



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2023 00176**

(22) Data de depozit: **11/04/2023**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2023 BOPI nr. **8/2023**

(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, AP. 5, RÂMNICU-VÂLCEA, VL,
RO;**
• **CARCADEA ELENA, CALEA LUI TRAIAN
NR.60, BL.S31, SC.A, ET.4, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **MARIN ELENA, STR. GORUNULUI, NR.15,
COMUNA BUDESTI, VL, RO;**
• **VARLAM MIHAI,
STR. VASILE OLĂNESCU NR. 14, BL.C10,
SC.B, ET.1, AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO**

(54) **MATERIALE GRAFENICE FUNCȚIONALIZATE CU PLATINĂ
ȘI AZOT ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale grafenice funcționalizate cu platină și cu azot pentru aplicații ca electrozi pentru pilele de combustibil PEMFC. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza chimică la presiune atmosferică și temperatura de 60...120°C pornind de la oxid de grafenă (GO), un precursor de platină de tip acid hexafluoroplatinic (IV) hexahidrat, un precursor de azot de tip uree și un agent reducător de tip etilenglicol, în câmp de microunde, la

o putere de 800 W, timp de reacție 15 min., rezultând oxid de grafenă redus (rGO) funcționalizat cu atomi de platină și cu atomi de azot, de tip Pt-N/rGO având stabilitate chimică, structură mezoporoasă ordonată, o concentrație de 4,75...34,48% masic platină și 0,57...4,5% masic azot.

Revendicări: 2
Figuri: 6

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 PATENTURI, MĂRCI ȘI CERERE DE BREVET DE INVENȚIE	
Nr.	a 2023 SO 176
Date de depozit	11-04-2023

Documentație tehnică

Materiale grafenice funcționalizate cu platină și azot și procedeu de obținere a acestora

Descrierea invenției

Invenția se referă la un procedeu de preparare materiale grafenice funcționalizate cu platină și cu azot în câmp de microunde, folosind compuși chimici sustenabili inofensivi pentru mediu. Procedeu, conform invenției, utilizează sinteza într-o singură etapă, având la bază reacția dintre oxidul de grafenă și un amestec de reacție format din precursorul de platina, precursorul de azot și agentul reductor. Dintre reactanți, precursorul de azot și agentul reductor sunt compuși chimici sustenabili și inofensivi pentru mediu.

Pe de o parte, energia este un factor important, care influențează dezvoltarea economică globală, iar problemele de energie pot fi atenuate printr-o varietate de tehnologii de energie regenerabilă, aflate în curs de dezvoltare. Pilele de combustibil cu membrană schimbatoare de protoni (PEMFC) sunt pile de combustibil, care funcționează la temperatură joasă și reprezintă una dintre cele mai atrăgătoare alternative, datorită avantajelor deja demonstrate (eficiența energetică ridicată, poluare scăzută, temperatură scăzută de funcționare). Cu toate acestea, cinetica lentă de la electrodul catodic, unde are loc reacția de reducere a oxigenului (ORR), pare să limiteze utilizarea și comercializarea lor pe scară largă.

Pe de altă parte, cataliza eterogenă este de o importanță deosebită pentru economia mondială și vizează conversia materiilor prime în produse chimice valoroase, în mod economic, eficient și inofensiv pentru mediu. Catalizatorii eterogeni au numeroase aplicații industriale în industria chimică, alimentară, farmaceutică, automotivă și petrochimică și se estimează că 90% din procesele chimice folosesc catalizatorii eterogeni. Cataliza eterogenă înseamnă, de asemenea, și identificarea de noi aplicații în domenii emergente, cum ar fi pilele de combustibil. Așa cum se remarcă din literatură, cele mai active, și uneori și cele mai selective, s-au dovedit a fi metalele nobile (grupa platinei). Datorită faptului că metalele nobile sunt foarte scumpe și rare, atât cercetarea academică, cât și cea industrială fac demersuri pentru a dezvolta sisteme catalitice performante bazate pe materiale accesibile și ieftine.

Uzual, catalizatorul pe bază de Pt este considerat cel mai bun catalizator pentru reacțiile chimice de hidrogenare, dar și pentru reacția electrochimică de reducere a oxigenului din pilele de tipul PEMFC. O componentă cheie care contribuie la activitatea electrocatalitică este natura suportului catalitic, deoarece ajută atât la dispersarea catalizatorului metalic, cât și la facilitarea transportului de electroni, precum și la promovarea cineticii transferului de masă la suprafața

[Handwritten signatures]



electrodului. Pentru a atinge o dispersie ridicată, activitate catalitică și stabilitate a metalului nobil, au fost folosite diferite materiale carbonice ca suport catalitic pentru platină, acestea fiind materiale cu suprafață specifică mare, conductivitate electrică bună și proprietăți chimice de suprafață reglabile. Negrul de fum, nanofibrele de carbon, nanotuburile de carbon, posedă suprafață specifică mare și oferă cerințele mecanice, termice și electrice, pentru a fi folosite ca suport catalitic.

În comparație cu materialele carbonice convenționale, materialele grafenice sunt considerate cel mai actual suport carbonic pentru dispersia nanocatalizatorilor de tipul metalelor nobile, dar și pentru stabilitatea chimică și electrochimică la utilizarea în PEMFC.

Grafena, o singură foaie de grafit, este forma alotropă a carbonului la scară nanometrică, ce oferă o combinație deosebită de caracteristici: suprafață specifică foarte mare, conductivitate termică și electrică excepțională, stabilitate chimică și electrochimică foarte bune. Grafena atrage o considerabilă atenție, datorită proprietăților sale, în special proprietăților optice și mecanice remarcabile, dar limitează oarecum aplicarea în cataliza eterogenă.

Derivații acesteia însă, reprezintă candidații ideali pentru sinteza materialelor cu aplicații în pilele de combustibil de tip PEMFC, în special datorită proprietăților electronice remarcabile. Oxidul de grafenă (GO) este un derivat al grafenei, care include unul sau câteva straturi de atomi de carbon, de care sunt legate grupările de oxigen. Grupările funcționale ale oxigenului acționează ca centri de nucleație sau locuri de ancorare, limitând creșterea particulelor, îmbunătățind dispersia cristalitelor metalice și stabilitatea catalizatorilor suportați. Utilizarea GO ca suport bidimensional pentru ancorarea nanoparticulelor de platină și pentru facilitarea transportului de electroni, deschide noi posibilități pentru proiectarea catalizatorilor de următoarea generație.

În plus, catalizatorul Pt/C are cost ridicat, stabilitate slabă în mediul acid (specific PEMFC) și este predispus la aglomerare în timpul reacției. În acest sens, doparea cu atomi de azot sau alte nemetale s-a dovedit benefică, deoarece modifică eficient proprietățile fizice, chimice și electronice ale materialelor carbonice. În acest context, dezvoltarea unui catalizator cu activitate catalitică îmbunătățită, costuri mai mici și stabilitate electrochimică continuă să fie un domeniu activ de cercetare pentru PEMFC.

Materialele de carbon funcționalizate/dopate cu azot, cum ar fi nanotuburile de carbon dopate cu azot, precum și materialele grafenice funcționalizate ori dopate cu azot, au atras o atenție tot mai mare pentru reacția de reducere a oxigenului (ORR) în pilele de combustibil ori alte dispozitive electrochimice, datorită proprietățile lor electronice și electrochimice [1-4].



Au fost înregistrate mari progrese în ultimii ani cu privire la sinteza de materiale grafenice funcționalizate cu platină și azot, pentru utilizarea lor ca electrocatalizatori în reacția ORR, aceste cercetări fiind foarte semnificative, în special pentru dezvoltarea pilelor de combustibil.

A fost preparat un material nanocompozit oxid de grafenă funcționalizat cu platină și cu azot (Pt-N/rGO) cu un conținut de platină de 5.31 %. S-a aratat că N funcționează ca punte între Pt și rGO prin legăturile chimice Pt-N și N-C. Materialul Pt-N/rGO a dovedit activitate electrocatalitică mare în reacția de reducere a oxigenului și activitate catalitică de 1.5 ori mai mare decât catalizatorul Pt/C comercial, datorită efectului catalitic sinergic Pt-N, al matricei de rGO funcționalizată cu N, cât și al nanoparticulelor de Pt [5]. În plus, Pt-N/rGO prezintă stabilitate electrochimică excelentă, cu pierderea performanțelor doar cu 0.4 %, după teste de durabilitate accelerate de 5000 de cicluri. Durabilitatea catalizatorului Pt-N/rGO a fost atribuită legăturilor chimice stabile Pt-N-C, care pot preveni detașarea, dizolvarea, migrarea și agregarea nanoparticulelor de Pt în/din matricea grafenică, în timpul ciclării pe termen lung. Dezavantajul metodei de preparare din referința de mai sus, îl constituie producerea Pt-N/rGO în etape diferite de reacție. Astfel, inițial se prepară N/GO (prin polimerizarea pirolului și piroliza la temperaturi ridicate), apoi se funcționalizează cu precursorul de platină la 140 °C.

Grafena dopată cu azot a fost preparată prin tratarea termică a oxidului de grafenă cu amoniac la diferite temperaturi, apoi produsul de reacție a fost folosit ca suport pentru decorarea cu nanoparticulele de Pt [6]. Activitatea electrocatalitică și electrochimică excelente a catalizatorilor Pt-N/rGO au fost atribuite în principal, dopării cu azot și distribuției uniforme a particulelor de Pt pe suportul grafenic. Dezavantajul metodei de preparare din referința de mai sus îl constituie, în special utilizarea amoniacului (compus toxic) ca precursor de azot, precum și tratamentul termic la temperaturi foarte mari.

Catalizatorul de tip nanoparticule de Pt depuse pe carbon poros dopat cu azot a fost preparat utilizând: suport carbonic Ketjen Black, cianamida (precursor de azot), sare de dinitro diamino-platină (sursă de Pt) prin metoda reducerii în alcool metilic. Încărcarea cu Pt a fost controlată prin varierea cantității de sare dinitro-diamină platină. Amestecurile de reacție obținute au fost apoi încălzite sub flux de N₂ timp de 6 ore [7]. Catalizatorul preparat a fost investigat ca electrod și a demonstrat activitate catalitică ridicată pentru ORR și densități mari de curent. Totuși, dezavantajul metodei de preparare a Pt-N/C îl constituie utilizarea unui agent reducător toxic (metanolul), precum și timpul de reacție ridicat.

O abordare simplă într-un singur pas pentru reducerea simultană a oxidului de grafenă și doparea cu azot și încărcarea grafenei dopate cu nanoparticule de platină bine dispersate folosind



un amestec de solvenți de etilen glicol și N-metil-2-pirolidonă, este descris în referința [8]. Catalizatorii preparați au fost evaluați cu privire la proprietățile de oxidare electrocatalitică în comparație cu un catalizator de control Pt/GO nedopat cu N. Catalizatorul Pt-N/GO prezintă o distribuție mai îngustă a dimensiunii particulelor și o performanță catalitică îmbunătățită. Având în vedere procesul de sinteză ușor, ecologic și eficient într-o singură etapă pentru prepararea catalizatorului Pt-N/GO, aceste rezultate sunt promițătoare pentru aplicarea acestui tip de material în tehnologiile emergente cu pile de combustibil.

Pentru funcționalizarea oxidului de grafenă cu platină și cu azot, au fost folosite diferite metode de sinteză, între care enumerăm: sinteza hidrotermală și piroliza, sinteza prin tratare termică a diverșilor precursori.

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 echipamentele sofisticate, făcând ca metodele să fie neatractive pentru a fi transpuse la scară largă de producție.

Prezenta invenție descrie o abordare simplă într-un singur pas pentru reducerea simultană a oxidului de grafenă, funcționalizarea simultană a GO cu azot și cu platină bine dispersată, folosind un amestec format din compuși chimici sustenabili inofensivi pentru mediu: un precursor de platină, un precursor de azot și un agent reducător prietenos mediului.

Invenția ia în considerare sinteza materialelor grafenice funcționalizate cu platină și cu azot printr-o reacție în câmp de microunde (MW). Aceasta sinteză este considerată o metodă chimică ecologică, care implică expunerea reactanților la acțiunea microundelor, în prezența ori în absența unui solvent. Microundele sunt definite ca unde electromagnetice cu o lungime de undă în vid cuprinsă între 0.1 și 100 cm sau, echivalent cu frecvențe între 0.3 și 300 GHz.

Spre deosebire de încălzirea lentă în echipamente tradiționale (băi de ulei, reactoare cu mantale de încălzire), care creează suprafețe fierbinți pe vasul de reacție, iar substraturile și reactivii se descompun adesea în timp, microundele asigură o încălzire eficientă a materialelor în funcție de capacitatea unui material (solvent sau reactiv) de a absorbi energia microundelor și de a o transforma în căldură.

La încălzirea în câmp de microunde, energia este aplicată direct pe reactant și nu conductiv prin intermediul vasului. Încălzirea poate fi pornită sau oprită aproape instantaneu prin ajustarea nivelului de putere. Trecerea radiației electromagnetice prin material determină oscilația moleculelor, ceea ce produce căldură în întregul material cu o viteză de încălzire omogenă conducând la o viteză mare de reacție.



În ceea ce privește sinteza de materiale grafenice funcționalizate simultan cu atomi de platină și cu atomi de azot, avantajul principal oferit de această metodă îl constituie formarea de nanoparticule metalice cu distribuție uniformă.

Conform prezentei invenții, procedeul de obținere de materiale grafenice funcționalizate cu nanoparticule de platină și cu azot (Pt-N/rGO) este simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice de preparare, iar activitățile de operare și control sunt ușor de executat, comparativ cu metodele actuale de preparare; 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 simultan cu platină și cu azot, pornind de la oxid de grafenă (GO), un precursor de platină, un precursor de azot și un agent reducător, în condiții blânde de reacție (la presiune atmosferică și temperaturi cuprinse între 60 și 120 °C).

Elementul de noutate științifică derivă din funcționalizarea simultană a GO cu atomi de platină și cu atomi de azot, în prezența unui agent reductor prietenos cu mediul (etilenglicol). În documentarea efectuată până la depunerea cererii de brevet, nu a fost identificat nici un alt brevet referitor la prepararea de materiale grafenice funcționalizate cu platină și azot în condiții blânde de reacție în câmp de microunde.

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere de materiale grafenice funcționalizate cu platină și azot printr-o metodă nepoluantă, care are loc în câmp de microunde, într-un timp de reacție redus. Conform prezentei invenții, procedeul este simplu, nu prezintă dificultăți de sinteză, activitățile de operare, exploatare și control sunt ușor de executat pe parcursul întregului proces, procedeul e economic, nepoluant, 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 nepoluant de sinteză a materialelor grafenice funcționalizate în condiții blânde de reacție (presiune atmosferică, temperaturi între 60-120 °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 oxid de grafenă redus (rGO) funcționalizat cu atomi de platină și cu atomi de azot, iar materialul produs prezintă proprietăți fizico-chimice, morfologice și structurale, ce pot facilita utilizarea ca electrozi pentru pilele de combustibil PEMFC sau în diverse aplicații din cataliza eterogenă.



Descrierea detaliată a invenției

Materialul grafenic funcționalizat cu platină și cu azot, conform invenției, constă în aceea că se obține pornind de la GO și un amestec de compuși chimici sustenabili inofensivi pentru mediu, printr-un procedeu care este descris în continuare și prezentat în Figura 1.

Pentru obținerea materialului nanocompozit prin procedeul conform invenției, se folosesc următoarele materii prime: oxid de grafenă cu raport atomic C/O = 2.5 (Product No 2.3, Batch R-82-PW, Abalonix Norvegia); uree ACS 99.0-100.5% (Alfa Aesar 36428 LOT: X25F033); acid hexacloroplatinic (IV) hexahidrat 99.999% (LOT: M18H042); apă oxigenată thermo scientific (ACS 29-32% Lot: R11H036, Germania); etilenglicol 99% thermo scientific (A11591, LOT: 10235309, Germania). Procedeul de sinteză, conform prezentei invenții include o metodologie de lucru simplă. Încărcarea cu Pt a fost controlată prin varierea cantității de precursor. Se prezintă în continuare exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Se cântăresc 0.250 gr GO, se încălzește GO în etuvă timp de 30 min. la 80 °C, se adaugă 100 ml apă distilată, se agită ultrasonic 15 min, se adaugă 15 gr uree (precursor de azot) și 30 ml soluție 0.02 M H_2PtCl_6 (precursor de platină), se ultrasonează 15 min, se adaugă 15 ml de H_2O_2 30%, se ultrasonează 15 min, se adaugă etilen glicol 100 ml (agent reductor), se ultrasonează 15 min, apoi se introduce amestecul de reacție în reactorul cu microunde MARS 6. Reacția are loc la temperatura de 60 °C, timp de reacție 15 min. Produsul de reacție obținut se filtrează prin pâlnie cu frită cu porozitate G4, apoi se spală cu un amestec de 50 ml alcool etilic și 50 ml apă distilată. Se continuă spalarea cu 2 L de apă distilată. Solidul obținut (Pt-N/rGO_1) se usucă în liofilizator timp de 4 h.

Exemplul 2

Se cântăresc 0.250 gr GO, se încălzește GO în etuvă timp de 30 min. la 80 °C, se adaugă 100 ml apă distilată, se ultrasonează 15 min, se adaugă 15 gr uree și 30 ml soluție 0.02 M H_2PtCl_6 , se ultrasonează 15 min, se adaugă 15 ml de H_2O_2 30%, se ultrasonează 15 min, se adaugă etilen glicol 100 ml, se ultrasonează 15 min, se introduce amestecul de reacție în reactorul cu microunde MARS 6, unde amestecul va fi încălzit în câmp de microunde la temperatura de 80 °C timp de 15 min. Produsul de reacție obținut se filtrează prin pâlnie cu frită cu porozitate G4, apoi se spală cu un amestec de 50 ml alcool etilic și 50 ml apă distilată. Se continuă spalarea cu 2 L de apă distilată. Solidul obținut (Pt-N/rGO_2) se usucă în liofilizator timp de 4 h.



Exemplul 3

Se cântăresc 0.250 gr GO, se încălzește GO 30 min. la 80 °C, se adaugă 100 ml apă distilată, se ultrasonează 15 min, se adaugă 15 gr uree și 30 ml soluție 0.02 M H_2PtCl_6 , se ultrasonează 15 min, se adaugă 15 ml de H_2O_2 30%, se ultrasonează 15 min, se adaugă etilen glicol 100 ml, se ultrasonează 15 min, se introduce în reactorul MARS 6, unde amestecul de reacție va fi încălzit în câmp de microunde la temperatura de 100 °C timp de 15 min. Produsul de reacție se filtrează prin pâlnie cu frită cu porozitate G4, apoi solidul separat se spală cu un amestec de 50 ml alcool etilic și 50 ml apă distilată. Se continuă spalarea cu 2 L de apă distilată. Produsul obținut (Pt-N/rGO_3) se usucă în liofilizator timp de 4 h.

Exemplul 4

Se cântăresc 0.250 gr GO, se încălzesc la 80 °C, se adaugă 100 ml apă distilată, se ultrasonează 15 min, se adaugă 15 gr uree și 30 ml soluție 0.02 M H_2PtCl_6 , se ultrasonează 15 min, se adaugă 15 ml de H_2O_2 30%, se ultrasonează 15 min, se adaugă etilen glicol 100 ml, se ultrasonează 15 min, se introduce în reactorul cu microunde MARS 6, unde amestecul de reacție va fi încălzit în câmp de microunde la temperatura de 120 °C timp de 15 min. Produsul de reacție se filtrează prin pâlnie cu frită cu porozitate G4, apoi se spală cu un amestec de 50 ml alcool etilic și 50 ml apă distilată. Se continuă spalarea cu 2 L de apă distilată. Solidul obținut (Pt-N/rGO_4) se usucă în liofilizator timp de 4 h.

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 (conform Figura 1) se pot obține materiale grafenice funcționalizate cu platină și cu azot, care posedă proprietăți morfologice și structurale specifice utilizării drept catalizatori/ electrocatalizatori pentru PEMFC.

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 funcționalizată cu platină și cu azot, preparat conform invenției și *Exemplului 1*, în legătură cu Fig.2 - Fig.6 ce reprezintă:

- Figura 2 prezintă analiza de spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR),
- Figura 3 prezintă rezultatele măsurătorilor de analiza termogravimetrică (TGA),
- Figura 4 prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului, obținute prin metoda

Brunauer–Emmett–Teller (BET),



- Figura 5 prezintă distribuția mărimii porilor, obținută prin metoda Barrett Joyner Halenda,
- Figura 6 prezintă micrografia obținută prin microscopia electronică cu scanare (SEM)

Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) a fost utilizată pentru a investiga funcționalitatea chimiei de suprafață. Spectrele FT-IR au fost colectate pe un spectrometru tip Bruker Tensor 37, în intervalul $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Probele sub formă de pulbere au fost amestecate cu KBr și presate în pelete subțiri pentru măsurători IR. Toate spectrele au fost înregistrate prin înregistrarea a 32 de scanări la temperatura camerei, la o rezoluție spectrală de 4 cm^{-1} .

Spectrele FT-IR prezentate în Figura 2 indică, în principal, grupe funcționale specifice rGO funcționalizate. Au fost atribuite principalele benzi caracteristice: (i) un vârf intens la 1582 cm^{-1} atribuit vibrațiilor scheletice din domeniile grafite neoxidate din regiunile aromatice; (ii) un vârf mic la aprox. 1713 cm^{-1} , ce corespunde întinderii C=O și indică faptul că această legătură aproape a dispărut după tratamentul cu microunde.

Studiul stabilității materialului preparat s-a efectuat prin analiză termogravimetrică (TGA). În aceasta tehnică analitică, o probă este supusă unui program de temperatură controlată într-un mediu controlat și masa substanței este monitorizată în funcție de temperatură. Analizorul termic simultan TGA-DSC STA 449 Jupiter (TG-DSC) a fost folosit pentru a efectua analiza de pierdere de masă termogravimetrică (TG) și analiza de calorimetrie cu scanare diferențială (DSC) în intervalul de temperatură între $25-850\text{ C}$ și atmosferă controlată de argon. Înregistrările TGA au înregistrate la o viteză de încălzire și răcire de 5 °C/min .

Curba de descompunere termică a Pt-N/rGO e prezentată în Figura 3 și indică o alură specifică materialelor grafenice funcționalizate/dopate. Termograma obținută arată diferite intervale de temperatură pentru descompunere termică: o ușoară pierdere de masă în până la 100 °C , datorată pierderii apei fizic legate; o pierdere importantă de masă în intervalul de descompunere de $100-350\text{ °C}$, subliniind eliminarea eficientă a grupelor funcționale ale oxigenului în timpul procesului chimic în câmp cu microunde; o pierdere continuă de masă între $300-800\text{ °C}$, posibil din cauza pierderii carbonului sp^2 . Stabilitatea termică a Pt-N/rGO este asociată cu configurația legăturii metalice într-o rețea de grafenă.

Funcționalizarea oxidului de grafenă a fost confirmată prin măsurători de absorbție atomică și, respectiv prin analiză elementală. Compoziția chimică a materialelor preparate este prezentată în Tabelul 1. Metoda prin care s-a determinat conținutul de platină a fost supunerea probelor la procesul de mineralizare/extracție cu un amestec de acizi (acid sulfuric, percloric și fluorhidric), proces urmat de extracția în apă regală. Digestorul cu microunde folosit a fost un sistem Milestone, MEGA 1200. Metoda de mineralizare/extracție a fost: $2\text{ml H}_2\text{SO}_4 + 2\text{ml HNO}_3$



HClO₄+2ml HF – program de putere (5 minute la 250 W, 5 minute la 400 W, 5 minute la 650 W, 5 minute la 250 W). Fiolele au fost răcite, depresurizate și s-au adăugat 3 ml de apă regală.

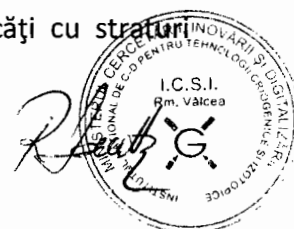
Determinarea de Pt a fost efectuată prin spectrometrie de absorbție atomică, folosind flacăra ca sistem de atomizare. Echipamentul folosit a fost Varian 240FS DUO. Rezultatele privind conținutul de Pt pentru fiecare probă sunt prezentate în Tabelul 1.

Analiza elementală a fost utilizată pentru o analiza rapidă și precisă a materialelor solide, pentru a furniza concentrațiile de C, H, N și O. Pentru cuantificarea elementelor C, H și N s-a folosit metoda de ardere la 950 C, în timp ce procesul de piroliză la 1050 °C a fost efectuat pentru calculul de oxigen.

Au fost efectuate măsurători ale suprafeței specifice ale materialelor preparate, folosind echipamentul Autosorb IQ Quantachrome și metoda Brunauer–Emmett–Teller (BET). Izotermele de adsorbție și desorbție a azotului (Figura 4) au fost măsurate la 77 K și s-a calculat suprafața specifică de pe curba de adsorbție. Analiza porozității, volumul porilor, precum și raza porilor (Figura 5) au fost estimate luând în considerare curba de desorbție și aplicând metoda Barret–Joyner–Halenda (BJH). Înainte de măsurătorile efective de adsorbție, materialele au fost pregătite în următoarele condiții: temperatura de degazare 393 K, timp de degazare 8 ore.

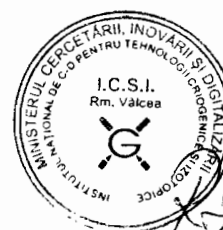
Valorile obținute pentru suprafața specifică, volumul porilor și raza porilor sunt prezentate în Tabelul 2. Izotermele de adsorbție-desorbție corespund tipului IV, conform clasificării IUPAC, cu comportament tipic pentru structura mezoporoasă cu distribuție uniformă a porilor, cu o creștere bruscă în zona de presiune relativă ridicată. Diametrele porilor sugerează o structură ierarhică poroasă în structura produsului obținut. Într-o reacție electrochimică rolul acestei structuri este: (i) microporii facilitează reacția în volum; (ii) mezoporii favorizează procesul cinetic de difuzie; (iii) canalele deschise formate din macropori pot avea rol de canale de transport (de exemplu pentru reactanții gazoși din pilele de combustibil).

Morfologia oxidului de grafenă functionalizat cu platină și cu azot a fost studiată folosind microscopia electronica cu scanare (SEM) folosind Model Quanta 200 FEG FEI. Microscopia SEM este o metodă prin care se poate vizualiza suprafața unui material prin baleierea unui fascicul de electroni pe aceasta; metoda este folosită în special pentru analiza morfologica a nanostructurilor. Micrografiile SEM au fost obținute folosind o tensiune de accelerare de 30 kV. Imaginea SEM prezintă o morfologie undulată și încrețită a straturilor de oxid de grafenă încorporând nanoparticule metalice de formă aproximativ sferică. Uniforma distribuție a nanoparticulelor de Pt pe straturile de rGO a fost ușor de observat, deoarece sunt asamblate în bucăți cu straturi intercalate de grafene.



BIBLIOGRAFIE

1. S. Xue-qin , G. Xin-hua , W. Ying-yong , T. Xi-li , „*Study of the mechanism of nitrogen doping in carbon supports on promoting electrocatalytic oxygen reduction reaction over platinum nanoparticles*” J. Fuel Chem. Technol, **2022**, Vol. 50, Issue 11. Pag. 1427-1436
2. G.Lemes, D. Sebastián, E.Pastor, María J. Lázaro , „*N-doped graphene catalysts with high nitrogen concentration for the oxygen reduction reaction*”: J.Power Sources, **2019**, Vol 438: 227036
3. N. Talukder, Y. Wang, B. B. Nunna, E. S Lee: „*Nitrogen-doped graphene nanomaterials for electrochemical catalysis/reactions: A review on chemical structures and stability*”: Carbon **2021**, Vol 185 198-214
4. Q. Wei, X. Tong , G. Zhang, J. Qiao, Q. Gong , S. Sun: „*Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions*”: Catalysts, **2015**, 5: 1574-1602
5. Z. Li, Q. Gao, H. Zhang, W. Tian, Y. Tan, W. Qian, Z. Liu; „*Low content Pt nanoparticles anchored on N-doped reduced graphene oxide with high and stable electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction*”, Scientific Reports, **2017** Vol 7: 43352
6. B. Xiong , Y. Zhou, Y. Zhao, J. Wang, X. Chen, R. O’Hayre, Z. Shao „*The use of nitrogen-doped graphene supporting Pt nanoparticles as a catalyst for methanol electrocatalytic oxidation*” Carbon **2013**, Vol 52 :181-192.
7. N. Tachibana, Y. Yukawa, K. Morikawa, M. Kawaguchi, K. Shimano: „*Pt nanoparticles supported on nitrogen-doped porous carbon as efficient oxygen reduction catalysts synthesized via a simple alcohol reduction method*”: SN Applied Sciences, **2021**, Vol 3: 338
8. Y. Zhao, Y. Zhou, B. Xiong , J. Wang, X. Chen, R. O’Hayre, Z. Shao; „*Facile single-step preparation of Pt/N-graphene catalysts with improved methanol electrooxidation activity*”, J. Solid State Electrochem **2013**, 17: 1089-1098



Revendicări:

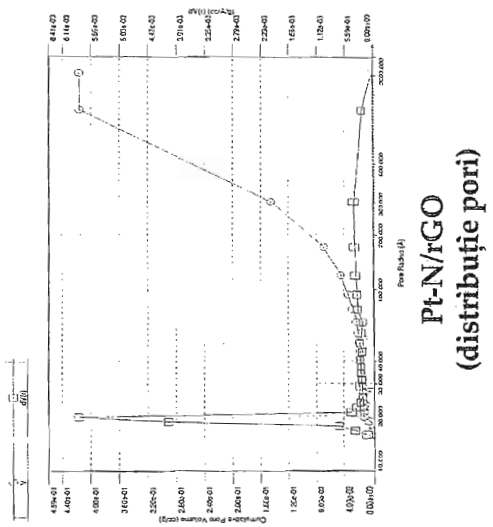
1. Un procedeu de preparare materiale grafenice funcționalizate cu platină și azot **caracterizat prin aceea că** este descrisă o metodologie de lucru într-o singură etapă: reacția necatalitică dintre oxidul de grafenă, un precursor de platină, un precursor de azot și un agent reductor (etilenglicol). Oxidul de grafenă reacționează în condiții blânde de reacție (presiune atmosferică, 60-120 °C, putere microunde 800 W, timp de reacție 15 minute) cu sarea de platină, o sursă de azot netoxică (uree), în prezența unui agent reductor prietenos cu mediul (etilenglicol). Produsul obținut se filtrează, se spală, se usucă prin liofilizare.
2. Produsul oxid de grafenă funcționalizată cu platină și azot, obținut conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, prezintă: (i) stabilitate chimică, (ii) structură mezoporoasă ordonată (iii) o concentrație de platină între 4.75 și 34.48 % (masic) și o concentrație de azot între 0.57 și 4.5 % (masic).



49



Handwritten signature



Pt-NrGO
(distributie pori)

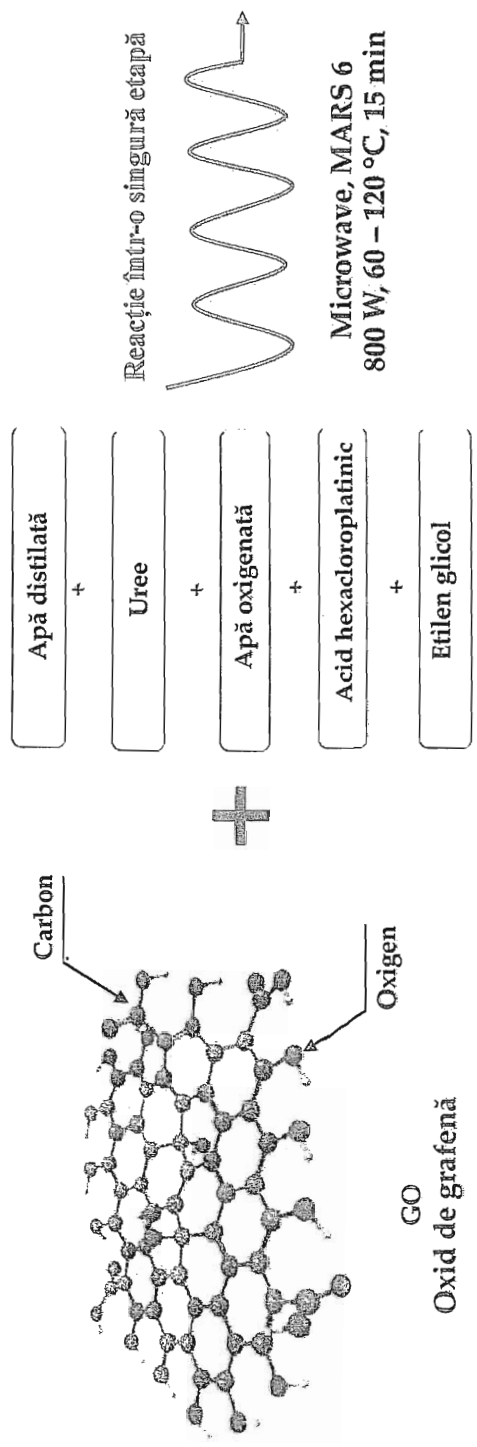


Figura 1. Procedeu de obținere materiale grafenice funcționalizate cu platină și cu azot într-o singură etapă de reacție, conform invenției

Handwritten mark

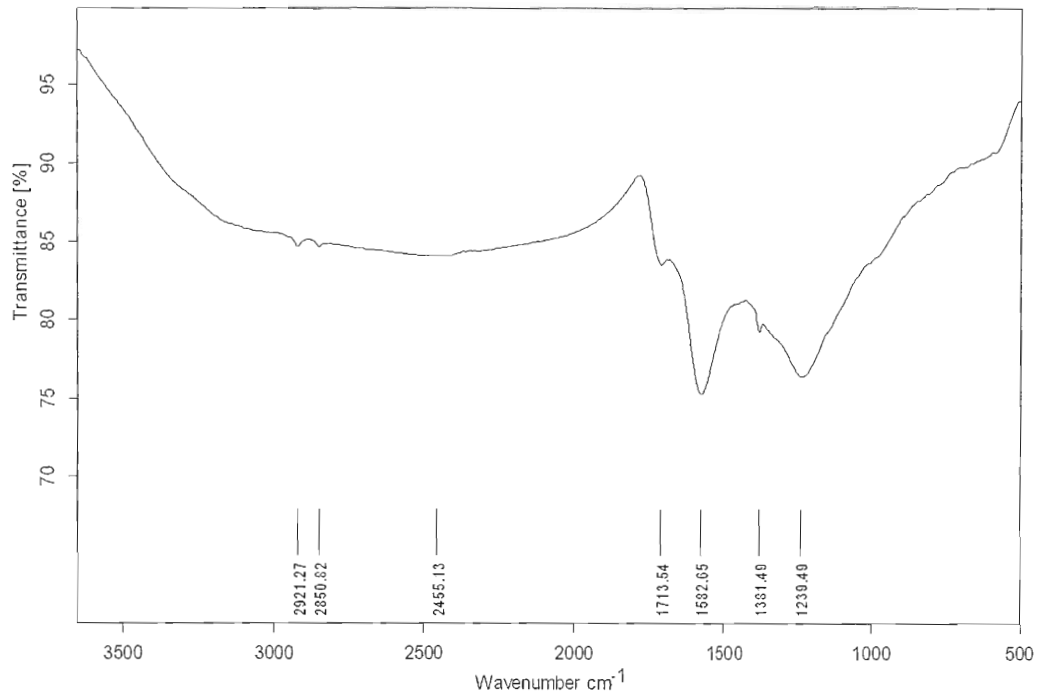


Figura 2. Spectrul FT-IR pentru materialului oxid de grafenă funcționalizat cu platină și azot, obținut conform exemplului 1



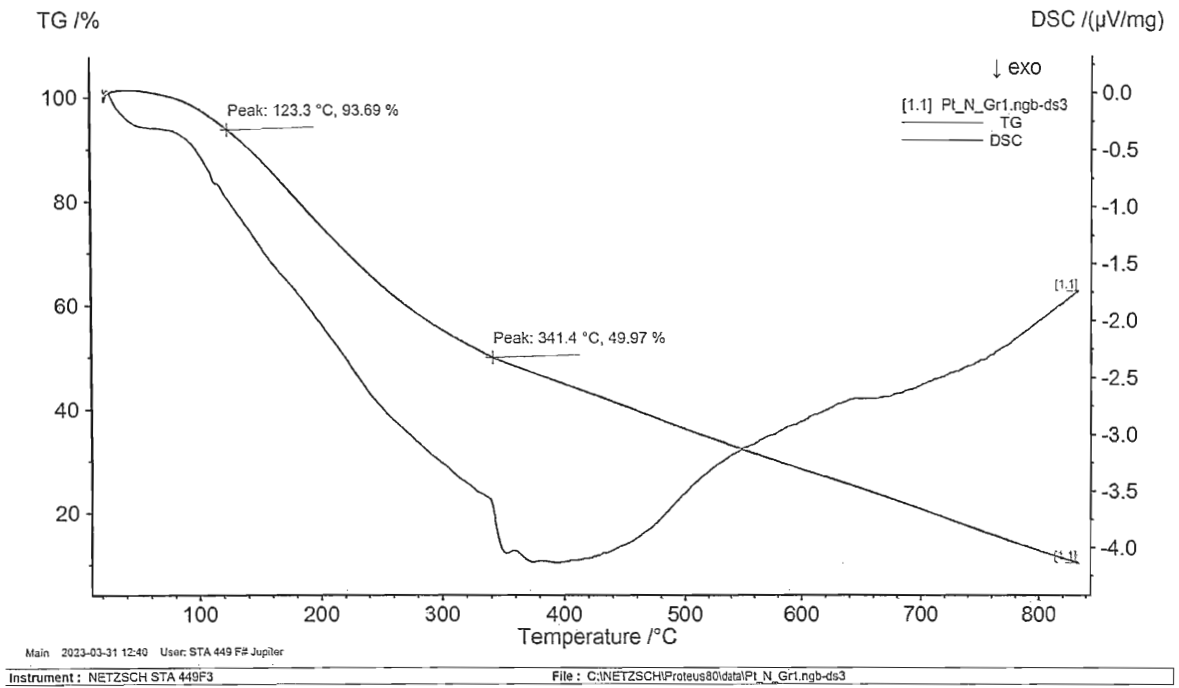


Figura 3. Analiza TGA a materialului oxid de grafenă funcționalizat cu platină și azot, obținut conform exemplului 1

[Handwritten signatures]



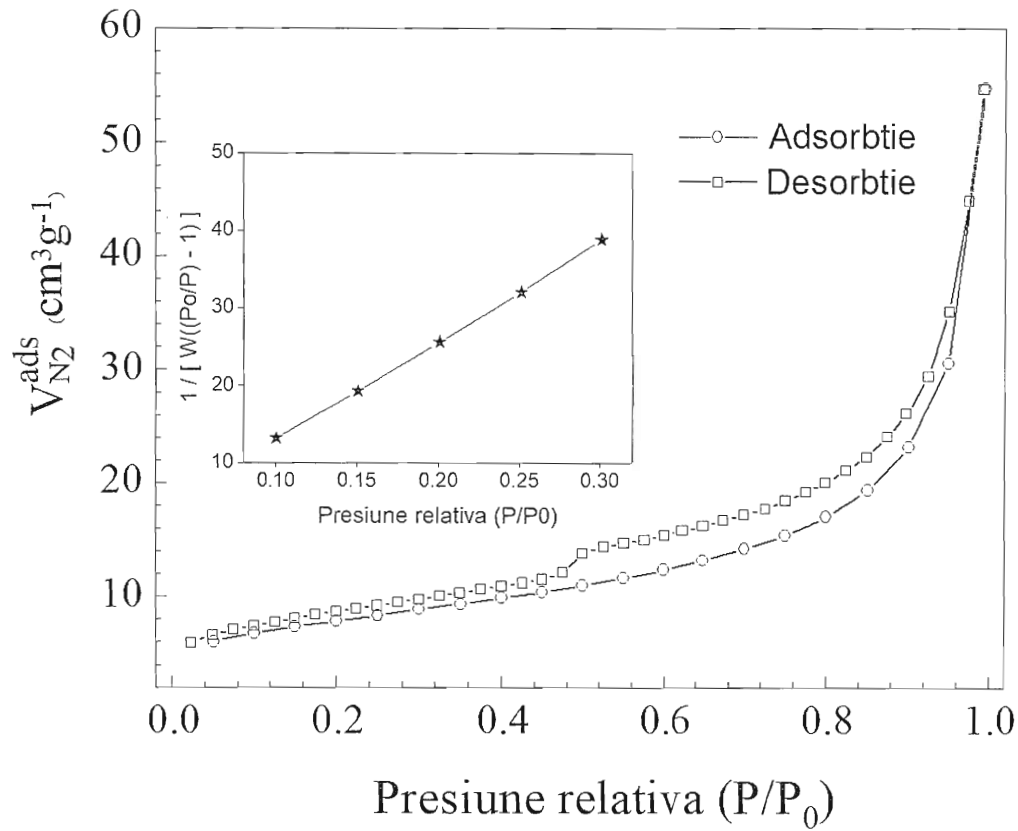


Figura 4. Izotermele de adsorbție - desorbție a azotului pentru materialul oxid de grafenă funcționalizat cu platină și azot, obținut conform exemplului 1



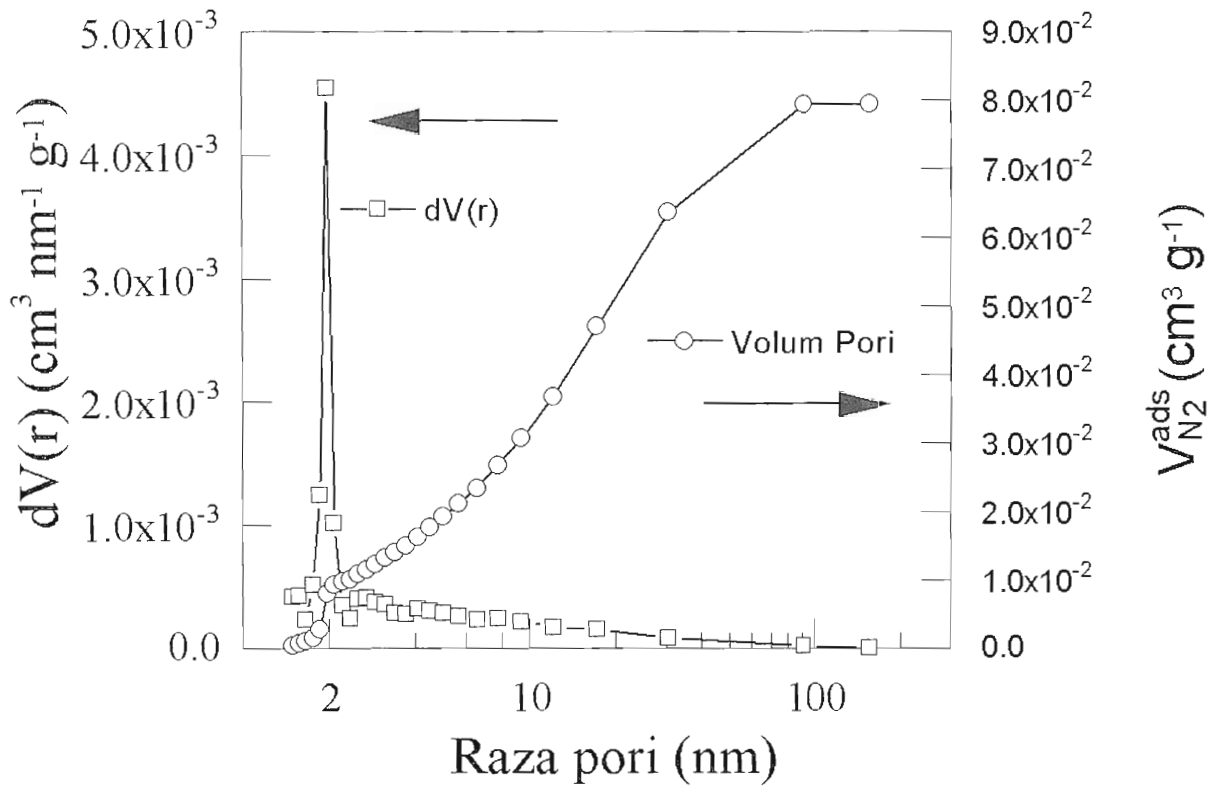


Figura 5. Distribuția mărimii porilor obținută prin metoda BJH pentru materialul oxid de grafenă funcționalizat cu platină și azot, obținut conform exemplului 1

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]



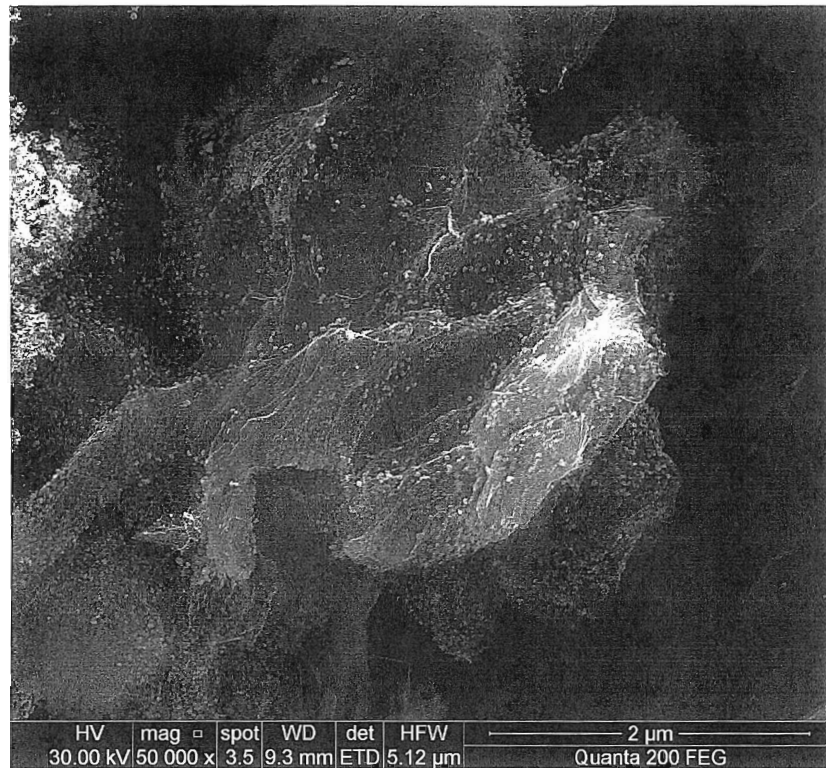


Figura 6. Micrografie SEM pentru materialul oxid de grafenă funcționalizat cu platină și azot, obținut conform exemplului 1



Tabel 1. Analiza compozițională cantitativă a materialelor preparate conform invenției

Proba	Pt (%)*	N (%)**	C (%)**	H (%)**	O (%)**
Pt-N/rGO_1	4.75	4.5	65.93	5.41	19.41
Pt-N/rGO_2	32.94	2.0	50.44	4.8	9.82
Pt-N/rGO_3	23.65	2.15	57.84	5.0	11.36
Pt-N/rGO_4	34.48	0.57	50.07	5.33	9.55

* Platina (% masic) a fost determinată prin metoda spectroscopiei de absorbție atomică (AAS).

** Concentrațiile (% masic) au fost determinate prin analiza elementală.



Tabel 2. Rezultate analiză de suprafață specifică (metoda BET) și de porozitate (metoda BJH) pentru materialele preparate conform invenției

Proba	Suprafata specifica (BET) $\frac{m^2}{g}$	Volumul de pori (BJH) $\frac{cm^3}{g}$	Raza medie a porilor (BJH) (nm)
Pt-N/rGO_1	27	0.416	1.9667
Pt-N/rGO_2	26	0.079	1.9643
Pt-N/rGO_3	27	0.186	1.9689
Pt-N/rGO_4	25	0.048	1.9684

