

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00763

(22) Data de depozit: 09/12/2021

(41) Data publicării cererii:  
30/05/2022 BOPI nr. 5/2022

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE  
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR.UZINEI  
NR.4, OP RÂURENI, CP.7,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

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

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

(54) MATERIALE GRAFENICE DOPATE CU OXID DE CERIU  
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale grafenice dopate cu oxid de ceriu și la un procedeu de preparare a acestora în câmp de microunde, utilizând sinteza într-o singură etapă de reacție care are la bază reacția dintre oxidul de grafenă, o sare de ceriu și un agent reducător. Materialele grafenice conform invenției au o concentrație de Ce cuprinsă între 4...6%, o suprafață specifică cuprinsă între 100...250 m<sup>2</sup>/g, o structură mezoporoasă ordonată, stabilitate chimică și porozitate ridicată. Procedeu de preparare conform invenției se realizează într-o singură etapă și constă în prepararea unei suspensii din pulbere de oxid de grafenă, uscată la 115°C timp de 30 minute și apă distilată cu agitare ultrasonică timp de 10 minute, peste suspensia obținută se adaugă precursorul de Ce respectiv azotat de Ce hexahidratat și se continuă agitarea ultrasonică încă 10 minute, apoi se adaugă agentul reducător care este borura de sodiu și se agită ultrasonic încă 30 minute, urmând ca masa de reacție obținută să fie introdusă în cilindrii unui reactor CEM, model Mars - 6, unde va fi încălzită în câmp de microunde la temperaturi cuprinse între 40...80°C, la o putere de 800 W, timpul de reacție fiind de 15 minute, după care masa de reacție se răcește la

temperatura camerei, se spală cu apă și alcool și se separă prin filtrare, iar produsul obținut se usucă într-un liofilizator și se calcinează, obținându-se un solid pulverulent de culoare neagră.

Revendicări: 2  
Figuri: 7

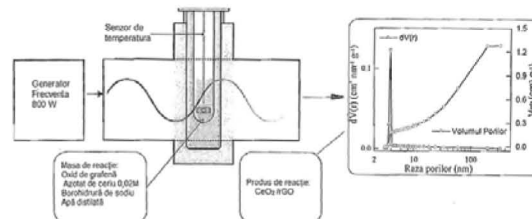


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a 2021	763
Data depozit	09-12-2021

20

**Documentație tehnică****Materiale grafenice dopate cu oxid de ceriu și procedeu de obținere a acestora****Descrierea invenției**

Invenția se referă la obținerea de materiale grafenice dopate cu oxid de ceriu și la procedeul de preparare a acestora în câmp de microunde. Procedeul, conform invenției, utilizează sinteza într-o singură etapă de reacție, având la bază reacția dintre oxidul de grafenă, o sare de ceriu și un agent reducător.

Pe de o parte, *grafena* este o forma alotropă a carbonului formată dintr-un singur strat de atomi aranjați într-o rețea bidimensională de tip fagure. Este un material nanostructurat ce conține numeroase legături duble. Fiecare atom dintr-un strat de grafenă este conectat la cei mai apropiați trei vecini ai săi printr-o legătură  $\sigma$  și contribuie cu un electron la o bandă de conducție, care se extinde pe întreagul strat. Aceste benzi de conducție fac din grafenă un semimetal cu proprietăți electronice neobișnuite, care sunt cel mai bine descrise de teoriile pentru particule relativiste fără masă [1].

Transportul purtătorilor de sarcină este balistic pe distanțe lungi, materialul prezintă oscilații cuantice mari și diamagnetism mare și neliniar. Grafena conduce căldura și electricitatea foarte eficient de-a lungul planului său. Materialul absoarbe puternic lumina de toate lungimile de undă vizibile, ceea ce explică culoarea neagră, dar totuși, o singură foaie de grafenă este aproape transparentă datorită faptului ca este foarte subțire. Materialul este, de asemenea, de aproximativ 100 de ori mai rezistent decât ar fi cel mai rezistent oțel de aceeași grosime [2,3].

Materialele grafenice derivate, ca oxidul de grafenă (GO) și oxidul de grafenă redus (rGO) au devenit nanomateriale valoroase și utile, datorită păstrării unor proprietăți fizico-chimice ale materialului bidimensional de bază (grafenă pură), între care menționăm: suprafață specifică mare, rezistență mecanică, rezistență la tracțiune, conductivitate electrică deosebită, transparență.

Grafena atrage o considerabilă atenție în special datorită proprietăților sale (band gap zero), dar limitează oarecum aplicarea sa la optoelectronică. Oxidul de grafenă (GO) este un derivat al grafenei care include unul sau câteva straturi de atomi de carbon, de care sunt legate grupări de oxigen. Grupările funcționale prezente la marginile GO inhibă transferul de electroni, iar o cale posibilă de valorificare în diverse aplicații energetice este aceea de a încorpora straturile GO sub forma unui material nanocompozit.



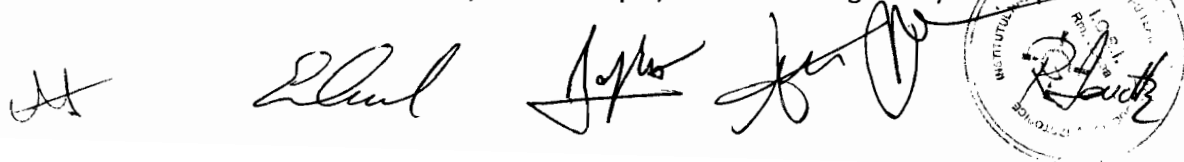
Grafenele și derivații acesteia reprezintă candidați ideali în sinteza materialelor cu aplicații în stocarea de energie, în special datorită proprietăților electronice și mecanice remarcabile. Decorarea materialelor grafenice cu diferite nanoparticule (NP) au atras un mare interes științific și tehnologic și permite obținerea unei noi clase de materiale hibride multifuncționale. Diferite metale (atât cele platinice, dar și metalele tranzitionale) au fost decorate pe GO, iar pentru materialele grafenice nanocompozite obținute au fost raportate activități catalitice deosebite, datorită îmbunătățirii proprietăților electrice și electrochimice ale GO.

Au fost înregistrate mari progrese în ultimii ani asupra sintezei și caracterizării materialelor grafenice folosite ca suport catalitic. Cu toate acestea, există încă un drum lung pentru a implementa aplicațiile lor în entități comerciale. Eforturi suplimentare trebuie să fie dedicate sintezei scalabile și reproductibile, cu un control clar privind compoziția și morfologia, precum și investigațiilor asupra proprietăților catalitice și electrocatalitice. Structura unic stratificată a grafenei poate garanta stabilitatea sa electrochimică. Astfel, materialele carbonice cu mai multe faze grafitice prezintă, de obicei, mai puține defecte de structură. Prin urmare, gradul ridicat intrinsec de grafizare a grafenei ar putea îmbunătăți durabilitatea materialelor compozite din sistemul catalitic metal/grafenă. În plus, interacțiunea metal/support din aceste materiale nanocompozite pe baza de grafenă, influențează pozitiv durabilitatea catalizatorilor și electrocatalizatorilor. De exemplu, legătura puternică între nanofoițele de grafenă (dopant) și nanoparticulele de metal (dopant) poate conduce la o rezistență sporită a catalizatorilor hibridi.

Pe de altă parte, *metalele rare*, denumite și *pământuri rare* reprezintă un grup de 17 elemente extrem de importante, socotite critice, pentru asamblarea a aproximativ un sfert din tehnologia actuală - de la telefoane mobile, componente de calculator și motoare electrice până la tehnologii precum dispozitive electrochimice, de exemplu baterii și dispozitive eolice de tipul turbinelor. Recent, materialele grafenice cu pământuri rare au primit o atenție semnificativă datorită versatilității lor și aplicațiilor potențiale în domeniul energetic, în special ca și materiale catalitice pentru dispozitive electrochimice, baterii reîncărcabile, supraconductori, senzori biochimici și dispozitive computerizate.

Ceriu (Ce) este un element metalic argintiu, aparținând grupului lantanidelor. Chiar dacă Ce aparține grupului de metale rare, nu este rar deloc. Ceriu este un puternic agent reducător și, ca toate pământurile rare, are un grad redus, până la mediu de toxicitate. Cele mai multe aplicații ale ceriului se referă la reacțiile aparținând catalizei eterogene.

În numeroase aplicații, ceriu este folosit sub forma de oxid de ceriu, întrucât în această formă prezintă stabilitate termică ridicată; de exemplu, următoarea generație de pile de



combustibil cu oxid solid la temperatură joasă are un interval de temperatură de până la 650 °C, iar catalizatorii auto pe bază de ceriu pot fi expuși la temperaturi de evacuare de 850°C.

Modificarea sau controlul proprietăților intrinseci ale materialelor grafenice, cum ar fi controlul benzii interzise, alternarea distribuției densității **electronilor  $\pi$**  și efectuarea injecției de spin a electronilor săi  $\pi$ , reprezintă obiective de mare interes pentru a promova aplicațiile industriale ale proprietăților remarcabile ale grafenei (transport, conductivitate termică neobișnuit de mare, rezistență mecanică și mobilitate excelentă a purtătorilor de sarcină).

Recent, s-a arătat că nanoparticulele de oxid de ceriu dopate în rețeaua GO furnizează excelente proprietăți redox care se datorează, în principal, stărilor de valență mixte ale Ce. S-a demonstrat că nanoparticulele de oxid de ceriu ( $\text{CeO}_2$  NPs) posedă o proprietate unică, aceea de a putea comuta între stările de oxidare. Totodată, suprafața  $\text{CeO}_2$  NPs are multe defecte și aceste defecte sunt în principal locuri libere de oxigen, care au ca rezultat o valență mixtă a stărilor de oxidare a ceriu (IV) și ceriu (III) ce coexistă pe suprafața sa. Acestea ajută la extinderea aplicațiilor sale la senzori de oxigen, sisteme de membrană, suporturi catalitice și catalizatori pentru diverse reacții chimice [4].

Pentru funcționalizarea oxidului de grafenă (GO) cu Ce NPs au fost folosite diferite metode de sinteză, între care enumerăm: sinteza hidrotermală, impregnarea chimică, electrodepunerea și metodele coloidale.

O schemă simplă de ancorare a nanoparticulelor de oxid de ceriu (Ce NPs) pe foițe de oxid de grafenă redus a fost propusă pentru a produce materialul compozit CeNPs/rGO. În acest scop, a fost amestecat oxid de ceriu nanoparticule (cu stări de valență  $\text{Ce}^{3+}$  sau  $\text{Ce}^{4+}$ ) cu o suspensie de GO în apă, iar pentru reducerea simultană s-a folosit hidrazină. Caracterizările structurale, de suprafață și electrice, au indicat o interacțiune electrostatică puternică între oxidul de ceriu și rGO, pe baza interacțiunii electrostatice dintre electronii localizați în locurile libere de oxigen ale oxidului de ceriu și găurile mobile din rGO [5].

O alta metodă arată că nanoparticulele de oxid de ceriu ( $\text{CeO}_2$ ) pot fi crescute pe oxid de grafenă redus (rGO) prin reducerea *in situ* a oxidului de grafena (GO) în prezența azotatului de ceriu și bromura de cetrimoniu, urmată de un tratament hidrotermal într-o etapă. Această metoda hidrotermală asistată de amoniac este o cale ușoară și avantajoasă de a sintetiza nanocompozite  $\text{CeO}_2$ /rGO în comparație cu metoda utilizată pe scară largă care utilizează hidratul de hidrazină ca agent reducător [6].

Printr-un alt procedeu,  $\text{CeO}_2$ /rGO a fost preparat printr-o metodă hidrotermală simplă, utilizând azotat de ceriu hidratat  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , etanol, N,N-dimetilformamidă (DMF), bromură



de hexadeciltrimetil amoniu (CTAB) și hidroxid de amoniu ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Peste oxidul de grafit (GO) (dispersat în apă sub agitare mecanică și ultrasunete timp de 30 de minute) s-a adăugat  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , apoi CTAB. După ajustarea valorii pH-ului cu  $\text{NH}_4\text{OH}$ , amestecul a fost redispersat sub agitare mecanică și ultrasunete (30 de minute), apoi transferat într-o autoclavă căptușită cu teflon, unde a avut loc reacția la temperatura de  $180^\circ\text{C}$ , timp de reacție 24 de ore [7].

$\text{CeO}_2/\text{rGO}$  a fost preparată utilizând azotat de ceriu hidratat  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , bromură de hexadeciltrimetil amoniu (CTAB) și hidroxid de amoniu ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Suspensia obținută a fost agitată timp de 5 ore și încălzită într-o autoclavă de teflon la  $160^\circ\text{C}$  timp de o zi [8].

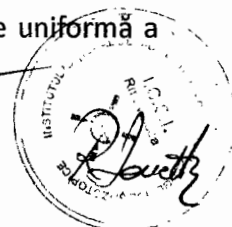
Într-o altă metodă hidrotermală, materialul nanocompozit  $\text{CeO}_2/\text{rGO}$  a fost preparat respectând aproximativ etapele descrise anterior, iar pentru schimbarea stării de valență de la  $\text{Ce}^{+3}$  la  $\text{Ce}^{+4}$  s-a folosit apa oxigenată înainte de ajustarea valorii pH-ului. Condițiile de reacție au fost: temperatura de  $180^\circ\text{C}$  și timpul de reacție 2 de ore [9].

Conform unui alt procedeu,  $\text{CeO}_2/\text{rGO}$  au fost sintetizat astfel.  $\text{CeO}_2$  a fost depus în picături pe materialul grafenic, adăugând soluție de  $\text{KOH}$  5 M într-un pahar care conține suspensia grafenică în soluție apoasă de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  sub continuă agitare, până când ionii de ceriu au precipitat complet; materialul separat a fost apoi uscat la temperatura de  $100^\circ\text{C}$  [10].

O alta metodă folosește suspensia formată din grafenă și surfactantul neionic TritonX-100 (adăugat ca agent tensioactiv pentru dispersarea grafenei hidrofobe în soluții apoase); s-a adăugat în picătură soluția de azotat de ceriu(III) hexahidrat și amestecul de reacție a fost agitat timp de 1 oră. pH-ul amestecului a fost ajustat la 9 prin adăugarea de hidroxid de sodiu. Apoi, amestecul a fost uscat și încălzit în aer la  $450^\circ\text{C}$  timp de 20 de minute pentru a oxida particulele de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  la nanoparticule de  $\text{CeO}_2$ .

*Principalele dezavantaje ale metodelor menționate* le constituie condițiile de lucru pentru etapele de preparare implicate, ce includ multiple activități de operare, utilizarea de reactivi toxici, precum și echipamente sofisticate, făcând ca metodele să fie neatractive pentru a fi transpuse la scară largă de producție. Dezavantajul principal este dat de condițiile de reacție (în special, timpul de operare).

Prezenta invenție ia în considerare faptul că sinteza nanomaterialelor în câmp de microunde câștigă importanță, deoarece este simplă, rapidă, curată și ușor de implementat. În plus, microundele asigură încălzirea uniformă a amestecului de reacție, ceea ce reduce gradientii termici caracteristici sintezelor clasice enumerate mai sus. Acest lucru permite desfășurarea unui proces de nucleare uniformă, care duce la formarea de nanoparticule cu distribuție uniformă a dimensiunilor.



Conform prezentei invenții, procedeul de obținere a oxidului de grafenă dopat cu nanoparticule de oxid de ceriu ( $\text{CeO}_2/\text{rGO}$ ) este simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice de preparare, iar activitățile de operare, exploatare și control sunt ușor de executat, comparativ cu metodele actuale de preparare; în plus, procesul implică o singură etapă de reacție, e economic, iar reactivii și materialele folosite sunt ușor accesibile.

### Scopul invenției

Conform prezentei invenții, printr-un procedeu simplu au fost preparate materiale grafenice funcționalizate cu oxid de ceriu pornind de la oxid de grafenă (GO), o sare de ceriu și un agent reducător.

*Elementele de noutate științifică* derivă din funcționalizarea materialelor grafenice cu nanoparticule de oxid de ceriu.

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 funcționalizate cu oxid ceriu în condiții blânde de reacție în câmp de microunde.

***Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere de materiale grafenice dopate cu oxid de ceriu printr-o metodă nepoluantă, desfășurată în câmp de microunde și într-un timp de reacție redus.***

Conform prezentei invenții, procedeul de sinteză include o metodologie de lucru simplă. Astfel, procedeul de preparare a grafenelor dopate cu  $\text{CeO}_2$  este simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice de sinteză (se realizează într-o etapă), activitățile de operare, exploatare și control sunt ușor de executat pe parcursul întregului proces, procedeul e economic, iar reactivii și materialele folosite sunt ușor accesibile și relativ ieftine.

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în aceea că se dezvoltă un procedeu de sinteză a materialelor grafenice dopate cu  $\text{CeO}_2$  în condiții blânde de reacție (presiune atmosferică, temperatură 40-80 C). Astfel, pornind de la un material carbonic relativ ieftin (GO), printr-un procedeu special conceput de sinteza chimică în câmp de microunde, se obține rGO dopat cu  $\text{CeO}_2$ , care prezintă proprietăți fizico-chimice, morfologice și structurale, ce pot facilita utilizarea în diverse aplicații.

### Descrierea detaliată a invenției

Materialul grafenic dopat cu oxid ceriu, conform invenției, constă în aceea că se obține pornind de la rGO, o sare de ceriu și un agent reducător, printr-un procedeu care este descris în continuare și prezentat în Figura 1.



15

Pentru obținerea materialului nanocompozit prin procedeul conform invenției, se folosesc următoarele materii prime: oxid de grafenp cu raport atomic C/O = 2.5 (Product No 2.3, Batch R-82-PW, Abalonix Norvegia), azotat de ceriu hexahidrat (Scharlau, Spania), borohidrură de sodiu (Scharlau, Spania).

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției. Se prepară o suspensie de oxid de grafenă (250 mg pulbere, usucata la 115 C timp de 30 minute) în apa distilată (100 ml) prin agitare ultrasonică (10 minute). Peste suspensia obținută, se adaugă precursorul de Ce (azotat de ceriu hexahidrat) și se continuă agitarea ultrasonică (10 minute). Se adaugă agentul reducător (borohidrua de sodiu) și se continuă agitarea (30 minute). Masa de reacție este introdusă în cilindrii reactorului (CIEM, model Mars-6), unde va fi încălzită în câmp de microunde la temperaturi cuprinse între 40-80 °C, putere de 800 W, timp de reacție 15 de minute. Masa de reacție se răcește la temperatura camerei, se spală cu apă și alcool și se separă prin filtrare. Produsul se usucă într-un liofilizator de laborator, apoi se încălzește în aer. Se obține un solid pulverulent poros de culoare neagră.

Avantajul tehnic pe care îl aduce această invenție constă în aceea că, pornind de la un material accesibil comercial – oxidul de grafenă, printr-un procedeu special conceput de sinteză chimică în câmp de microunde, se pot obține materiale grafenice dopate cu oxid de ceriu cu proprietăți morfologice și structurale specifice utilizării drept suporturi catalitice, catalizatori sau electrocatalizatori.

Materialele astfel preparate sunt stabile din punct de vedere termic și au fost caracterizate printr-o serie de tehnici spectroscopice și de suprafață.

Se prezintă în continuare un exemplu de material tip grafenă dopată cu oxid de ceriu preparat conform invenției, în legătură cu Fig.2 - Fig.7 ce reprezintă:

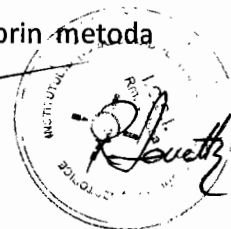
-Figura 2 prezintă rezultatele măsurărilor de analiza termogravimetrica (TGA).

-Figura 3 prezintă măsurătorile de spectroscopie de fotoelectroni de raze X, cu referire la materialul grafenă dopată cu oxid de ceriu, cu deconvoluțiile specifice pentru elementele carbon C1s, oxigen O1s și ceriu Ce4f.

-Figura 4 prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda Brunauer–Emmett–Teller (BET) pentru rGO.

-Figura 5 prezintă distribuția mărimii porilor prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH) pentru rGO.

-Figura 6 prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda Brunauer–Emmett–Teller (BET) pentru grafenă dopată cu oxid de ceriu.



-Figura 7 prezintă distribuția mărimii porilor prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH) pentru grafenă dopată cu oxid de ceriu.

Studiul stabilității materialului preparat s-a efectuat prin analiză termogravimetrică (TGA). În această tehnică analitică, o probă de testare este supusă unui program de temperatură controlată într-un mediu controlat și masa substanței este monitorizată în funcție de temperatură și timp. Analiza TGA a GO și CeO<sub>2</sub>/rGO a fost efectuată folosind echipamentul Jupiter TGA-DSC NETZCH STA 449 F3, în intervalul de temperatură de 25°C - 800°C, la o viteză de încălzire de 2 K<sup>-1</sup>, sub flux de argon. Curbele de descompunere termică ale GO și CeO<sub>2</sub>/rGO sunt prezentate în Figura 2 și arată o alură asemănătoare specifică materialelor grafenice cu câteva straturi.

Curba TGA corespunzătoare materialului CeO<sub>2</sub>/rGO (Figura 2) prezintă stabilitatea termică a acestuia. S-a constatat că termograma are diferite temperaturi de descompunere: (i) o pierdere de masă relativ mare în intervalul de descompunere de 100–460 °C, demonstrând îndepărtarea eficientă a grupărilor funcționale cu oxigen în timpul reacției în câmp de microunde; (ii) o pierdere de masă masivă e în jurul valorii de 500 până la 1000 °C, care poate fi asociată cu eliminarea funcționalităților stabile. Stabilitatea termică a CeO<sub>2</sub>/rGO este asociată cu configurația legăturii metalice într-o rețea de grafenă.

Doparea oxidului de grafenă cu oxid de ceriu a fost confirmată prin măsurători de spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS). Măsurătorile XPS au fost realizate utilizând spectrometrul de fotoelectroni de raze X, PHI-5000 VersaProbe, PHI-Ulvac/Physical Electronics). Spectrele XPS au fost achiziționate utilizând radiația Al K<sub>α</sub> monocromatică (1486.7 eV). Analiza elementară calitativă a probelor analizate s-a făcut prin achiziționarea spectrelor largi, iar identificarea diferitelor tipuri de legături chimice care se formează la suprafață s-a realizat prin deconvoluțiile spectrelor de înaltă rezoluție ale elementelor chimice existente la suprafața probei respective. Spectrele XPS au fost interpretate utilizând software-ul PHI-MultiPak. Concentrațiile atomice ale elementelor chimice au fost determinate din ariile peak-urilor, ținând cont de factorii de sensibilitate a elementelor analizate, realizându-se astfel analiza elementară cantitativă.

Tehnica XPS a demonstrat doparea cu ceriu, iar rezultatele cantitative sunt prezentate în Tabelul 1 (5.46% wt. Ce). În Figura 3 sunt prezentate deconvoluțiile spectrelor de înaltă rezoluție și concentrațiile atomice ale elementelor chimice pentru proba analizată, iar compoziția chimică a grafenei dopate cu oxid de ceriu și a oxidului de grafena este prezentată în Tabelul 1.

At

Alina

Alina

Alina

Alina





Măsurătorile de suprafață specifică a oxidului de grafena initial (GO) și a grafenei dopate cu oxid de ceriu s-au efectuat utilizând echipamentul Autosorb IQ (Quantachrome) prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET). Înainte de măsurătorile de adsorbție propriu-zise, probele a fost degazate la 395 K, timp de minim 4 ore. Izotermele de adsorbție și desorbție de azot au fost măsurate la 77 K, iar rezultatele sunt prezentate în Figura 4 și Figura 6. Analizele de porozitate, respectiv volumul porilor și raza porilor au fost estimate prin metoda Barret-Joyner-Halenda (BJH) și sunt prezentate în Figura 5 și în Figura 7, iar datele numerice sunt incluse în Tabelul 2.

Valorile obținute pentru suprafața specifică, volumul porilor și raza porilor sugerează că procesul de dopare a condus la o scădere ușoară a suprafeței specifice, dar volumul porilor a fost bine conservat în timpul reacției în câmp de microunde.

Ambele izoterme (Figura 4 și Figura 6) corespund tipului IV conform clasificării IUPAC, cu comportament tipic pentru structura mezoporoasă cu distribuție uniformă a porilor. Datele de distribuție a mărimii porilor au fost obținute din metoda Barret-Joyner-Halenda (BJH). Raza medie a porilor corespunzătoare pentru GO indică un vârf unimodal (1.967 nm) și este foarte apropiată de raza porilor din oxidul de grafena nedopat (1.9677 nm), în timp ce volumul cumulativ al porilor ( $1.617 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) este mai mare decât în cazul CeO<sub>2</sub>/rGO ( $1.280 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Diametrele porilor sugerează o structură poroasă în ambele cazuri. Diferența dintre volumul porilor din cele două probe sugerează că o parte din mezopori a fost blocată prin dopare în timpul procesului de reacție în câmp de microunde.



4

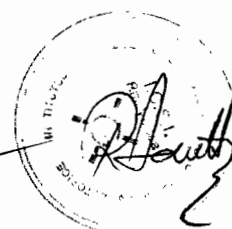
Tabel 1. Analiza elementală cantitativă a GO și a CeO<sub>2</sub>/rGO

Proba	Compoziție chimică (wt%)		
	C	O	Ce
Oxid de grafena (GO)	80.62	9.38	-
Grafena dopată cu oxid de ceriu (CeO <sub>2</sub> /rGO)	76.63	20.03	5.46

H

L. C. C.

J. H. J. J. J.



Tabel 2. Rezultate analiza de suprafață specifică (metoda BET) și porozitate (metoda BJH)  
pentru GO și CeO<sub>2</sub>/rGO

Proba	Suprafața specifică (BET) $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Volumul de pori (BJH) $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Raza medie a porilor (BJH) (nm)
Oxid de grafenă (GO)	382	1.617	1.9677
Grafenă dopată cu oxid de ceriu (CeO <sub>2</sub> /rGO)	185	1.280	1.9674

ctt

E. Ciub

Sofia Ber



## BIBLIOGRAFIE

1. Geim, A. K.; Novoselov, K. S. "The rise of graphene". *Nature Materials*. 6 (3): 183–191. [arXiv:cond-mat/0702595](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0702595)
2. Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K. (6 June 2008). "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene". *Science*. 320 (5881): 1308. [arXiv:0803.3718](https://arxiv.org/abs/0803.3718)
3. Zhu, Shou-En; Yuan, Shengjun; Janssen, G. C. A. M. (1 October 2014). "Optical transmittance of multilayer graphene". *EPL*. 108 (1): 17007. [arXiv:1409.4664](https://arxiv.org/abs/1409.4664)
4. Saranya, J., Sreeja, B.S., Padmalaya, G. *et al.* Ultrasonic Assisted Cerium Oxide/Graphene Oxide Hybrid: Preparation, Anti-proliferative, Apoptotic Induction and G2/M Cell Cycle Arrest in HeLa Cell Lines. *J Inorg Organomet Polym* 30, 2666–2676 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01403-w>
5. Anchoring Ceria Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide and Their Electronic Transport Properties; DOI: [10.1021/jp206485v](https://doi.org/10.1021/jp206485v)
6. Srivastava, M.; Das, K.A.; Khanra, P.; Uddin, M.E.; Kima, N.H.; Lee, J.H. "Characterizations of in situ grown ceria nanoparticles on reduced graphene oxide as a catalyst for the electrooxidation of hydrazine", *J. Mater. Chem. A*, 2013,1, 9792–9801
7. The influence of cerium dioxide functionalized reduced graphene oxide on reducing fire hazards of thermoplastic polyurethane nanocomposites, Shuguang Wang, Rui Gao, Keqing Zhou, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.052>
8. Cerium(IV) oxide decorated on reduced graphene oxide, a selective and sensitive electrochemical sensor for fenitrothion determination, Ali A. Ensafi, Rasool Noroozi, Navid Zandi—Atashbar, B. Rezaei, *Sensors and Actuators B* 245 (2017) 980–987 <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.186>
9. Graphene oxide–cerium oxide hybrids for enhancement of mechanical properties and corrosion resistance of epoxy coatings, Lingwei Ma 1,4, Xuanbo Wang 1, Jinke Wang 1, Juantao Zhang 2,3, Chengxian Yin 2, Lei Fan 2, \* și Dawei Zhang, *J Mater Sci* (2021) 56:10108–10123, <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05932-z>
10. Cerium oxide–graphene as the matrix for cholesterol sensor, Meihe Zhang, Ruo Yuan, Yaqin Chai, Cun Wang, Xiaoping Wu, *Analytical Biochemistry* 436 (2013) 69–74, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ab.2013.01.022>

AT

Eloul Jafar Jafar



**Revendicări:**

1. Un procedeu de preparare a unui material grafenic dopat cu oxid de ceriu **caracterizat prin aceea că** permite formarea de legături chimice covalente în structură, formate în timpul reacției în câmp de microunde, procedeu descris de o metodologie de lucru într-o singură etapă: reacția necatalitică dintre oxidul de grafenă, o sare de ceriu și un agent reducător. Oxidul de grafenă din suspensia obținută prin ultrasonare în apa, reacționează în condiții blânde de reacție (presiune atmosferică, 50-80 °C, putere microunde 800 W, timp de reacție 15 minute) cu sarea de ceriu în prezenta unui agent reducător. Produsul obținut se filtrează, se spală, se usucă prin liofilizare și se calcinează.
2. Produsul grafenă dopată cu ceriu, **caracterizat prin aceea că**, prezintă: (i) stabilitate chimică, (ii) o concentrație între 4 și 6 % Ce, (iii) o suprafață specifică între 100-250 m<sup>2</sup>/g, și (v) o structură mezoporoasă ordonată și porozitate ridicată.



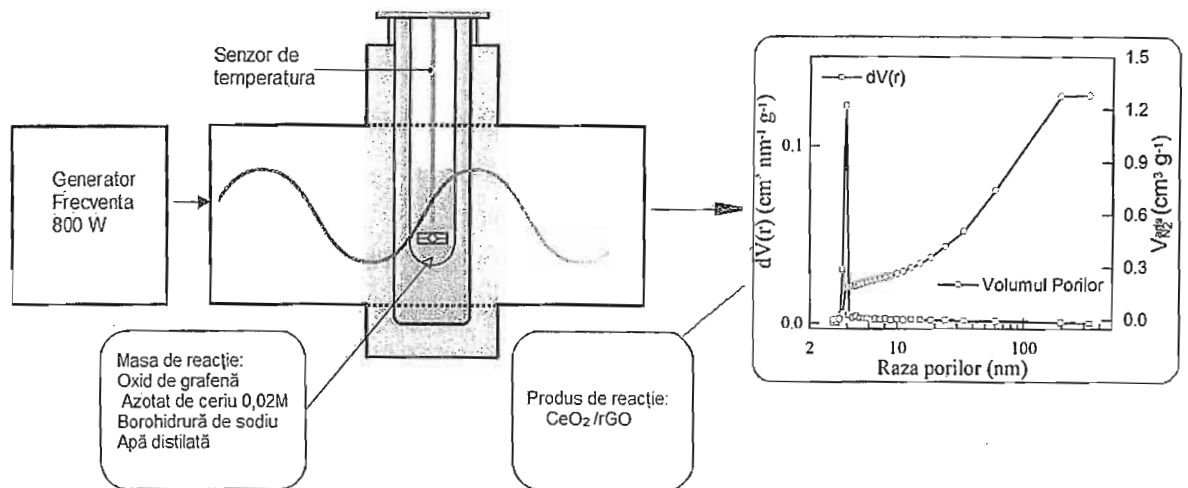


Figura 1. Procedeu de obținere materiale grafenice dopate cu oxid de ceriu, conform invenției

At Elvul Jofko

MAȘINĂRII UNIVERSITĂȚII POLITEHNICE BUCUREȘTI

Dr. Ing. Jofko

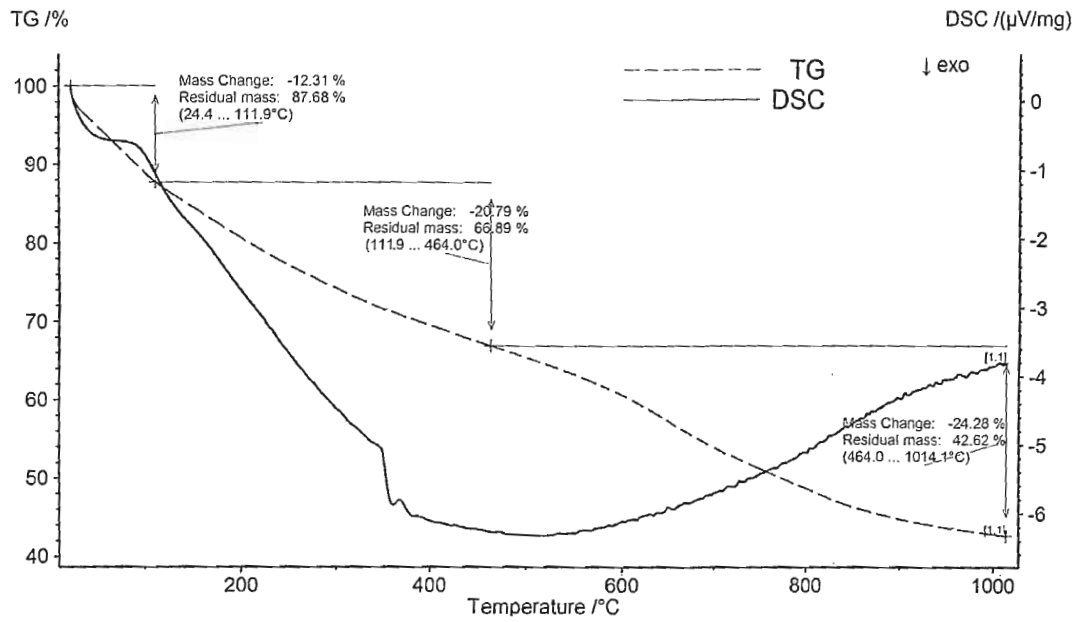
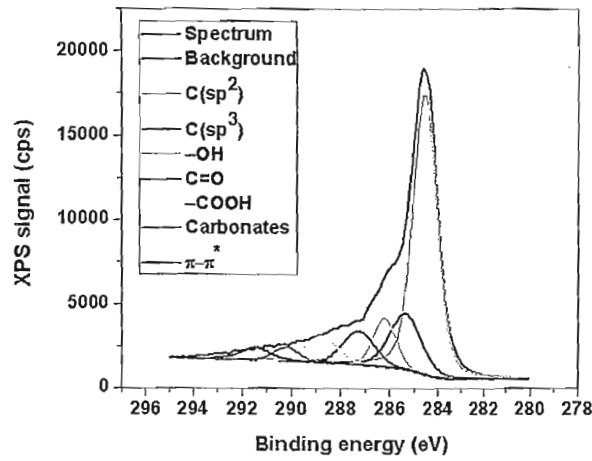
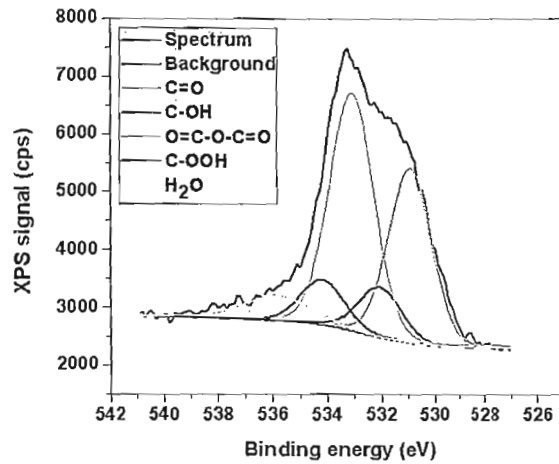


Figura 2. Analiza termogravimetrică cu referire la materialul grafenă dopată cu oxid de ceriu preparat conform prezentei invenții

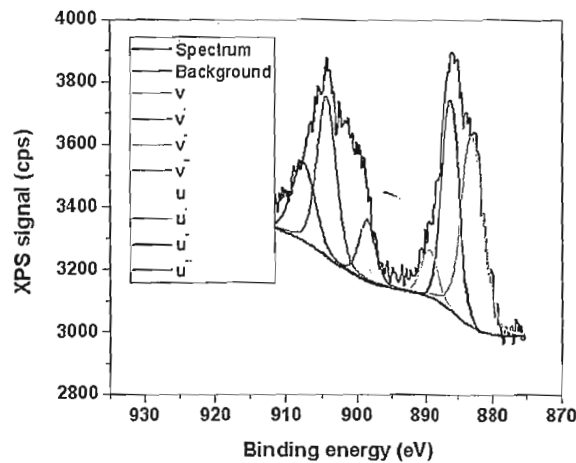
Handwritten signature and stamp at the bottom of the page.



(a)



(b)



(c)

Figura 3. Măsurători de spectroscopie de fotoelectroni de raze X, cu referire la materialul grafenă dopată cu oxid de ceriu preparat conform prezentei invenții: carbon (a), oxigen (b) și ceriu (c)

Handwritten signature/initials.

Handwritten signature/initials.





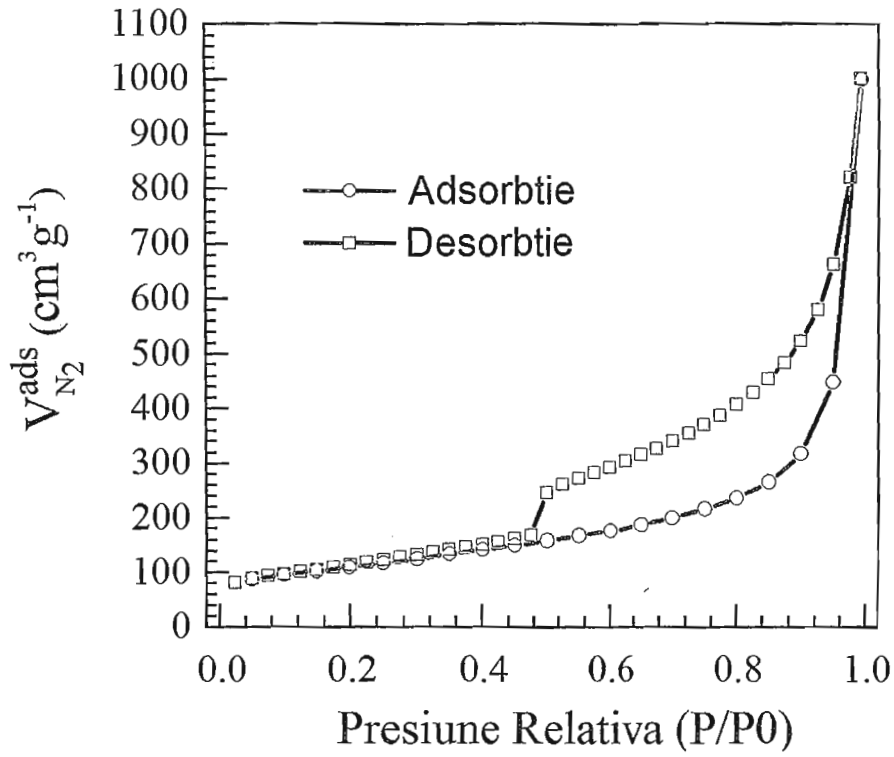


Figura 4. Izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda BET pentru GO;

Handwritten signature.

Handwritten signature.

Handwritten signature.

Handwritten signature.



4

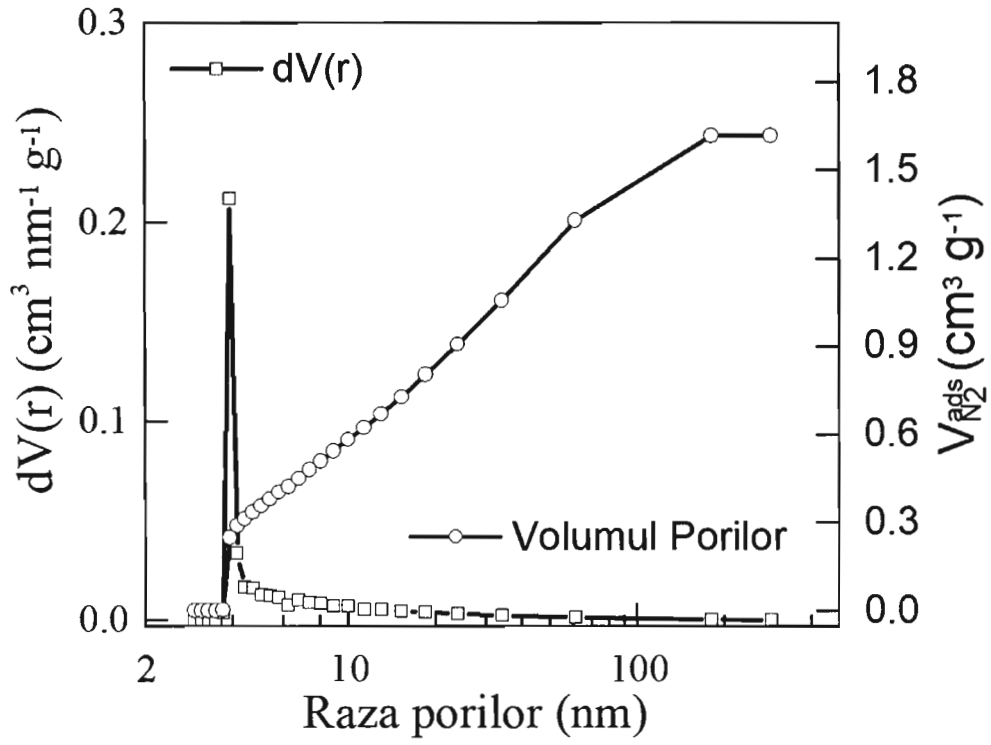


Figura 5. Distribuția mărimii porilor obținută prin metoda BJH pentru GO

GH

Edel J. J. J. J. J.





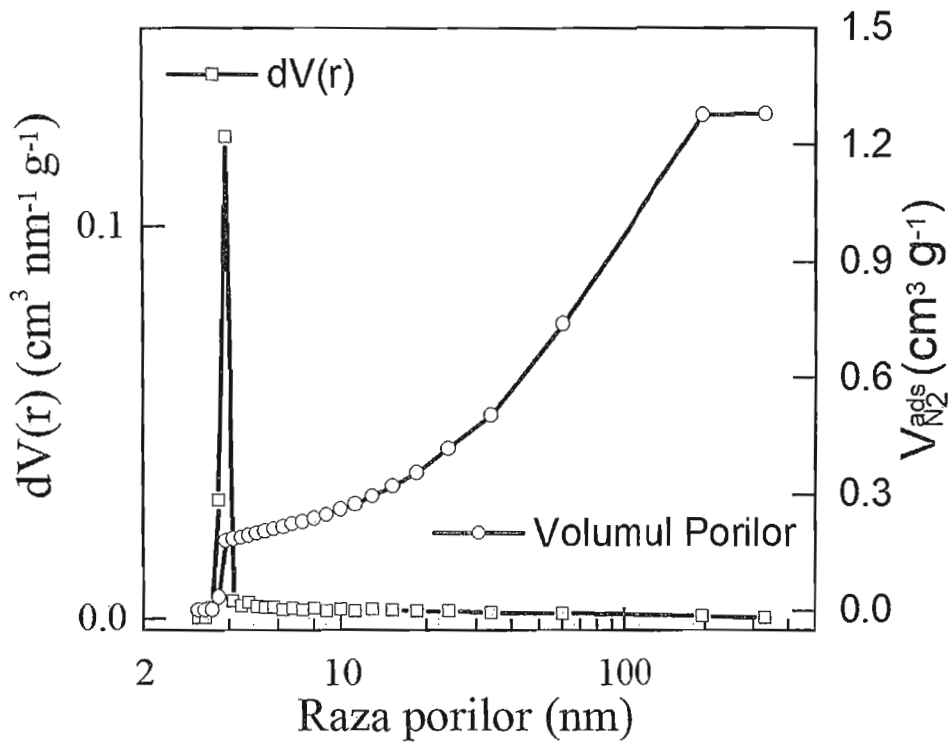


Figura 7. Distribuția mărimii porilor obținută prin metoda BJH pentru grafena dopată cu oxid ceriu

dt

Eduard

Jefus

