



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00223**

(22) Data de depozit: **02/05/2022**

(41) Data publicării cererii:  
**28/10/2022** BOPI nr. **10/2022**

(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:  
• **OUBRAHAM ANIȘOARA,  
ALEEA TRANDAFIRILOR, NR.3, BL.B9,  
SC.A, AP.10, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**

• **MARIN ELENA, STR.GORUNULUI, NR.15,  
COMUNA BUDESTI, VL, RO;**  
• **TILIAKOS ATHANASIOS,  
STR.MIRĂSLĂU, NR.39A, MĂGURELE, IF,  
RO;**  
• **VASUȚ FELICIA, STR.I.C.BRĂȚIANU,  
NR.3, BL. S1, SC.A, AP.17,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**  
• **MARINOIU TEODORA ADRIANA,  
STR.TUDOR VLADIMIRESCU NR.93, BL.K,  
SC.A, ET.2, AP.5, BĂILE GOVORA, VL, RO**

(54) **MATERIALE GRAFENICE FUNCȚIONALIZATE CU PLATINĂ  
ȘI PROCEDEU NEPOLUANT DE OBȚINERE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale grafenice funcționalizate cu platină în câmp de microunde în mediu acid și la un procedeu de obținere a acestora, materialele grafenice fiind utilizate pentru dezvoltarea unor noi tipuri de catalizatori hidrofobi, activi și stabili în medii înalt radioactive în prezența umidității. Materialele grafenice conform invenției sunt obținute din oxidul de grafenă funcționalizat cuplatină, pornind de la o soluție de acid hexacloroplatinic drept precursor de platină în mediu acid și prezintă cea mai mare concentrație de funcționalizare cu platină de 4,7% wt., având o suprafață

specifică de 228 m<sup>2</sup>/g și porozitate mare. Procedeu de obținere conform invenției are o metodologie de lucru într-o singură etapă de reacție constând în amestecarea suspensiei ultrasonată de oxid de grafenă cu un agent reducător nepoluant, respectiv etilenglicol, și un precursor de platină, acidul hexacloroplatinic, amestecul astfel obținut fiind introdus într-un câmp de microunde în mediu acid de 800 W la o temperatură de 180°C.

Revendicări: 2  
Figuri: 7



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a 2022	223
Data depozit 02-05-2022	

## Documentație tehnică

### Materiale grafenice funcționalizate cu platină și procedeu nepoluant de obținere a acestora

#### Descrierea invenției

Invenția se referă la un procedeu de obținere a materialelor grafenice funcționalizate cu platină în câmp de microunde în mediu acid, ceea ce oferă în special avantajul de producere rapidă, eficientă și ieftină. Materialele grafenice funcționalizate cu platină conduc la dezvoltarea unor noi tipuri de catalizatori hidrofobi, activi și stabili în medii înalt radioactive și în prezența umidității, cu potențial ridicat de aplicare atât la separarea izotopilor hidrogenului din efluenții lichizi și gazoși ai reactoarelor, cât și pentru a face fezabile alte procese chimice catalizate ce se desfășoară în prezența apei lichide sau a umidității.

Procedeu, conform invenției, utilizează sinteza într-o singură etapă de reacție, iar această cale de sinteză prezintă un mare potențial pentru a fi optimizată și îmbunătățită, astfel încât să se permită obținerea la scară industrială a grafenelor funcționalizate de calitate superioară, utilizând un protocol mai ieftin, mai rapid și mai eficient.

Grafenele, compuși nanometrici analogi fulerenelor și nanotuburilor carbonice, au produs un mare interes în lumea științifică datorită proprietăților mecanice excelente, proprietăților termice și electronice deosebite. Au o suprafață specifică mare. Recent, grafenele și oxizii de grafenă au fost cercetați ca material suport datorită proprietăților fizice și chimice excelente. Suprafața specifică foarte mare, stabilitatea chimică și termică, rezistența mecanică mare și conductivitatea electrică, fac din grafene o potențială componentă în diferite domenii de activitate ca de exemplu în stocarea energiei, senzori, conversia energiei, cataliză etc.

Materialele grafenice pot fi funcționalizate cu heteroatomi și utilizate ca și catalizatori metalici în diferite reacții. Datorită activității lor catalitice, materialele grafenice sunt utilizate pe scară largă ca și suport pentru metalele tranziționale cu scopul de a permite o activitate catalitică ridicată. Având o suprafață specifică mare care duce la îmbunătățirea dispersiei metalului activ, materialele grafenice contribuie efectiv la îmbunătățirea stabilității chimice și electrochimice pot fi considerate o alegere foarte bună ca și suport catalitic. De asemenea, s-a demonstrat că nanostraturile de oxid de grafenă, servesc nu numai ca și componentă structurală, ci și îmbunătățesc utilizarea și dispersia nanoparticulelor de platină conducând la obținerea unei suprafețe metalice mari.

Dintre materialele grafenice, oxidul de grafenă (GO) a primit o atenție remarcabilă ca o clasă valoroasă de derivați de grafenă, datorită stabilității sale chimice, a conductivității ridicate și capacității de a forma legături chimice cu ușurință. Cercetări recente au demonstrat că

introducerea de heteroatomi în rețeaua de carbon ar putea îmbunătăți considerabil proprietățile de suprafață, în principal prin optimizarea distribuției sarcinii electronice.

Metalele nobile pe suportul de carbon au fost pe larg investigate ca și catalizatori, iar rezultatele demonstrează că un control al nanostructurilor "catalizator - suport" este un factor de importanță majoră. Utilizarea unui model carbonic bidimensional ca suport de tipul grafenă sau oxid de grafenă s-a dovedit a fi eficient pentru îmbunătățirea activității catalitice, în comparație cu suporturile convenționale de carbon, cum ar fi negru de fum. Comportamentul favorabil al suporturilor de tip grafenă conduc la un număr de avantaje, cum ar fi dispersia ridicată a catalizatorului metalic care rezultă dintr-o interacțiune îmbunătățită între grafena funcționalizată și nanoparticulele de metale nobile. În cazul oxidului de grafenă, prezența grupărilor funcționale pe suprafețele oxidului de grafenă, permit utilizarea lor ca situri de ancorare pentru nanoparticule metalice. Cu toate acestea agentul reducător ales ar trebui să fie sigur, ieftin și disponibil, iar procesul de reducere al oxidului de grafenă la grafenă trebuie să fie ușor de realizat.

În special, materialele grafenice funcționalizate cu nanoparticule de metale nobile au atras un interes considerabil din cauza proprietăților catalitice remarcabile și prin urmare, sinteza lor a devenit de o mare importanță științifică și tehnologică. Dintre acestea, materialele grafenice funcționalizate cu nanoparticule de platină s-au dovedit a fi cele mai promițătoare materiale, deoarece Pt prezintă activitate catalitică și stabilitate chimică și electrochimică ridicată. Ca urmare, o atenție deosebită a fost acordată sintezei de Pt/oxid de grafenă, în special pentru aplicațiile lor în electrochimie, cum ar fi oxidarea metanolului, reducerea oxigenului, precum și detectarea acidului ascorbic și a dopaminei. Până acum, numeroase tehnici de sinteză au fost elaborate pentru a prepara Pt/oxid de grafenă. De exemplu, sunt preparate prin metoda de auto-asamblarea directă a nanoparticulelor de Pt materiale de Pt/oxid de grafenă. Totuși, o astfel de cale necesită tehnici complexe, cum ar fi auto-asamblarea efectivă a Pt/grafenă în prima etapă și în a doua etapă. Deși, procedeul de reducere a fost studiat și dezvoltat, s-a dovedit a fi unul simplu și eficient.

Literatura de specialitate prezintă diverse lucrări publicate pentru sinteza oxidului de grafenă funcționalizat cu platină prin reducerea precursorilor de Pt, cum ar fi  $H_2PtCl_6$ ,  $Pt(NO_2)_2 \cdot (NH_3)_2$  [1-2]. Deși, reducerea chimică a precursorului de Pt în timpul procesul de sinteză oferă o metodă eficientă de a obține Pt/oxid de grafenă, este necesar să se pregătească reducerea oxidului de grafenă înainte de procesul de sinteză propriu-zisă.

Recent, a fost dezvoltată o altă metodă pentru a prepara Pt/oxid de grafenă, unde  $NaBH_4$ ,  $KOH$  și  $NaOH$  au fost utilizați ca agenți reducători pentru reducerea oxidul de grafenă și a  $H_2PtCl_6$

simultan [3-4]. Dezavantajele constau în timpul de preparare foarte lung, prepararea laborioasă și consumul de reactanți mare.

EP2656996B1 descrie o metodă de preparare a catalizatorului Pt/grafenă utilizată cu performanțele electrochimice și stabilitate electrochimică remarcabilă în pila de combustibil cu membrană schimbătoare de protoni. Timpul pentru obținerea oxidului de grafenă este foarte lung și reprezintă principalul dezavantaj al acestei metode. [5].

Același dezavantaj se prezintă și în următoarele brevete: CN103551143B, US010399053B2 și US2011/0256014 A1 [6-8]. În aceste cazuri oxidul de grafenă a fost obținut prin metoda Hummers sau prin metoda Hummers modificată, metode ce necesită un timp foarte lung de preparare.

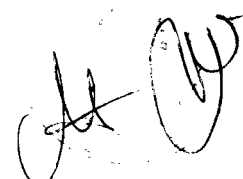
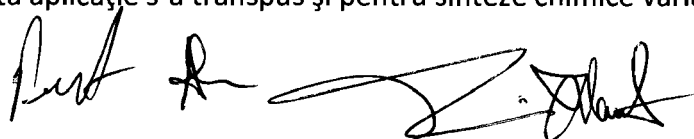
US2011/0256014 A1 descrie metoda de preparare a unui material nanocompozit metal/grafenă prin sinterizarea pulberii de nanocompozit metal/grafenă preparată, folosind metoda Hummers la o temperatură de la 50% până la 80% din punctul de topire al metalului de bază. Pulberea de nanocompozit metal/grafenă include un metal bază și grafene dispersate în metalul bază acționând ca un material de întărire pentru metalul bază. Grafenele sunt interpusse ca tipuri de pelicule subțiri între particulele metalice ale metalului bază și sunt legate de particulele de metal. Grafenele conținute în metalul bază au o fracție de volum care depășește 0% din volum și o pondere mai mică de 30% din volum, corespunzătoare unei limite în care este împiedicată o modificare structurală a grafenelor datorită reacției între reactanți.

US20190276319 A1 descrie metoda de preparare în câmp de microunde, însă parametrii utilizați sunt foarte mari: 300°C temperatura de reacție și timpul de preparare îndelungat (până la 12 ore).

Pe de altă parte, iradierea prin tehnici cu microunde a fost demonstrată ca fiind o strategie rapidă și eficientă pentru sintezele chimice.

Recent, s-au obținut amestecuri de Pt/Grafenă prin încălzire, într-o singură etapă, în câmp de microunde în prezența acidului polimetacrilic, care are rolul de a stabiliza grafena pe de o parte, și pe de altă parte servește ca un binder sau ca agent de protecție. Cu toate acestea, polimerul utilizat poate bloca contactul direct dintre nanoparticulele de Pt și substratul format din nanoparticulele de grafenă, astfel limitând aplicațiile lor practice.

Iradierea cu microunde este o iradiere electromagnetică în intervalul de lungimi de undă cuprins între 0,01 - 1 m, cu lungimea de undă corespunzătoare intervalului de frecvențe de la 300 MHz la 300 GHz. Inițial, cuptorul cu microunde a fost folosit pe scară largă pentru încălzirea materialelor care pot absorbi energia în câmp de microunde și de a o transforma în căldură, ulterior această aplicație s-a transpus și pentru sinteze chimice variate.



În acest caz, raportăm prepararea la microunde a amestecurilor Pt/oxid de grafenă prin iradierea cu microunde a soluției de etilenglicol cu oxid de grafenă și  $H_2PtCl_6$ .

Au fost efectuate măsurări de materiale grafenice de calitate superioară prin procedeul nepoluant în câmp de microunde.

Pt/oxid de grafenă a fost preparată prin reducerea oxidului de grafenă comercial și a acidului hexaclaroplatinic în prezența unui solvent polar (acetonă, etilenglicol, alcool etilic), utilizându-se un reactor cu microunde. Oxidul de grafenă comercial a fost amestecat cu apă distilată și solvent, a fost amestecat prin ultrasonare, s-a adăugat soluția de acid hexaclaroplatinic pentru dizolvarea căruia s-a utilizat apa distilată, soluția obținută ultrasonându-se din nou. Imediat după procesul de ultrasonare soluția obținută a fost introdusă în reactorul cu microunde pentru 20 de minute (MARS 6 - CEM), la puterea de 800W și temperatura de 180°C. S-au utilizat soluții de acid hexaclaroplatinic de diferite concentrații, soluția de oxid de grafenă a avut pH-ul ajustat. Dispersia de platină în masa de oxid de grafenă a fost obținută după ce soluția a fost ultrasonată din nou. Probele obținute au fost filtrate și spălate cu apă și amestec apă-alcool etilic, apoi au fost uscate în etuvă la 80°C.

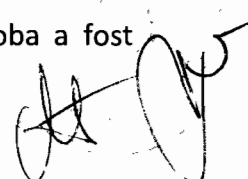

Principalele dezavantaje ale procedeelelor menționate le constituie metodele de preparare implicate, cu multiple activități de operare, echipamentele sofisticate și condiții de reacție drastice, făcând ca procedeele să fie puțin atractive. Prin urmare, sinteza oxidului de grafenă funcționalizată cu platină, utilizând o metodă de sinteză facilă, reprezintă încă un subiect de mare actualitate.

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în obținerea de materiale grafenice funcționalizate cu platină, utilizând un procedeu simplu și rapid, care nu necesită condiții de lucru drastice (timp de reacție, presiune).

Procedeul conform invenției prezintă o cale rapidă și eficientă din punct de vedere al costurilor de preparare a oxidului de grafenă funcționalizat cu platină, pornind de la oxid de grafenă comercial, diverse surse de platină (acid hexaclaroplatinic) și un agent reducător nepoluant (etilenglicol).

Conform Figurii 1 s-a folosit acidul hexaclaroplatinic ca sursă de platină, întrucât acidul hexaclaroplatinic constituie materia primă din care se obțin majoritatea compușilor de platină. Acidul hexaclaroplatinic se obține prin dizolvarea metalului (platinei) în apa regală (acid azotic și acid clorhidric).

Conform unui exemplu de realizare a invenției, oxidul de grafenă funcționalizat cu platină (Proba Pt/rGO 1) a fost preparat printr-o metodă simplă descrisă în continuare. Proba a fost



preparată astfel: 250 mg pulbere de oxid de grafenă (GO) a fost bine dispersată în 100 ml apă demineralizată. Apoi a fost adăugat agentul reducător 50 ml etilenglicol și 7 ml de acid hexacloroplatinic (precursor de platină). Acest amestec a fost ultrasonat 60 de minute. Amestecul obținut a fost introdus într-un reactor cu microunde (cuptor MARS 6 One Touch, CEM) timp de 20 minute în următoarele condiții de reacție: temperatura de reacție 180°C, putere microunde 800 W. Astfel, temperatura în masa de suspensie crește rapid, determinând reacția probei într-un timp scurt. Produsul de reacție a fost evacuat și ultrasonat timp de 30 minute. A fost măsurat pH-ul soluției, iar acesta a fost egal cu 2.8. Apoi, produsul a fost separat, spălat cu 200 ml apă distilată și etanol în raport de 1:1, apoi cu 200 ml apă distilată. Produsul a fost uscat în etuvă la 80°C. Se obține grafena funcționalizată cu platină, pulbere. Produsul obținut (Pt/rGO 1) uscat este potrivit pentru a fi utilizat drept material catalitic.

Conform unui al doilea exemplu de realizare a invenției, proba a doua (Proba Pt/rGO 2) a fost preparată astfel: 250 mg pulbere de oxid de grafenă (GO) a fost bine dispersată în 100 ml apă demineralizată. Apoi a fost adăugat agentul reducător (50 ml etilenglicol), precursorul de platină 7 ml de acid hexacloroplatinic 0.02M și 1 ml NaOH 1M. Acest amestec a fost ultrasonat pentru 60 minute. Amestecul obținut a fost introdus într-un reactor cu microunde păstrând aceleași condiții de reacție ca la proba anterioară. Produsul de reacție a fost evacuat și ultrasonat timp de 30 minute. A fost măsurat pH-ul soluției, iar acesta a fost egal cu 12.22. Apoi, produsul a fost separat, spălat cu 200 ml apă distilată și etanol în raport de 1:1, apoi cu 200 ml apă distilată. Produsul a fost uscat în etuvă la 80°C.

Conform celui de-al treilea exemplu de realizare a invenției, proba (Proba Pt/rGO 3) a fost preparată identic cu cea de-a doua probă, însă s-a pipetat o picătură de NaOH 1M. După măsurarea pH-ului, acesta a avut o valoare egală cu 7.19.

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a grafenelor funcționalizate cu platină în câmp de microunde în condiții blânde de reacție. Procedeu de sinteză, conform prezentei invenții include o metodologie de lucru într-o singură etapă, prezentată schematic în Figura 1.

Conform prezentei invenții, procedeu de preparare a oxidului de grafenă funcționalizat cu platină este simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice de sinteză (se realizează într-o instalație simplă de laborator), activitățile de operare, exploatare și control sunt ușor de executat pe parcursul etapelor întregului proces, procedeu e economic, iar reactivii și materialele folosite sunt ușor accesibile și ieftine comparativ cu metodele actuale de preparare a oxidului de grafenă funcționalizat cu platină.

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 sinteza chimică în câmp de microunde, se obțin grafene funcționalizate cu platină cu proprietăți morfologice și structurale specifice.

Materialul oxid de grafenă funcționalizat cu platină, conform invenției, constă în aceea că se obține 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 în mediu acid (180°C, 800 W).

Se prezintă în continuare 1 exemplu de materiale tip oxid de grafenă funcționalizat cu platină în mediu acid, proba Pt/rGO 1, preparat conform invenției, în legătură cu Fig. 2 - Fig. 7 ce reprezintă:

- Figura 2 prezintă rezultatele măsurătorilor de difracție cu raze X, cu referire la materialul oxid de grafenă funcționalizat cu platină în mediu acid, pornind de la precursorul de Pt - soluție de acid hexacloroplatinic (Proba Pt/rGO 1).

- Figura 3 prezintă izotermele de adsorbție-desorbție a platinei obținute prin metoda BET, cu referire la materialul oxid de grafenă funcționalizat cu platină în mediu acid, pornind de la precursorul de Pt - soluție de acid hexacloroplatinic (Proba Pt/rGO 1).

- Figura 4 prezintă distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la materialul oxid de grafenă funcționalizat cu platină în mediu acid, pornind de la precursorul de Pt - soluție de acid hexacloroplatinic (Proba Pt/rGO 1).

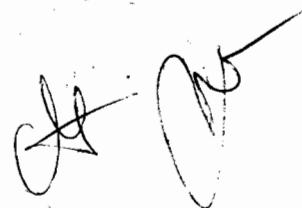
- Figura 5 prezintă analiza TGA, cu referire la materialul oxid de grafenă funcționalizat cu platină în mediu acid, pornind de la precursorul de Pt - soluție de acid hexacloroplatinic (Proba Pt/rGO 1).

- Figura 6 prezintă analiza FTIR, cu referire la materialul oxid de grafenă funcționalizat cu platină în mediu acid, pornind de la precursorul de Pt - soluție de acid hexacloroplatinic (Proba Pt/rGO 1).

- Figura 7 prezintă analiza unghiului de contact, cu referire la materialul oxid de grafenă funcționalizat cu platină în mediu acid, pornind de la precursorul de Pt - soluție de acid hexacloroplatinic (Proba Pt/rGO 1).

Compoziția chimică a oxidului de grafenă funcționalizat cu platină în mediu acid, a fost realizată prin măsurări de absorbție atomică. Această tehnică avansată a confirmat funcționalizarea cu platină a celor trei probe preparate în mediu acid, bazic și neutru astfel:

- (i) materialul oxid de grafenă funcționalizat cu Pt în mediu acid, pornind de la precursorul de Pt - soluție de acid hexacloroplatinic a dat cea mai mare concentrație de funcționalizare cu Pt de 4.7 %wt. (Proba Pt/rGO 1);



(ii) materialul oxid de grafenă funcționalizat cu Pt în mediu bazic, pornind de la precursorul de Pt - soluție de acid hexacloroplatinic este de 3.4 %wt. (Proba Pt/rGO 2), iar pentru proba (Proba Pt/rGO 3) preparată în mediu neutru este de 2.0 %wt.

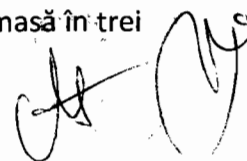
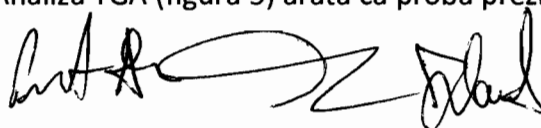
Măsurările de difracție de raze X (XRD) au fost efectuate pe un difractometru de raze X MiniFlex600 (Rigaku, Japonia) echipat cu o sursă de raze X CuK $\alpha$  ( $\lambda$  de 1,541838 Å). Scanările au fost efectuate în intervalul 10°-90°, cu rezoluție înaltă folosind un monocromator pentru a suprima fluorescența de fond. S-a utilizat pasul de scanare de 0.01° și viteza de 1.0° min<sup>-1</sup>.

Investigațiile de difracție cu raze X (XRD) evidențiază vârfurile principale ale oxidului de grafenă (picul la 24.90°) funcționalizat cu platină în mediu acid, preparat conform prezentei invenții, și demonstrează cristalinitatea sa ridicată. Spectrele XRD obținute respectă compoziția compusului, conform cardului Crystallographic Open Database cu COD ID: 1011113 (Grup spațial cubic: 225:Fm-3m, cu parametrii celulei a=b=c=3.92023 Å și  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  pentru volumul celulei: 60.247 Å<sup>3</sup>). Nu au fost detectate abateri de la acești parametri ai rețelei. Mărimea medie a cristalitului a fost determinată la 1257 Å. Indicii Miller și picurilor corespunzătoare sunt prezentați în Tabelul 2.

Măsurările de suprafață specifică a oxidului de grafenă funcționalizat cu platină (pulbere) s-au efectuat utilizând echipamentul Autosorb IQ Quantachrome prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET). Izotermele de adsorbție și desorbție de azot au fost măsurate la 77 K, iar rezultatele sunt prezentate în Figura 3 pentru proba (Proba Pt/rGO 1) preparate în mediu acid. Suprafața specifică a fost calculată (Tabelul 1). Analizele de porozitate, respectiv volumul porilor și raza porilor au fost estimate prin metoda Barret-Joyner-Halenda (BJH) și sunt prezentate în Figura 3 pentru aceeași probă. Înainte de măsurătorile de adsorbție propriu-zise, probele au fost degazate la 393 K timp de 10 ore.

Izotermele de adsorbție-desorbție au fost analizate și forma acestora a fost atribuită tipului IV conform clasificării IUPAC. Adsorbția verticală de gaz în domeniul de presiuni joase (până la  $P/P_0 = 0.02$ ), precum și apariția buclei de histerezis între  $P/P_0 = 0.4$  și  $P/P_0 = 1.0$  sunt rezultatele coexistenței atât a microporilor cât și a mezoporilor. În tabelul 1 sunt prezentate următoarele caracteristici: suprafața BET calculată și proprietățile texturale estimate pentru volumul de pori și raza porilor. Astfel, se constată că suprafețele calculate sunt mai mici decât suprafața calculată pentru materialul GO inițial (421 m<sup>2</sup>/g) [10]. Valorile BET obținute pentru cele trei probe preparate sugerează că procesul de funcționalizare a condus la diminuarea suprafeței specifice, dar volumul de pori e destul de bine conservat față de structura GO inițială.

Analizele termo-gravimetrice (TGA) au fost măsurate utilizând un analizor termic simultan Netzsch STA 449F Jupiter. Analiza TGA (figura 5) arată că proba prezintă o pierdere de masă în trei

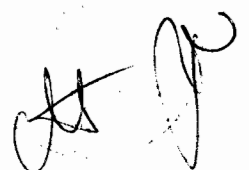




etape. Prima pierdere se datorează eliberării apei între 80-100°C, cea de-a doua pierdere este atribuită descompunerii etilenglicolului între 200-300°C, iar ultima etapă se datorează pierderii treptate de masă a oxidului de grafenă.

Grupările funcționale obținute pe suprafața materialului au fost investigate folosind spectroscopia în infraroșu Fourier (FTIR). Fig. 6 prezintă spectrele FTIR ale materialului oxid de grafenă funcționalizat cu platină în mediu acid Pt/rGO 1. Vârfurile principale identificate la aproximativ 3500  $\text{cm}^{-1}$ , 1719  $\text{cm}^{-1}$ , 1563  $\text{cm}^{-1}$  și 1183  $\text{cm}^{-1}$  corespund vibrației de întindere a grupării hidroxil OH, vibrației de întindere a grupărilor C-O a carboxilului, epoxi/alcoxi și evidențiază conservarea naturii grupării hidrofile de GO. Aceste grupări funcționale s-au comportat ca locuri de ancorare pentru ionii metalici de Pt în timpul reacțiilor de reducere care au facilitat obținerea de oxid de grafenă funcționalizat cu platină în mediu acid Pt/rGO 1.

Determinarea unghiului de contact s-a efectuat cu "Analizorul de forma picăturii DSA 100". Pentru determinarea unghiului de contact s-a ales dimensiunea picăturii de 5  $\mu\text{L}$  (volumul picăturii), iar metoda de integrare utilizată este Young-Laplace. Unghiurile mici de contact ( $<90^\circ$ ) corespund unui nivel mare de udabilitate (suprafață hidrofilă), iar unghiurile mari ( $>90^\circ$ ) corespund unui nivel scăzut de udabilitate a suprafeței (suprafață hidrofobă). În urma analizei unghiului de contact pentru proba Pt/GO 1 s-a constatat că prezintă o suprafață hidrofobă, valoarea acestuia fiind de  $130.8^\circ$ .



## BIBLIOGRAFIE

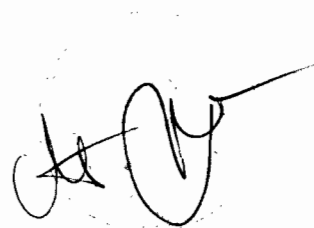
- [1] Tae-Hyun Kim, Jung Hun Yoo, Sung-Chul Yi, Graphene supported platinum for oxygen reduction reaction electrocatalyst through a facile microwave-assisted polyol synthesis, *Journal of Ceramic Processing Research*, 2017, 18(3), 261-264.
- [2] Sen Liu, Lei Wang, Jingqi Tian, Wenbo Lu, Yingwei Zhang, Xiaodan Wang, Xuping Sun, Microwave-assisted rapid synthesis of Pt/graphene nanosheet composites and their application for methanol oxidation, *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13, 4731–4737.
- [3] Weiwei Sun, Hao Li, Yong Wang, Microwave-assisted synthesis of graphene nanocomposites: recent developments on lithium-ion batteries, *Reports in Electrochemistry* 2015, 5, 1–19.
- [4] Sunil P. Lonkar, Ahmed A. Abdala, Applications of Graphene in Catalysis, *Journal of Thermodynamics and Catalyst*, 2014, 5(2), 1-6.
- [5] Zhou Mingjie, Zhong Linglong, Wang Yaobing, Pt/Graphene catalyst, preparation method and use thereof, EP2659966B1, 2013.
- [6] Chen Wei, Zhang Lingna, Lin Fenglin, He Shaobin, Lin Xiaoqing, Porouse platinum-graphene oxide composite nano material mimic peroxidase, CN103551143B, 2013.
- [7] Marcus Worsley, Joe Satcher, Seghei Kucheyev, Supakit Charnvanichborikarn, Jeffrey Colvin, Thomas Felter, Sangil Kim, Matthew Merrill, Christine Orme, Nanoporous metal-carbon composite, US10399053B2, 2019.
- [8] Soon Hyung Hong, Jae Won Hwang, Byung Kyu Lim, Sung Hwan Jin, Graphene/Metal nanocomposite powder and method of manufacturing the same, US2011/0256014A1, 2011.
- [9] Manish Chhowalla, Damien Voiry, Jieun Yang, Jacob Kupferberg, High-quality graphene and method of producing same via microwave reduction of graphene oxide, US20190276319A1, 2017.
- [10] Adriana Marinoiu, Mircea Raceanu, Elena Carcadea, Mindaugas Andrulevicius, Asta Tamuleviciene, Tomas Tamulevici, Catalin Capris, Mihai Varlam, Efficient method to obtain Platinum–Cobalt supported on graphene oxide and electrocatalyst development, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(49), 26226-26237.



**Revendicări:**

1. Un procedeu de preparare a unui material nanocompozit de oxid de grafenă funcționalizate cu platină, **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 nepoluant (etilenglicol) și un precursor de platină (acid hexacloroplatinic) și se introduce în câmp de microunde în mediu acid (800W, T=180 °C).

2. Oxidul de grafenă funcționalizată cu platină, pornind de la soluție de acid hexacloroplatinic drept precursor de platină în mediu acid, **caracterizată prin aceea că**, prezintă cea mai mare concentrație de funcționalizare cu Pt de 4.7 %wt., o suprafață specifică de 228 m<sup>2</sup>/g și o porozitate mare ceea ce conferă potențial ca material catalitic.



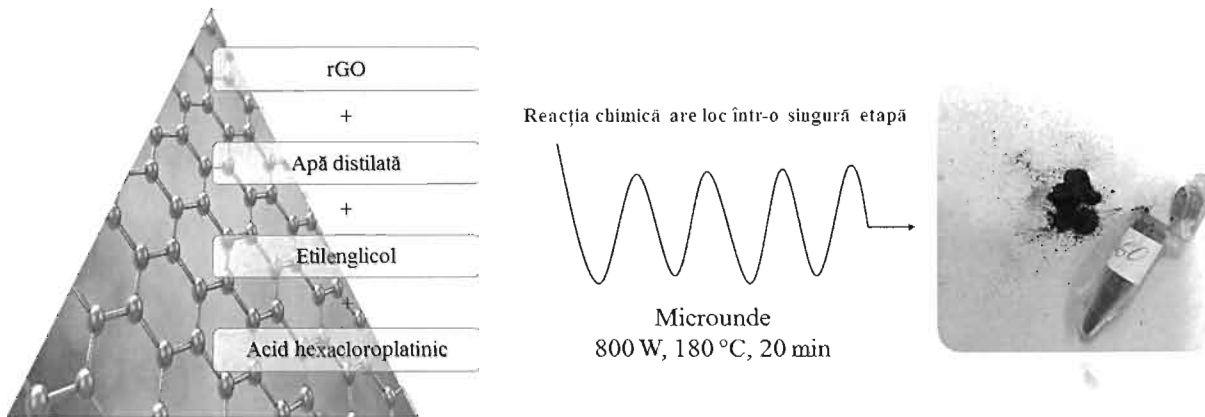


Figura 1. Procedeu de sinteză a oxidului de grafenă funcționalizat cu platină în mediu acid

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

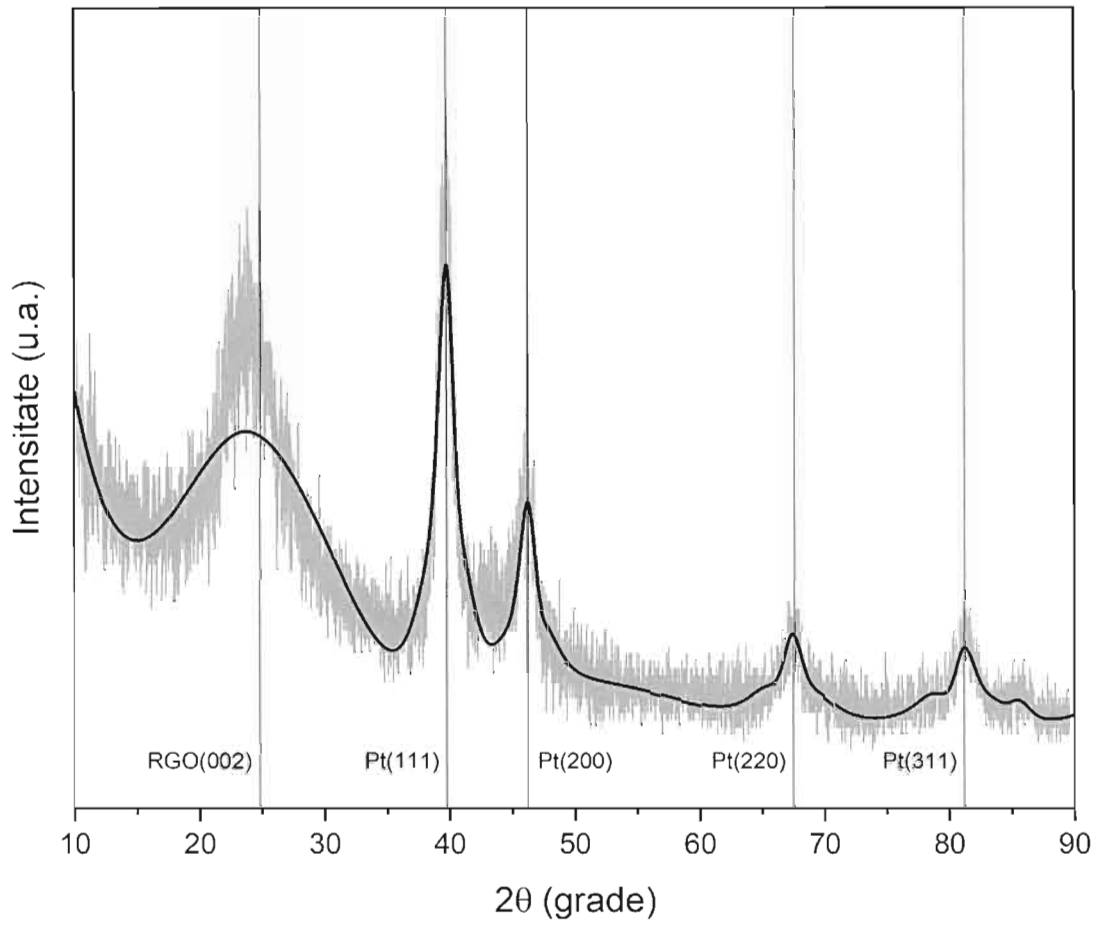


Figura 2. Spectrul XRD, cu referire la materialul oxid de grafenă funcționalizat cu platină conform prezentei invenții - Pt/rGO 1

*Ant. Ar*

*[Signature]*

*[Signature]*

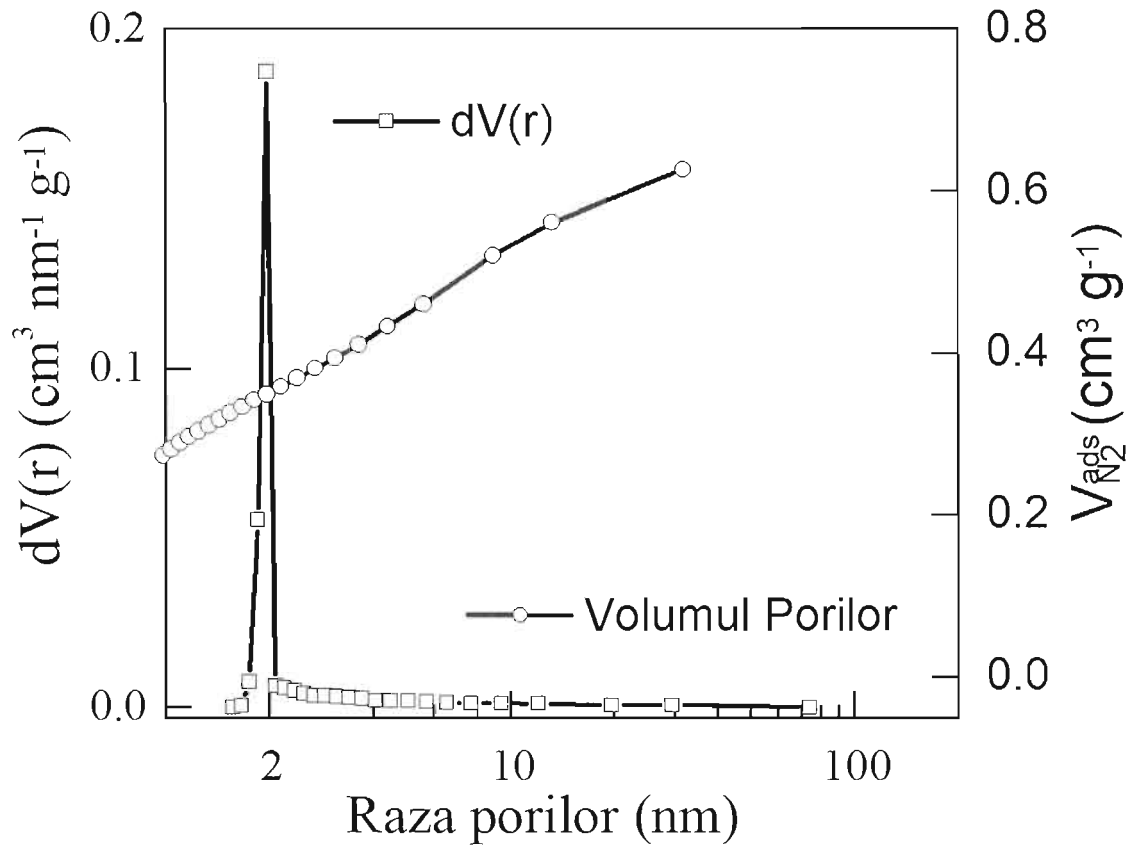


Figura 3. Distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la materialul oxid de grafenă funcționalizat cu platină conform prezentei invenției - Pt/rGO 1

Andr  
Ar

Al  
Ar

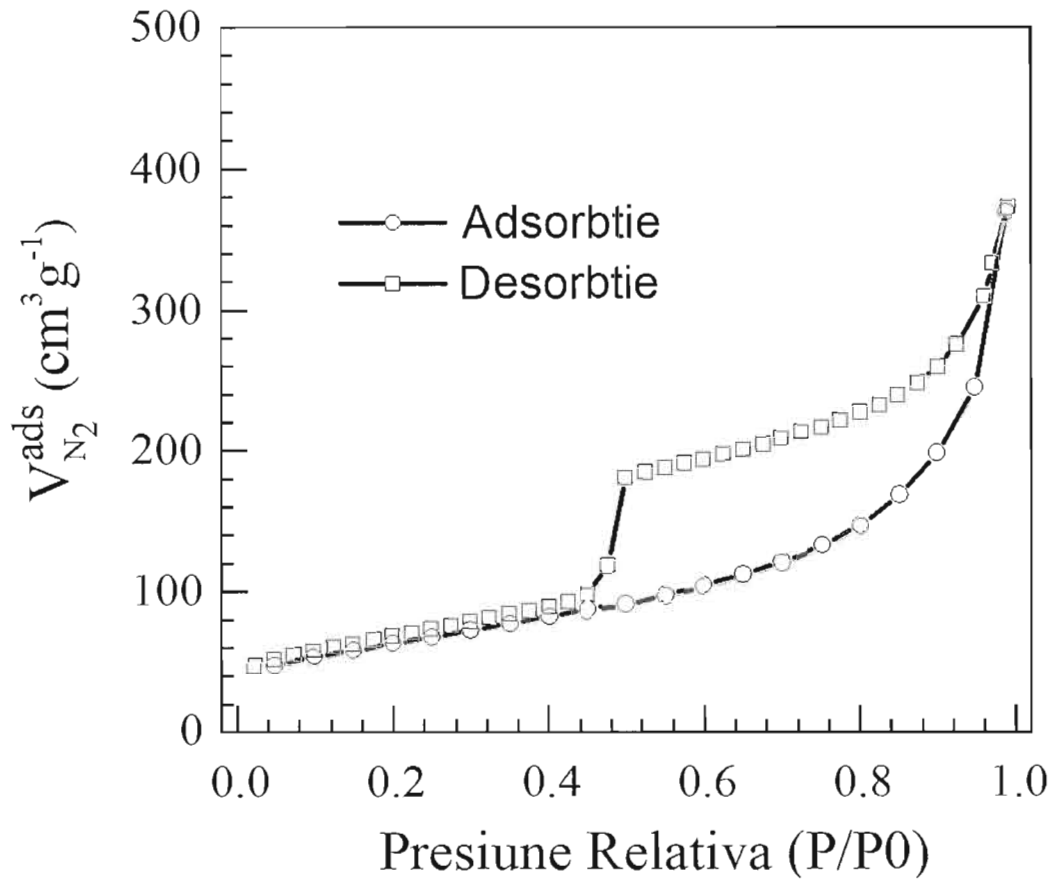


Figura 4. Izotermele de adsorbție-desorbție prin metoda BET, cu referire la materialul oxid de grafenă funcționalizat cu platină conform prezentei invenții - Pt/rGO 1

Prof. Dr. Alexandru

Dr. Oana

6

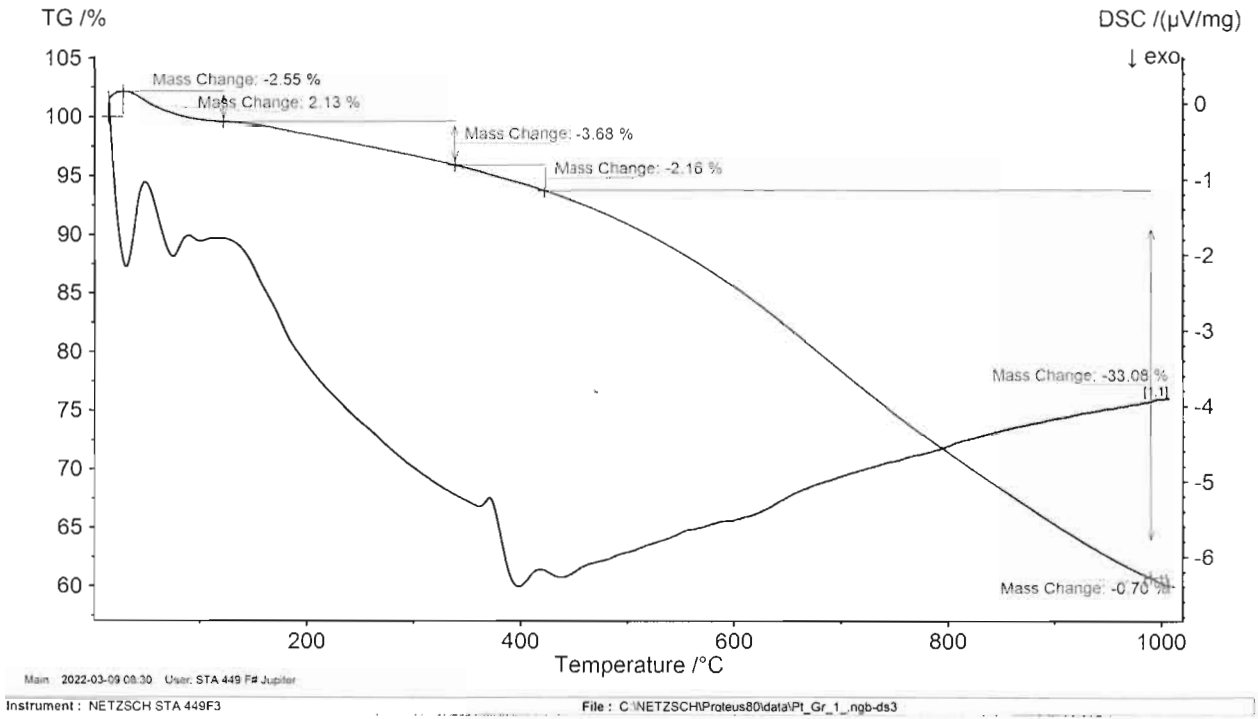


Fig. 5. Analiză TGA, cu referire la materialul oxid de grafenă funcționalizat cu platină conform prezentei invenții - Pt/rGO 1

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*



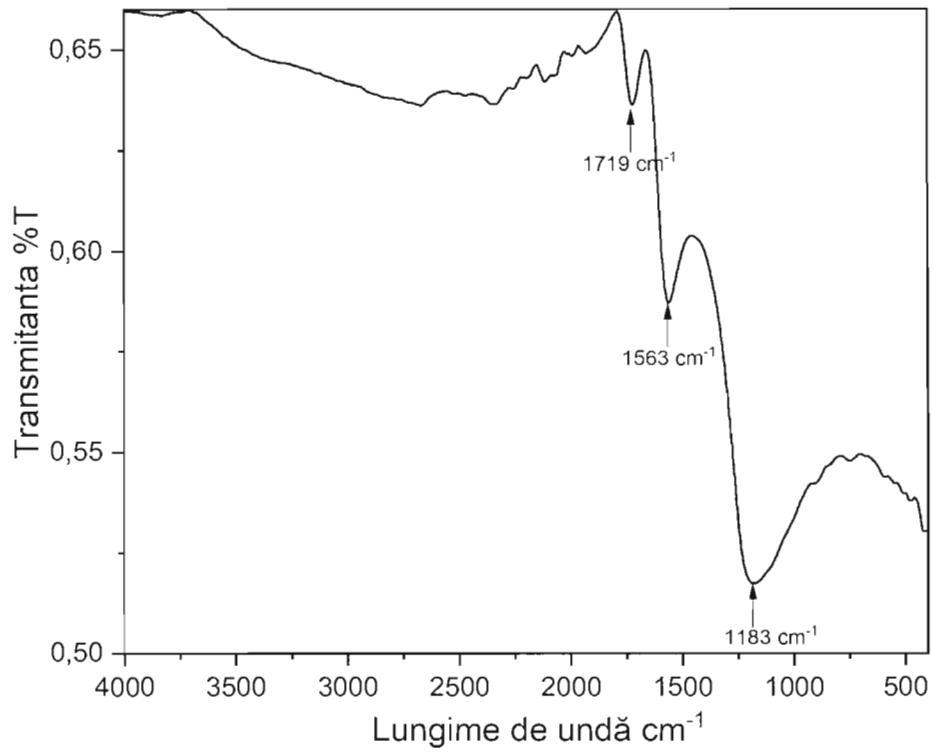


Fig. 6. Analiză FTIR, cu referire la materialul oxid de grafenă funcționalizat cu platină conform prezentei invenții - Pt/rGO 1

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

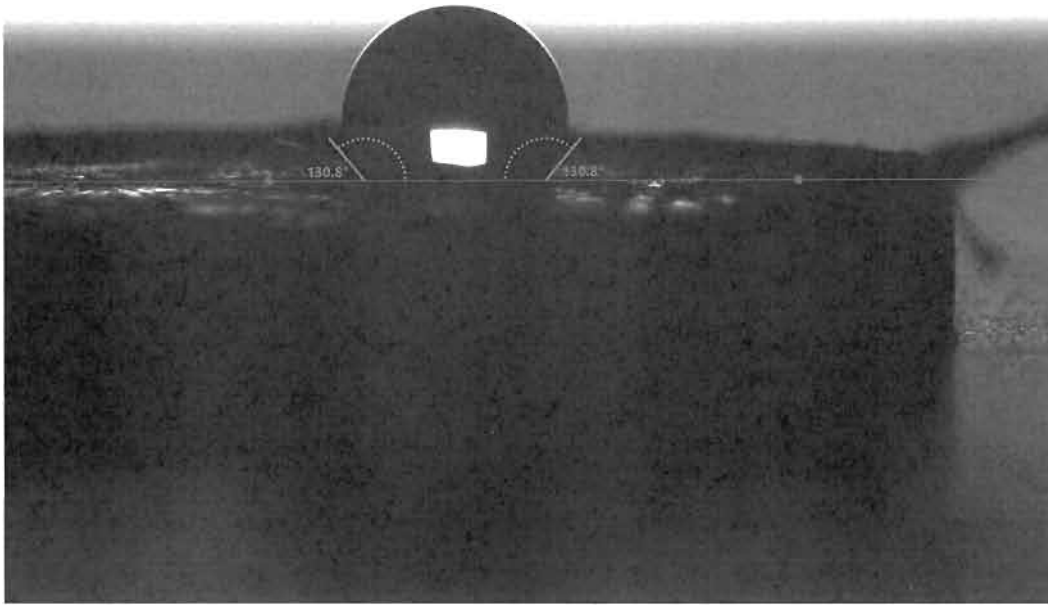


Fig. 7. Analiză unghi de contact, cu referire la materialul oxid de grafenă funcționalizat cu platină conform prezentei invenții - Pt/rGO 1

Prof. Dr. 



Tabel 1. Proprietăți fizice și chimice ale probelor preparate

Proba	Compoziția chimică Pt (wt%)	Suprafața specifică ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Rază pori (nm)	Volum pori ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )
Proba Pt/rGO 1	4.7	228	1.966	0.626
Proba Pt/rGO 2	3.4	157	1.962	0.45
Proba Pt/rGO 3	2.0	233	1.96	0.481

Prof. Dr. 



Tabel 2. Parametrii XRD

a/a	$2\theta$ (deg.)	Miller (hkl)	d (Å)	FWHM (deg.)	Mărime (Å)	Fază
1	24.90	002	3.573	4.49	18.9	RGO
2	39.79	111	2.263	1.38	64.0	Pt
3	46.25	200	1.962	1.69	53.0	Pt
4	67.62	220	1.384	2.26	44.0	Pt
5	81.28	311	1.182	1.74	63.0	Pt

