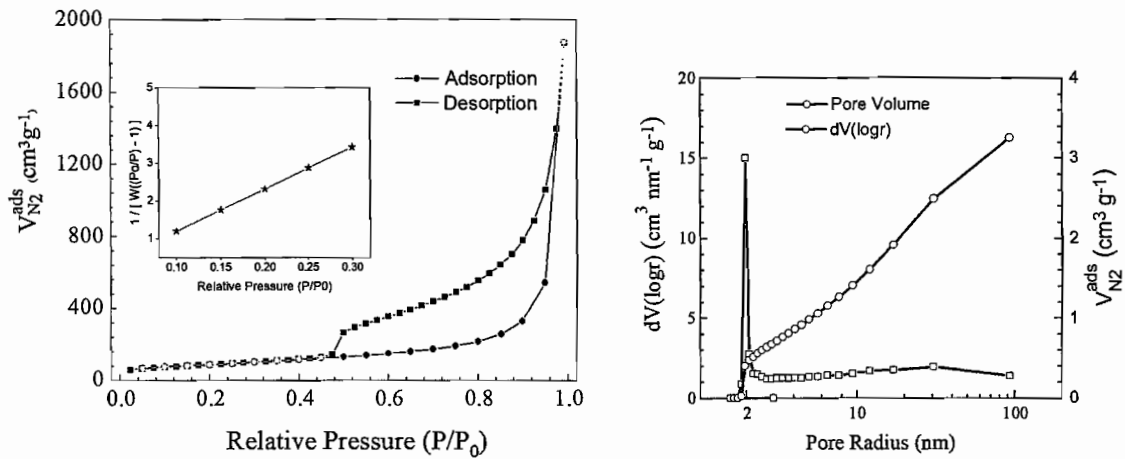


Figura 6. Izotermele de adsorbție - desorbție a azotului, obținute prin metoda BET, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu iod, pornind de la precursorul de I - soluție de iod elementar (Proba A); Multipoint BET - plot inserat (stânga); Distribuția mărimii porilor obținută prin metoda BJH (dreapta)

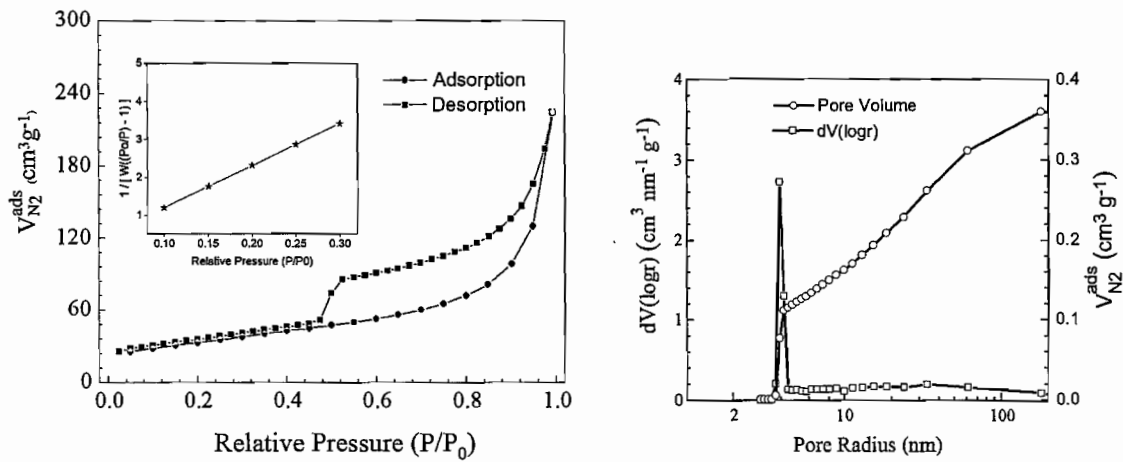


Figura 7.b)

Figura 7. Izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda BET cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu iod, pornind de la precursorul de I - soluție apoasă de săruri de iod (Proba B); Multipoint BET - plot inserat (stânga); Distribuția mărimii porilor obținută prin metoda BJH (dreapta)

[Handwritten signatures]



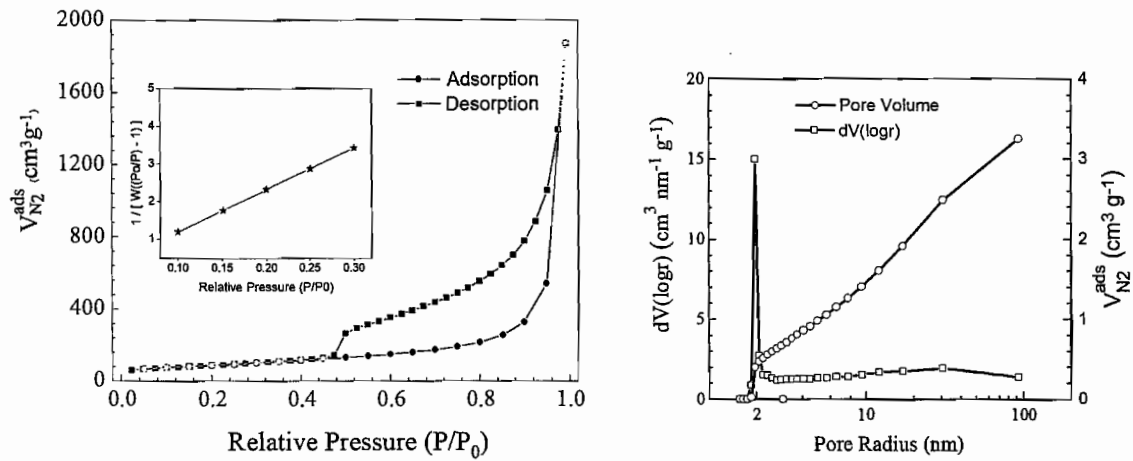


Figura 8. Izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda BET cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu iod, pornind de la precursorul de I - soluție de acid iodhidric (Proba C); Multipoint BET - plot inserat (stânga); Distribuția mărimii porilor obținută prin metoda BJH (dreapta)

Handwritten signatures and initials at the bottom of the page.

