



(12)

BREVET DE INVENȚIE

- (21) Nr. cerere: **a 2021 00763**
(22) Data de depozit: **09/12/2021**
(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/03/2024** BOPI nr. **3/2024**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 112625774 (A); R. R. NAIR, P. BLAKE,
A. N. GRIGORENKO, K. S. NOVOSELOV,
TIM BOOTH, T. STAUBER, N. M. R.
PERES, A. K. GEIM, "FINE STRUCTURE
CONSTANT DEFINES VISUAL
TRANSPARENCY OF GRAPHENE", 2008;
A. K. GEIM, K. S. NOVOSELOV, "THE RISE
OF GRAPHENE", NATURE MATERIALS,
VOL. 6, PP. 183-191, 2007**

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



RO 135737 B1

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

5 Pe de o parte, grafena este o formă alotropă a carbonului formată dintr-un singur strat
6 de atomi aranjați într-o rețea bidimensională de tip fagure. Este un material nanostructurat
7 ce conține numeroase legături duble. Fiecare atom dintr-un strat de grafenă este conectat
8 la cei mai apropiați trei vecini ai săi printr-o legătură σ și contribuie cu un electron la o bandă
9 de conducție, care se extinde pe întregul strat. Aceste benzi de conducție fac din grafenă un
10 semimetal cu proprietăți electronice neobișnuite, care sunt cel mai bine descrise de teoriile
11 pentru particule relativiste fără masă [***Fine structure constant defines visual transparency
of graphene***]- R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, Tim Booth, T.
12 Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, 2008].

13 Este cunoscut din cererea de brevet **CN112625774 (A)** un material compozit de
14 nanoparticule de oxid de ceriu încărcat cu grafen și o metodă de preparare a acestuia care
15 cuprinde etapele: prepararea unui lichid de dispersie de oxid de grafen; prepararea unei
16 soluții de azotat de ceriu hexahidrat și adăugarea soluției de azotat de ceriu hexahidrat în
17 lichidul de dispersie de oxid de grafen; adăugarea de apă amoniacală și hidrat de hidrazină
18 în soluția obișnuită spălarea și uscarea produsului când se obține materialul compozit de
19 nanoparticule de oxid de ceriu încărcat cu grafen. Conform referinței din materialul docu-
20 mentar, considerată ca fiind cea mai apropiată de soluția tehnică analizată, s-a preparat un
21 material compozit de nanoparticule de oxid de ceriu depus pe grafenă printr-o metodă ce
22 cuprinde etapele: prepararea unei dispersii lichide de oxid de grafenă; prepararea unei soluții
23 de azotat de ceriu; adăugarea de apă amoniacală și hidrat de hidrazină în soluția obținută
24 și uscarea produsului când se obține materialul compozit de nanoparticule de oxid de ceriu
25 depus pe grafene. Dezavantajul major al acestei soluții este utilizarea hidratului de
26 hidrazină, care este un compus considerat foarte toxic și periculos pentru mediu și om.

27 Materiale grafenice dopate cu oxid de ceriu conform invenției, constă în aceea că
28 se obține pornind de la rGO, o sare de ceriu și borohidrua de sodiu care este un agent
29 reducător ieftin.

30 Transportul purtătorilor de sarcină este balistic pe distanțe lungi, materialul prezintă
31 oscilații cuantice mari și diamagnetism mare și neliniar. Grafena conduce căldura și
32 electricitatea foarte eficient de-a lungul planului său. Materialul absoarbe puternic lumina de
33 toate lungimile de undă vizibile, ceea ce explică culoarea neagră, dar totuși, o singură foaie
34 de grafenă este aproape transparentă datorită faptului că este foarte subțire. Materialul este,
35 de asemenea, de aproximativ 100 de ori mai rezistent decât ar fi cel mai rezistent oțel de
36 aceeași grosime [Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T.
37 J.; Stauber, T.; Peres, IM. M. R.; Geim, A. K. (6 June 2008). "***Fine Structure Constant
Defines Visual Transparency of Graphene***". *Science*. 320 (5881): 1308. arXiv:0803.3718;
38 Zhu, Shou-En; Yuan, Shengjun; Janssen, G. C. A. M. (1 October 2014). "***Optical
transmittance of multilayer graphene***". *EPL*. 108 (1): 17007].

39 Materialele grafenice derivate, ca oxidul de grafenă (GO) și oxidul de grafenă redus
40 (rGO) au devenit nanomateriale valoroase și utile, datorită păstrării unor proprietăți fizico-
41 chimice ale materialului bidimensional de bază (grafenă pură), între care menționăm:
42 suprafață specifică mare, rezistență mecanică, rezistență la tracțiune, conductivitate electrică
43 deosebită, transparentă.
44

RO 135737 B1

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 grafitizare a grafenei ar putea îmbunătăți durabilitatea materialelor compozite din sistemul catalitic metal/grafenă. În plus, interacțiunea metal/suport din aceste materiale nanocompozite pe bază de grafenă, influențează pozitiv durabilitatea catalizatorilor și electrocatalizatorilor. De exemplu, legătura puternică între nanofoițele de grafenă (dopat) 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 ori dispozitive eoline 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 π și efectuarea injecției de spin a electronilor săi π , 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).

1 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
3 mixte ale Ce. S-a demonstrat că nanoparticulele de oxid de ceriu (CeO₂ NPs) posedă o
proprietate unică, aceea de a putea comuta între stările de oxidare. Totodată, suprafața
5 CeO₂ 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
7 suprafața sa. Acestea ajută la extinderea aplicațiilor sale la senzori de oxigen, sisteme de
membrană, suporturi catalitice și catalizatori pentru diverse reacții chimice [**Saranya J.,**
9 **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
11 ***in HeLa Cell Lines. J. Inorg. Organomet. Polym., 30, 2666-2676, (2020)***].

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

15 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.
17 În acest scop, a fost amestecat oxid de ceriu nanoparticule (cu stări de valență Ce³⁺ sau
Ce⁴⁺) cu o suspensie de GO în apă, iar pentru reducerea simultană s-a folosit hidrazină.
19 Caracterizările structurale, de suprafață și electrice, au indicat o interacțiune electrostatică
puternică între oxidul de ceriu și rGO, pe baza interacțiunii electrostatice dintre electronii
21 localizați în locurile libere de oxigen ale oxidului de ceriu și găurile mobile din rGO.

23 O altă metodă arată că nanoparticulele de oxid de ceriu (CeO₂) pot fi crescute pe oxid
de grafenă redus (rGO) prin reducerea *in situ* a oxidului de grafenă (GO) în prezența azota-
tului de ceriu și bromura de cetrimoniu, urmată de un tratament hidrotermal într-o etapă.
25 Această metodă hidrotermală asistată de amoniac este o cale ușoară și avantajoasă de a
sintetiza nanocompozite CeO₂/rGO în comparație cu metoda utilizată pe scară largă care
27 utilizează hidratul de hidrazină ca agent reducător [**Srivastava, M.; Das, K.A.; Khanra, P.;**
Uddin, M.E.; Kima, N.H.; Lee, J.H. "Characterizations of *in situ* grown ceria
29 ***nanoparticles on reduced graphene oxide as a catalyst for the electrooxidation of***
***hydrazine*", J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 9792-9801**].

31 Printr-un alt procedeu, CeO₂/rGO a fost preparat printr-o metodă hidrotermală simplă,
utilizând azotat de ceriu hidratat Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, etanol, N,N-dimetilformamidă (DMF)
33 bromură de hexadeciltrimetil amoniu (CTAB) și hidroxid de amoniu (NH₄OH). Peste oxidul
de grafit (GO) (dispersat în apă sub agitare mecanică și ultrasunete timp de 30 min) s-a
35 adăugat Ce(NO₃)₃ · 6H₂O/apoi CTAB. După ajustarea valorii pH-ului cu NH₄OH, amestecul
a fost redispersat sub agitare mecanică și ultrasunete (30 min), apoi transferat într-o
37 autoclavă căptușită cu teflon, unde a avut loc reacția la temperatura de 180°C, timp de
reacție de 24 h [**The influence of cerium dioxide functionalized reduced graphene oxide**
39 ***on reducing fire hazards of thermoplastic polyurethane nanocomposites, Shuguang***
Wang, Rui Gao, Keqing Zhou].

41 CeO₂/rGO a fost preparată utilizând azotat de ceriu hidratat Ce(NO₃)₃ · 6H₂O,
bromură de hexadeciltrimetil amoniu (CTAB) și hidroxid de amoniu (NH₄OH). Suspensia
43 obținută a fost agitată timp de 5 h și încălzită într-o autoclavă de teflon la 160°C timp de o
zi [**"Cerium(IV) oxide decorated on reduced graphene oxide, a selective and sensitive**
45 ***electrochemical sensor for fenitrothion determination*", Ali A. Ensafi, Rasool Noroozi,**
Navid Zandi-Atashbar, B. Rezaei, Sensors and Actuators, B, 245, (2017), pag. 980-987].

RO 135737 B1

Într-o altă metodă hidrotermală, materialul nanocompozit CeO_2/rGO a fost preparat respectând aproximativ etapele descrise anterior, iar pentru schimbarea stării de valență de la Ce^{+3} la Ce^{+4} s-a folosit apa oxigenată înainte de ajustarea valorii pH -ului. Condițiile de reacție au fost: temperatura de 180°C și timpul de reacție 2 h [**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; pag. 10108-10123].

Conform unui alt procedeu, CeO_2/rGO au fost sintetizat astfel. CeO_2 a fost depus în picături pe materialul grafenic, adăugând soluție de 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°C [**Cerium oxide-graphene as the matrix for cholesterol sensor**, Meihe Zhang, Ruo Yuan, Yaqin Chai, Cun Wang, Xiaoping Wu, *Analytical Biochemistry*, 436, (2013), pag. 69-74].

O altă 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 h. 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°C timp de 20 min pentru a oxida particulele de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ la nanoparticule de 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).

Procedeu conform invenției 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.

Procedeu conform prezentei invenției, este un procedeu de obținere a oxidului de grafenă dopat cu nanoparticule de oxid de ceriu (CeO_2/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.

Procedeu conform invenției, este simplu, materialele grafenice au fost preparate funcționalizate cu oxid de ceriu pornind de la oxid de grafenă (GO), o sare de ceriu și un agent reducător.

Procedeu de obținere de materiale grafenice dopate cu oxid de ceriu conform invenției include o metodologie de lucru simplă. Astfel, procedeu de preparare a grafenelor dopate cu 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, procedeu e economic, iar reactivii și materialele folosite sunt ușor accesibile și relativ ieftine.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea a grafenelor dopate cu oxid de ceriu în condiții blânde de reacție, în câmp de microunde și un timp de reacție redus.

RO 135737 B1

1 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
3 descris în continuare și prezentat în fig. 1.

Pentru obținerea materialului nanocompozit prin procedeul conform invenției, se
5 folosesc următoarele materii prime: oxid de grafenp cu raport atomic C/O = 2.5, azotat de
ceriu hexahidrat, borohidruură de sodiu .

7 Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

Se prepară o suspensie de oxid de grafenă (250 mg pulbere, uscată la 115°C timp
9 de 30 min) în apă distilată (100 ml) prin agitare ultrasonică (10 min). Peste suspensia
obținută, se adaugă precursorul de Ce (azotat de ceriu hexahidrat) și se continuă agitarea
11 ultrasonică (10 min). Se adaugă agentul reducător (borohidruură de sodiu) și se continuă
agitarea (30 min). Masa de reacție este introdusă în cilindrul reactorului (CIEM, model Mars-
13 6), unde va fi încălzită în câmp de microunde la temperaturi cuprinse între 40-80°C, putere
de 800 W, timp de reacție 15 min. Masa de reacție se răcește la temperatura camerei, se
15 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.

17 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
19 sinteza 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,
21 catalizatori sau electrocatalizatori.

Materialele astfel preparate sunt stabile din punct de vedere termic și au fost
23 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
25 preparat conform invenției, în legătură cu fig. 2...7 ce reprezintă:

- fig. 2, prezintă rezultatele măsurătorilor de analiză termogravimetrică (TGA);

27 - fig. 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
29 carbon C1s, oxigen O1s și ceriu Ce4f;

- fig. 4, prezintă izotermele de adsorbție-desorbție a azotului obținute prin metoda
31 Brunauer-Emmett-Teller (BET) pentru rGO;

- fig. 5, prezintă distribuția mărimii porilor prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH)
33 pentru rGO;

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

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

Studiul stabilității materialului preparat s-a efectuat prin analiză termogravimetrică
39 (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
41 de temperatură și timp. Analiza TGA a GO și CeO₂/rGO a fost efectuată în intervalul de
temperatură de 25-800°C, la o viteză de încălzire de 2 K⁻¹, sub flux de argon. Curbele de
43 descompunere termică ale GO și CeO₂/rGO sunt prezentate în fig. 2 și arată o alură
asemănătoare specifică materialelor grafenice cu câteva straturi.

45 Curba TGA corespunzătoare materialului CeO₂/rGO (fig. 2) prezintă stabilitatea
termică a acestuia. S-a constatat că termograma are diferite temperaturi de descompunere:
47 (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 CeO₂/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). Spectrele XPS au fost achiziționate utilizând radiația Al Ka monocromatica (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. 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 fig. 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 grafenă este prezentată în tabelul 1.

Înainte de măsurătorile de adsorbție propriu-zise, probele a fost degazate la 395 K, timp de minimum 4 h. Măsurătorile de suprafață specifică a oxidului de grafenă inițial (GO) și a grafenei dopate cu oxid de ceriu s-au efectuat). Izotermele de adsorbție și desorbție de azot au fost măsurate la 77 K, iar rezultatele sunt prezentate în fig. 4 și fig. 6. Analizele de porozitate, respectiv volumul porilor și raza porilor au fost estimate prin metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH) și sunt prezentate în fig. 5 și în fig. 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 (fig. 4 și fig. 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 Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Raza medie a porilor corespunzătoare pentru GO indică un vârf unimodai (1,967 nm) și este foarte apropiată de raza porilor din oxidul de grafenă nedopat (1,9677 nm), în timp ce volumul cumulativ al porilor (1,617 cm³ g⁻¹) este mai mare decât în cazul CeO₂/rGO (1,280 cm³ 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.

Analiza elementală cantitativă a GO și a CeO₂/rGO

Tabelul 1

Proba	Compoziție chimică (wt%)		
	C	O	Ce
Oxid de grafena (GO)	80,62	9,38	-
Grafena dopată cu oxid de ceriu (CeO ₂ /rGO)	76,63	20,03	5,46

RO 135737 B1

1 Rezultate analiza de suprafață specifică (metoda BET) și porozitate
3 (metoda BJH) pentru GO și CeO₂/rGO

Tabelul 2

5 Proba	Suprafața specifică (BET) 2-1 (m g)	Volumul de pori (BJH) 3-1 (cm g)	Raza medie a porilor (BJH) (nm)
7 Oxid de grafenă (GO)	382	1,617	1,9677
Grafenă dopată cu oxid de ceriu (CeO ₂ /rGO)	185	1,280	1,9674

RO 135737 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a materialelor grafenice dopate cu oxid de ceriu în câmp de microunde, **caracterizat prin aceea că**, 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 min, cu agitare ultrasonică timp de 10 min, peste suspensia obținută se adaugă precursorul de Ce, respectiv azotat de ceriu hexahidratat, se continuă agitarea încă 10 min, apoi se adaugă agentul reducător care este borura de sodiu și se agită ultrasonic încă 30 min, urmând ca masa de reacție să fie introdusă în cilindrii unui reactor unde va fi încălzită în câmp de microunde la o temperatură cuprinsă între 40...80°C, la o putere de 800 W, timpul de reacție fiind de 15 min după care masa de reacție se răcește la temperatura camerei, se spală cu apă și alcool, se separă prin filtrare, se spală, se usucă prin liofilizare și se calcinează obținându-se un solid pulverulent de culoare neagră.
2. Materiale grafenice dopate cu oxid de ceriu în câmp de microunde obținute prin procedeul de la revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că**, au un conținut de ceriu de 5,46, o suprafață specifică de 185 m²/g⁻¹ și o rază medie a porilor de 1,9674 nm.

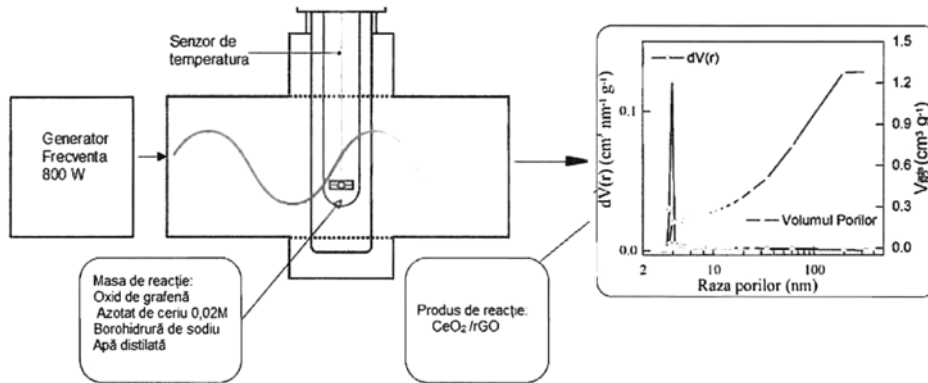


Fig. 1

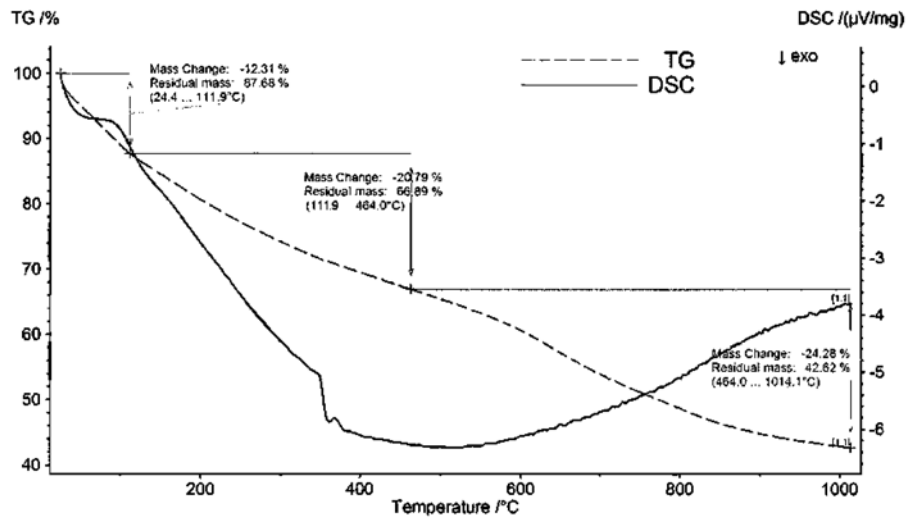
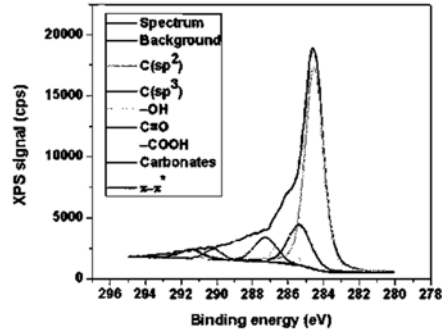


Fig. 2

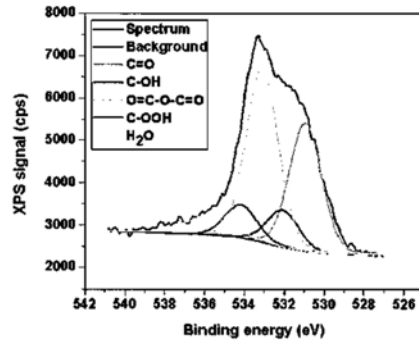
(51) Int.Cl.

C01B 32/182 (2017.01);

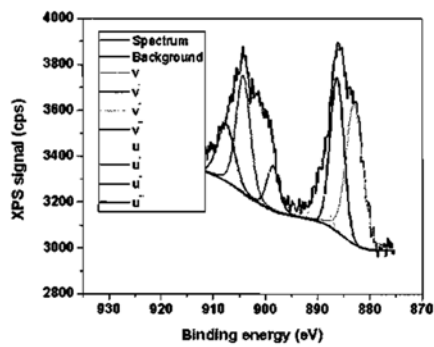
B01J 39/24 (2006.01)



a)



b)



c)

Fig. 3

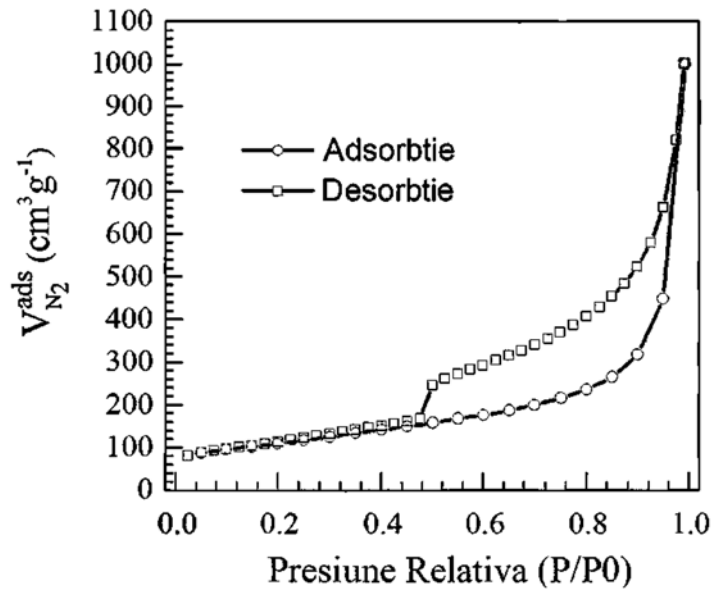


Fig. 4

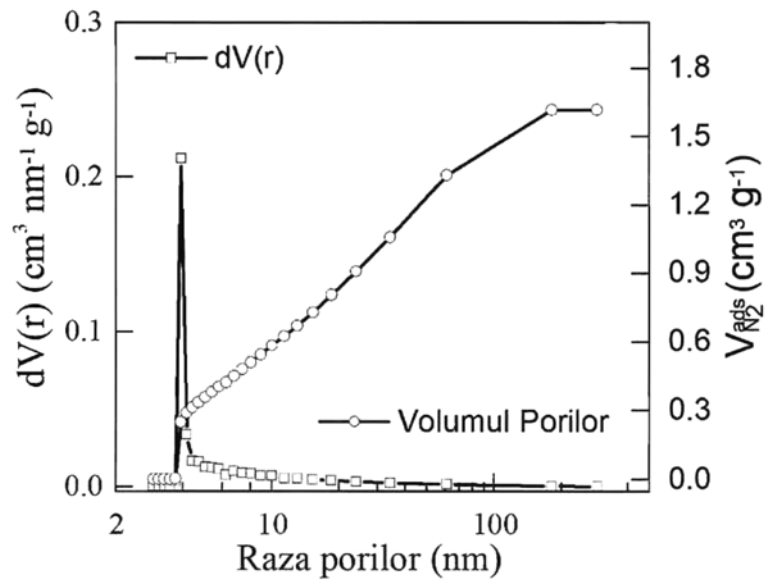


Fig. 5

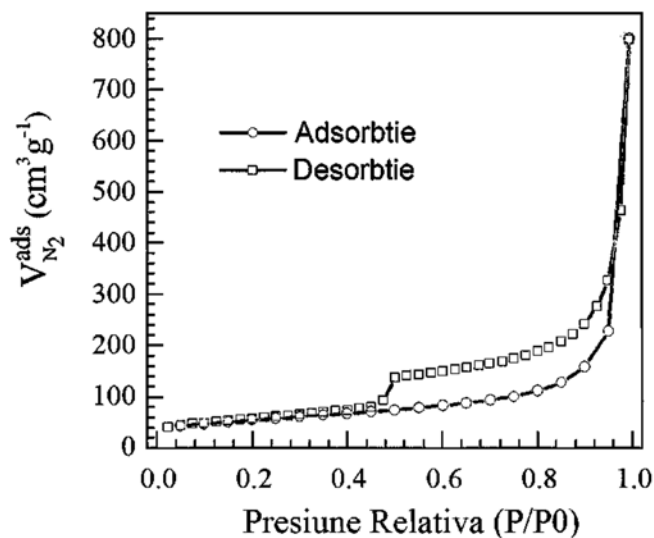


Fig. 6

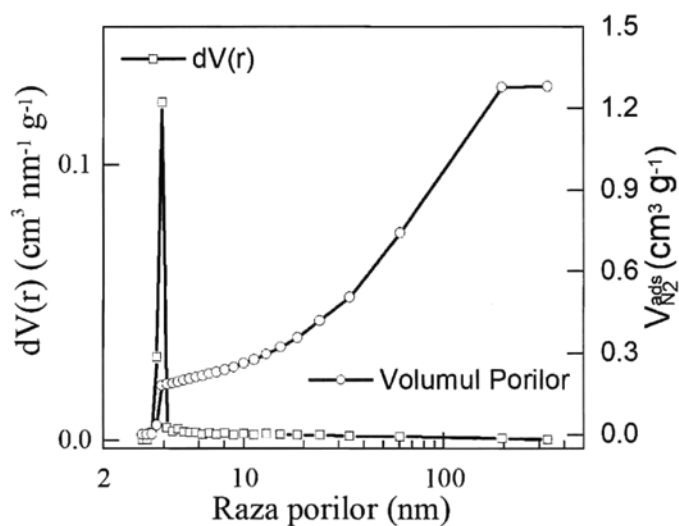


Fig. 7



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 99/2024