

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00196

(22) Data de depozit: 23/04/2021

(41) Data publicării cererii:
29/09/2023 BOPI nr. 9/2023

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIĂȚIEI - INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR
NR. 409, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• GAVRILA-FLORESCU CARMEN LAVINIA,
STR. MALCOCI, NR. 2, BL. 36B, AP. 28,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• DUTU ELENA, CALEA FERENTARI NR. 15,
BL. 95, SC. 4, PARTER, AP. 100, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;

• FLEACA CLAUDIU-TEODOR,
ALEEA POIANA CERNEI NR. 4, BL. E 4,
SC. A, ET. 7, AP. 37, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MORJAN IULIANA, STR. CAZANULUI,
NR. 83V, AP. 4, COMUNA BERCENI, IF, RO;
• DUMITRACHE FLORIAN,
STR. PECINEAGA NR. 7, BL. 25, SC. 2,
ET. 3, AP. 31, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
• SCARISOREANU GINA-MONICA,
STR. VOINICULUI, NR. 5, MĂGURELE, IF,
RO;
• MORJAN ION, STR. CĂRĂMIDARII DE
JOS NR. 1, BL. 76, SC. B, ET. 8, AP. 79,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A NANOPARTICULELOR
DE CARBON DOPATE CU AZOT, CU GRAD DE DOPARE
CONTROLAT, PRIN PIROLIZA LASER**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a nanoparticulelor de carbon dopate cu azot cu grad de dopare controlat, prin piroliză laser, destinate catalizei pentru reacția de reducere a oxigenului fără platină în pile de combustibil echipate cu membrane schimbătoare de protoni dar și ca material de anod pentru bateriile litiu - sulf. Procedeu de obținere conform invenției asigură în flux continuu obținerea de nanoparticule de carbon dopate cu azot cu grad de dopare controlat, dopajul cu azot a nanoparticulelor de carbon realizându-se într-o singură etapă, prin sinteza prin piroliză laser, utilizând un laser cu CO₂, acordabil în frecvență pe linia 10,73 μm, corespunzătoare maximumului de absorbție al amoniacului, controlul productivității nanoparticulelor și al procentului de azot în pulberile carbonice fiind asigurată prin corelarea cu temperatura din zona de reacție, controlată extern de puterea laserului incident, de fluxurile de amoniac și etilenă și de presiunea din camera de reacție, procesul de sinteză având presiunea în camera de reacție cuprinsă între 700...1000 mbar și puterea laserului după absorbție de 350 W.

Revendicări: 1
Figuri: 4

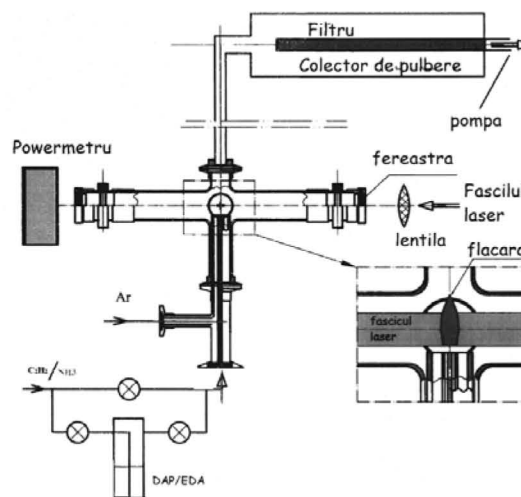


Fig. 2

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).



DESCRIEREA INVENTIEI

TITLUL INVENTIEI

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2021 00196
Data depozit	23-04-2021

Procedeu de obtinere a nanoparticulelor de carbon dopate cu azot, cu grad de dopare controlat, prin piroliza laser

DOMENIUL TEHNIC

Inventia face parte din domeniul tehnic al nanotehnologiilor: utilizarea proprietăților materialelor nanometrice, diferite de proprietățile atomilor, moleculelor și materiei în vrac, pentru a crea materiale, dispozitive și sisteme îmbunătățite care exploatează aceste proprietăți noi.

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obtinere a nanoparticulelor de carbon dopate cu azot, cu grad de dopare controlat, prin piroliza laser, destinate catalizei pentru reacția de reducere a oxigenului (ORR, abreviere din engleza pentru Oxygen Reduction Reaction) fără platină în pile de combustibil echipate cu membrane schimbatoare de protoni (PEM-FC, abreviere din engleza pentru Proton-exchange membrane fuel cells) dar și ca material de anod pentru baterii litiu-sulf.

STADIUL TEHNICII

Stadiul tehnicii este caracterizat printr-un înalt nivel de interdisciplinaritate printre care menționăm: studiul materialelor, radiația laser și procesarea fasciculului, interacțiunea fascicul-materie, sisteme de alimentare și realizare de pulberi nanometrice, tehnologie și inginerie. Impactul sever asupra mediului prin exploatarea, procesarea și distribuția de combustibili fosili și epuizarea proiectată a surselor exploatabile amenință toate sistemele ecologice și economice asociate; astfel, strategiile de dezvoltare durabilă dictează înlocuirea combustibililor fosili cu surse de energie regenerabile și alternative (energia eoliană, energia solară, energia hidroelectrică, energia oceanelor, energia geotermală, biomasa și biocombustibilii), în special în sectorul transporturilor prin cererea sa mare de producere a energiei portabile [1].

Interesul pentru hidrogen este în creștere, cererea avansând rapid. De aceea, este posibil ca următoarea evoluție majoră în procesul de tranziție energetică să se bazeze pe economia



hidrogenului, fiind o opțiune viabilă pentru generarea eficientă de energie cu emisii poluante reduse sau deloc [2].

Toate celulele de combustibil sunt formate din trei componente: un electrolit, un anod și un catod. În principiu, o celulă de combustibil (FC) cu hidrogen funcționează ca o baterie, producând energie electrică, care poate rula un motor electric. Hidrogenul reacționează cu oxigenul atmosferic și se eliberează apă ca produs secundar, reprezentând astfel o sursă de energie ideală candidată la transport [3-6].

În celulele de combustie cu membrană electrolitică polimerică (PEM), nanomaterialele carbonice poroase au fost folosite la fabricarea straturilor microporoase (MPL) și a suporturilor catalizatoare, cu condiția să prezinte o stabilitate ridicată a materialului și un management eficient al fluxului pentru a asigura densități de putere adecvate [7-10].

Calitatea nanomaterialelor utilizate este de o importanță capitală: folosirea materialelor mai puțin costisitoare, de calitate inferioară (de exemplu, Ketjenblack®) are ca rezultat stabilități mecanice și chimice MPL slabe [9-12].

Astfel, obținerea nanocarburilor la un raport competitiv randament-cost rămâne în continuare un obiectiv de o importanță majoră, tehnicile pirolitice pot fi utilizate cu succes pentru obținerea de nanopulberi carbonice în vrac [13-15].

Piroliza laser, adică utilizarea de lasere de mare putere pe medii omogene în fază gazoasă se bazează pe rezonanța dintre radiația laser și fotosensibilizatorul gazos [16], s-a dovedit a fi o metodă versatilă care permite obținerea de pulberi fine de particule uniforme, cu mărimea particulelor controlabilă și o distribuție uniformă a particulelor [17-19].

Un alt factor important pentru materialele FC se referă la alegerea catalizatorului, platina fiind cel mai frecvent utilizat electrocatalizator în aplicațiile PEM-FC datorită activității sale catalitice ridicate pentru reacția lentă de reducere a oxigenului (ORR) la catod și într-un grad mai mic pentru reacția de oxidare a hidrogenului (HOR) la anod [5,6,21].

Cu toate acestea, cererea ridicată și oferta limitată de platină ridică costurile globale la niveluri neconcurențiale, prezentând un obstacol pentru comercializarea completă a FC [22, 23].

Astfel, s-au dedicat eforturi considerabile de cercetare pentru doparea nanocarburilor cu heteroatomi cu costuri reduse (de exemplu, N, B, P, S) dovedite a spori activitatea catalitică [24,25], dopajul N prezentând o modalitate frecvent utilizată datorită activității catalitice ridicate și abundenței acestuia într-o varietate de donori disponibili [26-30].

În reacțiile clasice de piroliza, pentru sinteza de nanopulberi de carbon dopate cu azot s-a utilizat, în general, un laser cu CO₂, la lungimea de undă 10,6 μm, corespunzător maximului de absorbție al etilenei, folosită atât ca donor de carbon cât și ca senzitivant [31, 18]. În acest brevet, este prezentat un procedeu de obținere de nanopulberi dopate cu azot folosind un laser cu CO₂, acordabil în frecvență, respectiv pe linia 10,73 μm, corespunzătoare maximului de absorbție al amoniacului.



Invenția [CN201210544564.2A- 2012-12-14] se referă la o metodă de preparare a carbonului activ dopat cu azot prin utilizarea unui material rezidual PET (polietilen tereftalat). Brevetul [KR1020060106741A-2006-10-31] se referă la o metodă de fabricare a unui material hibrid de tranziție metal-nanotub de carbon dopat cu azot printr-o depunere chimică în stare de vapori (CVD), în prezența unui catalizator metallic. Acest material poate fi utilizat pentru stocare de hidrogen, ca material catalizator, ca dispozitiv de emisie de câmp electric și ca material electrod. O metodă și un dispozitiv pentru depunerea prin piroliză a nanotuburilor de carbon sau a nanotuburilor de carbon dopate cu azot este descrisă de patentul [FR0207785A-2002-06-24] într-o cameră de reacție, dintr-un lichid care conține cel puțin un precursor lichid de hidrocarbură de carbon sau cel puțin un precursor compus lichid de carbon și azot format din atomi de carbon, atomi de azot și opțional atomi de hidrogen și / sau atomi ai altor elemente chimice, cum ar fi oxigenul și, opțional, cel puțin un precursor compus metalic al unui metal catalizator, în care lichidul menționat este format sub presiune în particule lichide fin divizate, cum ar fi picături printr-un sistem de injecție specific, de preferință un sistem de injecție periodic, și particulele fin divizate, cum ar fi picăturile, formate în acest mod, sunt transportate de un flux de gaz purtător și introduse în camera de reacție, unde au loc depunerea și creșterea nanotuburilor de carbon sau a nanotuburilor de carbon dopate cu azot.

Brevetul [115621 B1-2000] se referă la un procedeu de producere a unor pulberi ultrafine de nitrura de carbon cristalină, cu laserul a unui amestec gazos format din acetilena/protoxid de azot și amoniac, senzitivat alternativ cu hexaflorura de sulf sau amestec de hexafluorura de sulf și etilena. Brevetul [113231 B1-1998] descrie un procedeu de preparare a straturilor subțiri de nitrura de carbon de tip CN_x , cu laserul.

PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENȚIA O REZOLVA

Scopul acestei invenții constă în obținerea prin piroliza laser a unei pulberi sub formă de nanoparticule de carbon dopate cu azot, cu grad de dopare controlat.

Procedeu de obținere al nanoparticulelor de carbon dopate cu azot, cu grad de dopare controlat constă în interacția dintre radiația fasciculului laser (laser cu CO_2 , acordabil în frecvență, respectiv pe linia $10,73 \mu m$, corespunzătoare maximului de absorbție al amoniacului) și un flux de gaze reactive (acetilena, amoniac, 1,3 diaminopropan și 1,2 diaminoetan), în camera de reacție (la presiuni cuprinse între 700 și 1000 mbar).

Metodele de obținere a nanostructurilor de carbon dopate cu azot prin alte metode prezintă următoarele dezavantaje: implică mai multe etape, necesitând timp mare de obținere, pe de altă parte pe parcursul acestor procedee se pot produce contaminări iar cantitatea de produși obținuți prin aplicarea acestei metode este limitată.



Problema tehnica pe care o rezolva este ca prin utilizarea pirolizei laser sa fie eliminate toate neajunsurile prezentate mai sus prin:

a) obtinerea de nanoparticule de carbon dopate cu azot avand loc intr-o singura etapa, b) produsele rezultate sunt de o inalta puritate si fara limitari cantitative, nefiind raportata pana in prezent in literatura de specialitate, atat pe plan national cat si international.

Se raporteaza in cadrul acestui brevet pentru prima data utilizarea unui laser cu CO₂, acordabil in frecventa, la lungimea de unda de 10,73 μm, corespunzatoare maximului de absorbtie al amoniacului.

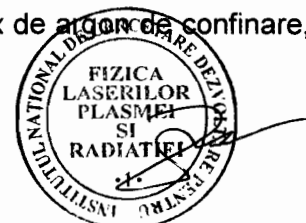
Prezenta inventie ofera posibilitatea de scalare a sistemului la dimensiuni industriale pentru obtinerea nanoparticulelor cu dispersie mica a diametrelor particulelor, cu productivitate mare.

EXPUNEREA INVENTIEI

Principiul metodei de piroliza laser, in faza gazoasa/vapori. Este o metoda bazata pe rezonanta dintre radiatia laser si cel putin unul dintre componentii mediului gazos reactiv – cazul rezonant- si cazurile nerezonante in care absorbtia neglijabila a radiatiei de catre precursori necesita adaugarea unui senzitivant (un agent de transfer de energie gazos) care poate, fie sa reactioneze, fie sa interfere si sa altereze astfel calea de reactie dorita.

Piroliza laser in faza gazoasa se produce deci intr-un volum mic, definit de intersectia dintre fascicolul laser si fluxul de gaze.

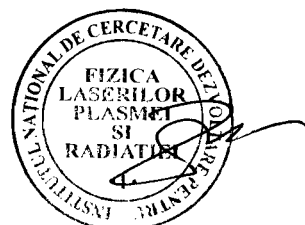
Descrierea procesului. Etapele procedurii de obtinere a nanoparticulelor de C dopat cu N sunt prezentate in figura 1. Procesul de sinteza se bazeaza pe interactia dintre radiatia fascicolul laser si un flux de gaze reactive, cu o configuratie „in cruce”, localizata intr-un reactor in flux, unde fascicolul unui laser cu CO₂, acordabil in frecventa, respectiv pe linia 10,73 μm, corespunzatoare maximului de absorbtie al amoniacului, focalizat cu sisteme optice, intersecteaza ortogonal fluxul de gaze reactive, asa cum se vede in figura 2. Aceasta interactie se materializeaza printr-o flacara stralucitoare, fumeganda. Prin aceasta metoda se pot sintetiza nanoparticule de carbon dopate cu azot, cu grad de dopare controlat folosind un amestec reactiv ce contine acetilena ca sursa de carbon, 1,3 diaminopropan (DAP) sau 1,2 diaminoetan (EDA) (atat ca sursa de carbon, dar si ca sursa de azot), precum si amoniacul (ca sursa de azot). Mai mult, amoniacul utilizat actioneaza si ca agent de transfer al energiei laser. Confinarea precursorilor in directia axei de curgere si a particulelor proaspat nucleate este realizata prin intermediul unui flux coaxial de argon. Amestecurile de gaze / vapori reactivi sunt injectate in zona de reactie prin duza centrala, care transporta vaporii de DAP/EDA antrenati de C₂H₂/ NH₃ (ce joaca si rolul de gaz purtator). Fluxurile reactive, introduse in camera de reactie prin duza centrala sunt inconjurate de un flux de argon de confinare, timp



in care presiunea este mentinuta constanta, ea putand varia de la experiment la experiment intre 700-1000 mbar. Cele două ferestre ZnSe ale camerei de reactie sunt "spălate" fiecare cu argon, pentru protectia lor. Densitatea de putere laser, in general cuprinsa intre ~ 4000 si 7000 W/cm² (la un diametru de fascicol de 4 mm), este controlata suplimentar prin focalizarea fascicolului laser cu ajutorul unei lentile de focalizare din ZnSe. Datorită absorbției fotonilor laserului in infrarosu de către moleculele de NH₃ si interactiei (ciocnirilor) cu moleculele din amestecul gazos, prin transfer energetic, urmată de descompunerea precursorilor, in zona de reactive, apare aceasta flacara fumeganda, din care rezultă nanoparticulele de carbon dopate cu azot, apoi colectate în aval folosind un filtru poros. Particulele nucleate sunt antrenate de catre gaz si colectate intr-un rezervor detasabil la iesirea din celula de reactie. Obținerea nanopulberilor de carbon dopate cu N in diferite procente (1-6%) –tabelul 2- este puternic dependenta de o serie de parametri: temperatura din zona de reacție, ce fi controlata prin puterea fasciculului laser incident, fluxurile de amoniac precum și presiunea din camera de reactie in care se realizeaza sinteza , asa cum este descris in tabelul 1. Debitul de gaz sunt controlate masic pentru a se evita erorile cauzate de variatia volumului cu temperatura. Pulberea sintetizata, impreuna cu gazele rezultate in urma procesului de piroliza, paraseste zona de reactie fiind antrenata in fluxul de gaz creat de diferenta de presiune datorata unei pompe de vid preliminar tip Pfeiffer 20 m³/h rezistenta la medii corozive. Pulberea sintetizata este retinuta in trapa de Pyrex cu ajutorul unui filtru ceramic iar gazele, trecand prin acest filtru, sunt ulterior retinute prin solidificare intr-o trapa cu azot lichid. Dimensiunea medie este de ~ 22 nm, prezentând o formă rotundă, strâns legată / conectată împreună, caracteristica pentru formarea lor în fază gaz / vapori si o structura turbostratică cu grafene interioare curbate, având o distanță interplanară de 3,7 Å și chiar 4 Å, mai mare de 3,35 Å specifica impachetarii cristaline grafitice este Aceste caracteristici permit prepararea nanoparticulelor de carbon dopate cu azot cu dispersie mica a diametrelor particulelor (figura 3a, b si c). Diagramele de raze X (XRD) ale unora dintre probele de carbon dopate cu azot sintetizate cu laserul, ce releva prezenta unor picuri largi sunt prezentate in figura 4. Picul principal (002) este deplasat catre valori mai mici de 2θ datorită extinderii distanței între planele grafenice 3.55 Å în comparație cu cele cristaline grafitice, 3.35 Å datorită încorporării multor defecte (inclusiv atomi de N, cicluri de 5 sau 7 atomi și / sau grupări alifatic). De asemenea, dimensiunea medie de cristalit L_c este foarte mică (sub 2,0 nm), specifica nanoparticulelor pe bază de C-sintetizate prin piroliza laser.

1,3 diaminopropan (DAP) -NH₂(CH₂)₃NH₂

1,2 diaminoetan (EDA)- NH₂CH₂CH₂NH₂



Proba	NH ₃ (sccm)	C ₂ H ₂ (sccm)	Raport NH ₃ / C ₂ H ₂	Presiunea (mbar)	P _{Laser} (W)
1	40	40	1	1000	356
2	50	30	5/3	1000	350
3	30	50	3/5	1000	350
4	20	60	1/3	1000	350
5	35	45	7/9	1000	340
6	30 (EDA)	50 (EDA)	3/5	1000	350
7	40 (EDA)	40 (EDA)	1	1000	350
8	40 (DAP)	40 (DAP)	1	1000	347
9	40 (DAP)	40 (DAP)	1	700	350
10	40 (DAP)	50 (DAP)	4/5	850	350
11	40 (DAP)	40 (DAP)	1	750	330

Tabelul 1 Evaluarea EDS a compozitiei elementale indica prezenta N in proportie de pana la 6 at.%. Atat DAP cat mai ales EDA duc la o crestere aditionata cu N a nanopulberilor carbonice sintetizate.

Proba	C [at. %]	N [at. %]	O [at. %]
7	84.7	6.0	9.2
8	84.9	4.0	11.2
9	68.3	5.8	25.9
10	83.5	3.0	13.5
11	85.0	1.7	13.3

Tabelul 2: Spectroscopia fotoelectronă cu raze X (XPS) care poate identifica elementele care exista in aceste nanopulberi



REZENTAREA AVANTAJELOR INVENTIEI IN RAPORT CU STADIUL TEHNICII

In raport cu stadiul actual al altor tehnici de obtinere a nanopulberilor de carbon dopate cu azot, raportate pana in prezent in literatura de specialitate, inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- Obținerea nanopulberilor de carbon dopat cu azot, având gradul de dopare cuprins între 1-6% se realizează într-o singură etapă (treaptă)
- Utilizarea amoniacului ca senzitivant (folosind laserul cu CO₂ cu funcționare în undă continuă, la frecvența de 10,73 μm).
- Obținerea nanopulberilor de carbon dopate cu azot cu grad de dopare controlabil, prin utilizarea unui amestec format din vapori de DAP/EDA antrenati de C₂H₂/ NH₃
- Reacția are loc în flux continuu de gaz/vapori obținându-se pulberi cu un grad ridicat de uniformitate dimensională, metoda sintezei prin piroliza laser devenind una din putinele soluții tehnice de sinteză
- Reproducibilitatea este asigurată prin controlul tuturor parametrilor fizici sau chimici care sunt implicați în procesul de piroliza laser.
- Se pot obține nanopulberi de carbon dopate cu azot, cu diferite morfologii, funcție de gradul de dopaj, prin folosirea unui injector cu 2 duze concentrice care permite realizarea de geometrii variabile de patrundere a gazelor în încălț
- controlul nanoparticulelor se face ușor prin parametrii externi (putere laser, debite de gaz, presiunea din camera din reacție) obținându-se o distribuție îngustă de dimensiuni ale particulelor și este o metodă de obținere continuă de nanomaterial (astfel procesul este pretabil aplicațiilor industriale)

PREZENTAREA FIGURILOR DIN DESENE

Fig. 1: Etapele procedurii de obținere a nanoparticulelor de C dopat cu N. Desen sugestiv pentru a facilita înțelegerea prezentei invenții.

Fig. 2: Schema sistemului de alimentare, manipulare și control a gazelor reactive utilizate în procesul de piroliza indusă cu laserul

Fig. 3: Imagini TEM (a și b) și distribuția de diametre a nanopulberilor de carbon dopate cu azot (c)

Fig. 4: Analizele de difracție de raze X (XRD)



PREZENTAREA IN DETALIU A UNUI MOD DE REALIZARE CU REFERIRE LA DESENE

Prezenta inventie reprezinta o continuare a investigatiilor realizate de inventatori in domeniul nanomaterialelor :

- Instalatie de sinteza de nanoparticule prin piroliza laser din precursori solizi /a **2013 00984**

-Metoda de sinteza de np/nanostructuri de TiO₂ prin piroliza cu laser de CO₂/a **2015 00534**

- Metoda de sinteza de nanotuburi si/sau np/nanostructuri in flux direct prin piroliza laser/a **2015 00205**

-Procedeu de preparare a straturilor subtiri de nitrura de carbon de tip CN_x, cu laserul/**113231 B1 1998**

-Procedeu de producere a unor pulberi ultrafine, de nitrura de carbon cristalina, cu laserul/**115621 B1-2000**

-Instalatie de sinteza de nanoparticule prin piroliza laser/**RO1266602014 30.12.2014**

Figura 2 reprezinta schema bloc a instalatiei utilizate pentru obtinerea de nanopulberi de carbon dopate cu azot, cu grad de dopare controlat, in flux direct, care cuprinde alimentarea, manipularea si controlul gazelor reactive utilizate in procesul de piroliza indusa cu laserul. Sursa de fascicul este un laser industrial, Diamond E-400 OEM, puterea maxima 400 W, lungimea de unda $\lambda=10,2-10,8 \mu\text{m}$. Acesta asigura o densitate de putere destul de mare, suficienta pentru obtinerea temperaturilor necesare procesarii (~ 4000 si 7000 W/cm²).

MODUL IN CARE SE POATE APLICA INDUSTRIAL

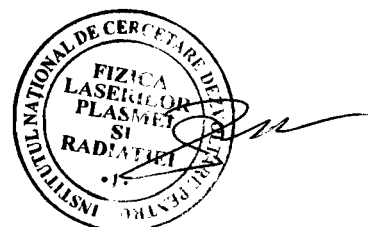
Avand in vedere stadiul tehnicii, aplicatia industriala este obiectivul principal urmarit deoarece acest procedeu va fi aplicat in procese de cataliza pentru reactia de reducere a oxigenului (ORR) fără platină în pile de combustibil echipate cu membrane schimbatoare de protoni (PEM-FC) dar si ca material de anod pentru baterii litiu-sulf.

Acesta ofera avantaje privind calitatea procesului de obtinere a nanoparticulelor de carbon dopate cu azot, cu grad de dopare controlabil. Cerintele care sunt satisfacute sunt urmatoarele:

- a) Asigura o productie in flux direct a nanoparticulelor de carbon dopate cu azot, intr-o singura etapa
- b) Metoda are un potential de scalare foarte bun si permite obtinerea nanomaterialelor cu proprietatile vizate, datorita versatilitatii (in cazul cand cerintele de obtinere a acestor nanomateriale cresc de la ordinul gramelor/ora la sute de grame/ora). Acest lucru se poate realiza prin controlul puterii laser, a fluxurilor de reactanti, a geometriei de iradiere sau a dublarii camerei de colectare.



- c) Aplicarea industrială se face urmărind capitolul „Prezentarea în detaliu a unui mod de realizare cu referire la desene”.
- d) Cunoștințele necesare aplicării industriale, datorită prezentării în detaliu a metodei de sinteză in situ, sunt cunoștințe interdisciplinare generale și datorită utilizării de drepturi intelectuale deja realizate.
- e) Aplicațiile industriale trebuie să țină cont de reglementările naționale, iar în lipsa acestora de reglementările internaționale privind producerea și manipularea materialelor nanometrice.



REFERINTE

- [1] H. Lund, Renewable energy strategies for sustainable development, Energy 32 (2007) 912-919.
- [2] L. Barreto, A. Makihira, K. Riahi, The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario, Int. J. Hydrog. Energy 28 (2003) 267-284.
- [3] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction, Science 323 (2009) 760-764.
- [4] F.T. Wagner, B. Lakshmanan, M.F. Mathias, Electrochemistry and the future of the automobile, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 2204-2219.
- [5] W. Yu, M.D. Porosoff, J.G. Chen, Review of Pt-based bimetallic catalysis: from model surfaces to supported catalysts, Chem. Rev. 112 (2012) 5780-5817.
- [6] M.E. Scofield, H. Liu, S.S. Wong, A concise guide to sustainable PEMFCs: recent advances in improving both oxygen reduction catalysts and proton exchange membranes, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 5836-5860.
- [7] N.M. Julkapli, S. Bagheri, Graphene supported heterogeneous catalysts: an overview, Int. J. Hydrog. Energy 40 (2015) 948-979.
- [8] C. Wang, S. Wang, L. Peng, J. Zhang, Z. Shao, J. Huang, C. Sun, M. Ouyang, X. He, Recent progress on the key materials and components for proton exchange membrane fuel cells in vehicle applications, Energies 9 (2016) 603-642.
- [9] A.M.I. Trefilov, A. Tiliakos, E.C. Serban, C. Ceaus, S.M. Iordache, S. Voinea, A. Balan, Carbon xerogel as gas diffusion layer in PEM fuel cells, Int. J. Hydrog. Energy 42 (2017) 10448-10454.
- [11] S.Y. Lin, M.H. Chang, Effect of microporous layer composed of carbon nanotube and acetylene black on polymer electrolyte membrane fuel cell performance, Int. J. Hydrog. Energy 40 (2015) 7879-7885.
- [12] S. Park, J.W. Lee, B.N. Popov, Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance, J. Power Sources 163 (2006) 357-363.
- [13] R. Taylor, G.J. Langley, H.W. Kroto, D.R. Walton, Formation of C₆₀ by pyrolysis of naphthalene, Nature 366 (1993) 728-731.
- [14] J. Osterodt, A. Zett, F. Vögtle, Fullerenes by pyrolysis of hydrocarbons and synthesis of isomeric methanofullerenes. Tetrahedron 52 (1996) 4949-4962.
- [15] L. Frusteri, C. Cannilla, K. Barbera, S. Perathoner, G. Centi, F. Frusteri, Carbon growth evidences as a result of benzene pyrolysis, Carbon 50 (2013) 296-307.



- [16] J.S. Haggerty, W.R. Cannon, Sinterable powders from laser-driven reactions, in: J.I. Steinfeld (Ed.) Laser Induced Chemical Processes, Springer, Boston, 1981, pp. 165-241.
- [17] A. Galvez, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, C. Clinard, J.N. Rouzaud, Carbon nanoparticles from laser pyrolysis. Carbon 40 (2002) 2775-2789.
- [18] I. Morjan, I. Voicu, F. Dumitrache, I. Sandu, I. Soare, R. Alexandrescu, E. Vasile, I. Pasuk, R.M.D. Brydson, H. Daniels, B. Rand, Carbon nanopowders from the continuous-wave CO₂ laser-induced pyrolysis of ethylene, Carbon 41 (2003) 2913-2921.
- [19] I. Morjan, I. Voicu, R. Alexandrescu, I. Pasuk, I. Sandu, F. Dumitrache, I. Soare, T.C. Fleaca, M. Ploscaru, V. Ciupina, H. Daniels, A. Westwood, B. Rand, Gas composition in laser pyrolysis of hydrocarbon-based mixtures: Influence on soot morphology, Carbon 42 (2004) 1269-1273.
- [20] A. Tiliakos, C. Ceaus, S.M. Iordache, E. Vasile, I. Stamatina, Morphic transitions of nanocarbons via laser pyrolysis of polyimide films, J. Anal. Appl. Pyrol. 121 (2016) 275-286.
- [21] X. Jiao, C. Lin, N.P. Young, C. Batchelor-McAuley, R.G. Compton, Hydrogen oxidation reaction on platinum nanoparticles: understanding the kinetics of electrocatalytic reactions via "nano-impacts", J. Phys. Chem. C 120 (2016) 13148-13158.
- [22] I. Bar-On, R. Kirchain, R. Roth, Technical cost analysis for PEM fuel cells, J. Power Sources 109 (2002) 71-75.
- [23] H. Tsuchiya, O. Kobayashi, Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve, Int. J. Hydrog. Energy 29 (2004) 985-990.
- [24] J.P. Paraknowitsh, A. Thomas, Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatoms doped carbons with boron, sulphur, phosphorous for energy applications, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 2839-2855.
- [25] D.W. Wang, D. Su, Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction, Energy Environ. Sci. 7 (2014) 576-591.
- [26] Y. Shao, J. Sui, G. Yin, Y. Gao, Nitrogen-doped carbon structures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell, Appl. Catal. B Environ. 79 (2008) 89-99.
- [27] L. Qu, Y. Liu, J.B. Baek, L. Dai, Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells, ACS Nano 4 (2010) 1321-1326.



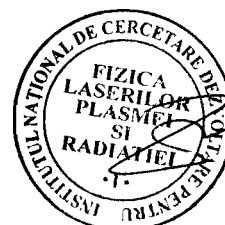
- [28] A. Zahoor, M. Christy, Y.J. Hwang, Y.R. Lim, Improved electrocatalytic activity of carbon materials by nitrogen, Appl. Catal. B Environ. 147 (2014) 633–641.
- [29] J. Shui, M. Wang, F. Du, L. Dai, N-doped carbon nanomaterials are durable catalysts for oxygen reduction reaction in acidic fuel cells, Sci. Adv. 1 (2015) e1400129.
- [30] G. Ren, X. Lu, Y. Li, Y. Zhu, L. Dai, L. Jiang, Porous core–shell Fe₃C embedded N-doped carbon nanofibers as an effective electrocatalysts for oxygen reduction reaction, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 4118-4125.
- [31] E.Dutu, F.Dumitrache, C.T.Fleaca, I.Morjan, L.Gavrila-Florescu, I.P.Morjan I.Sandu, M.Scarisoreanu, C.Luculescu, A.-M.Niculescu, E.Vasile, Metallic tin-based nanoparticles synthesis by laser pyrolysis: Parametric studies focused on the decreasing of the crystallite size, Applied Surface Science 336 (2015) 290-296



REVENICARILE

Procedeul de obtinere a nanoparticulelor de carbon dopate cu azot cu grad de dopare controlat, prin piroliza laser in flux direct, caracterizat caracterizat prin urmatoarele:

- a) Asigura in flux continuu obtinerea de nanoparticule de carbon dopate cu azot cu grad de dopare controlat,
- b) Dopajul cu azot a nanoparticulelor de carbon se realizeaza intr-o singura etapa, prin sinteza prin piroliza laser, utilizand un laser cu CO₂, acordabil in frecventa, respectiv pe linia 10,73 μm, corespunzatoare maximului de absorbtie al amoniacului;
- c) Asigura controlul productivitatii nanopulberilor și al procentului de azot în pulberile carbonice, prin corelarea cu temperatura din zona de reacție, controlată extern de puterea laserului incident, de fluxurile de amoniac și etilenă și de presiunea din camera de reacție. Parametrii de sinteza pentru care se obtin aceste nanoparticule sunt: presiunea in camera de reactie 700-1000 mbar, puterea laserului dupa absorbtie 350 W.



DESENELE EXPLICATIVE

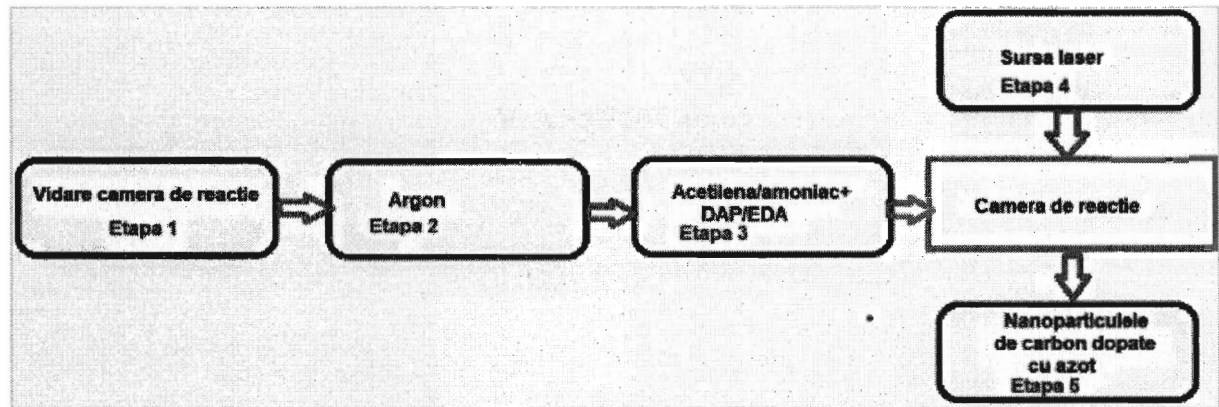


Fig. 1: Etapele procedurii de obtinere a nanoparticulelor de C dopat cu N. Desen sugestiv pentru a facilita intelegerea prezentei inventii.



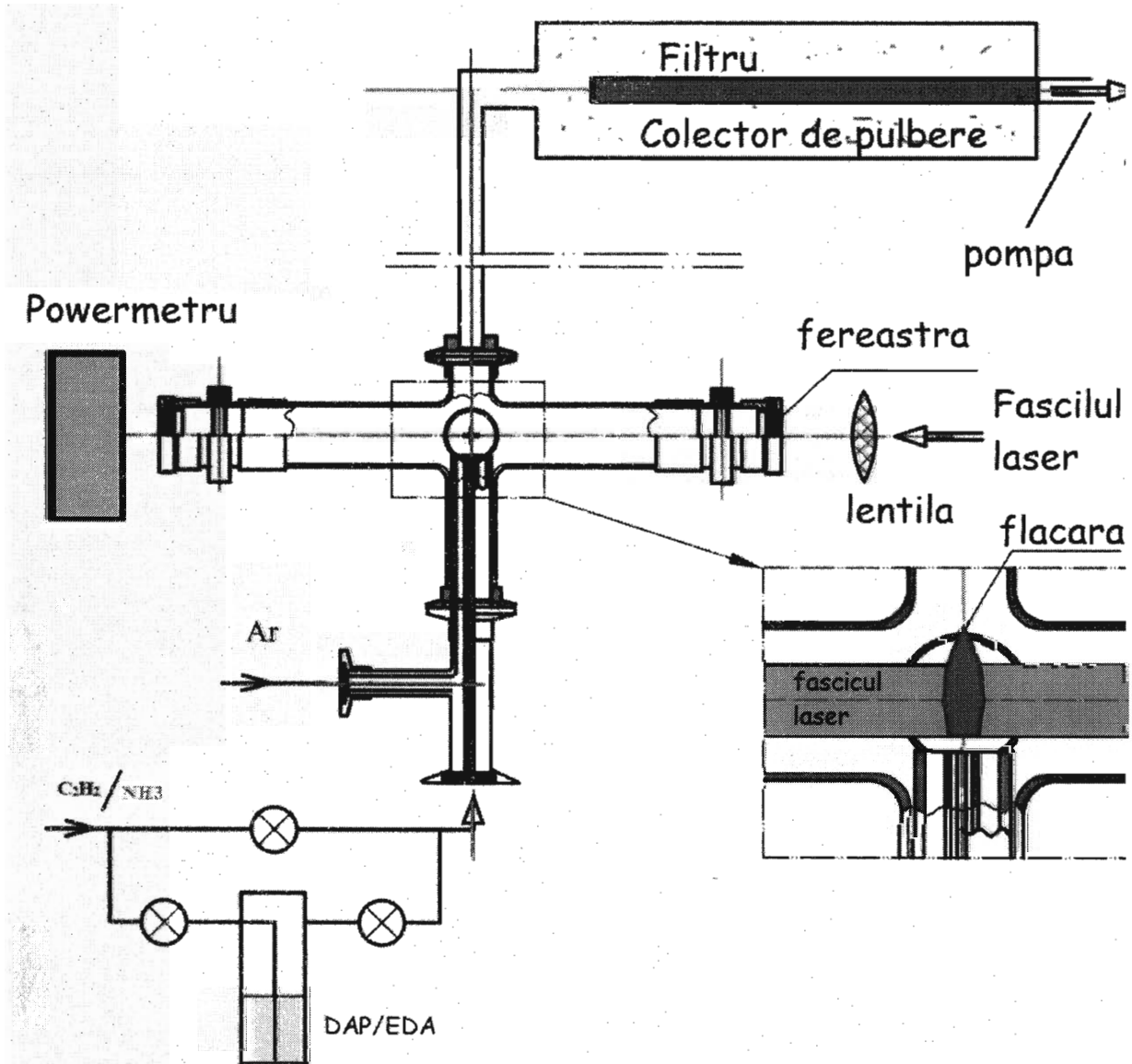
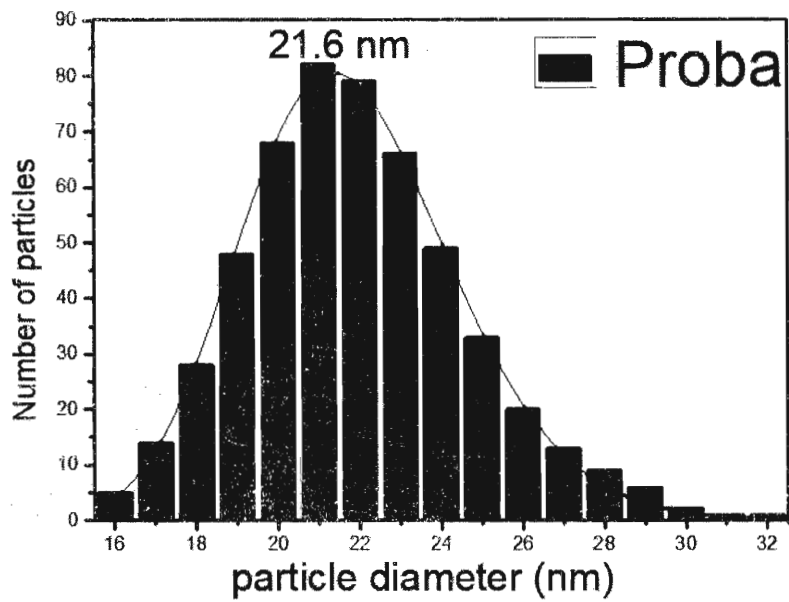
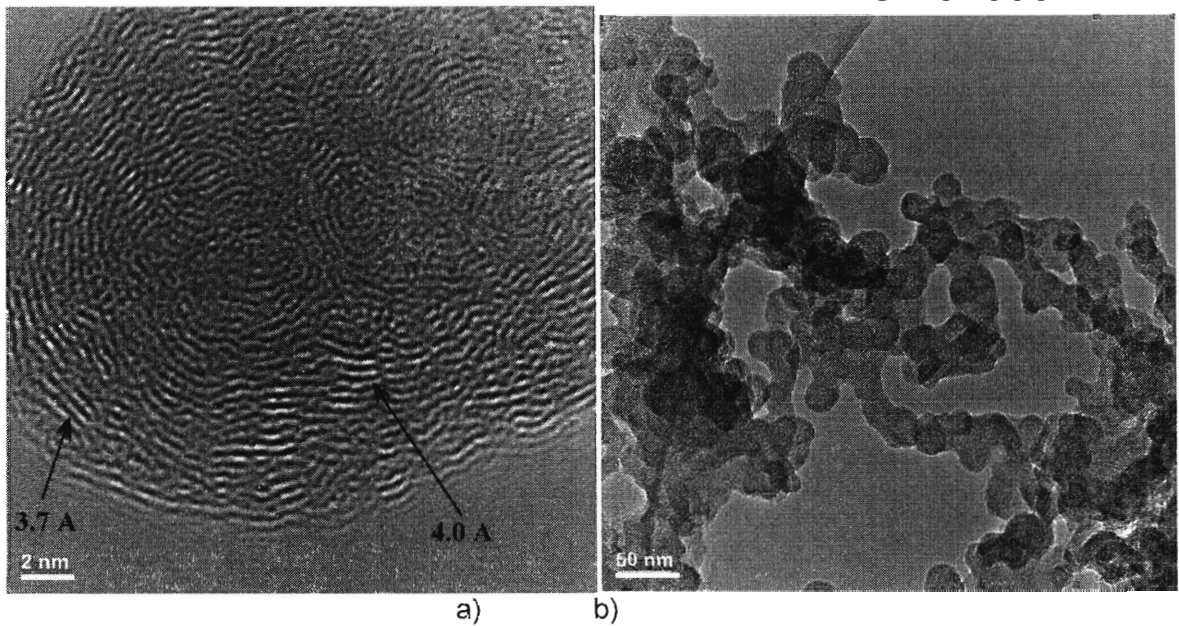


Fig. 2 Schema sistemului de alimentare, manipulare si control a gazelor reactive utilizate in procesul de piroliza indusa cu laserul





c)

Fig. 3 **Imaginile TEM** arata nanoparticule aglomerate si sferoidale – avand dimensiuni între 20 și 40 nm (a si b). **Distributia de diametre** a nanoparticulelor la o proba (c).



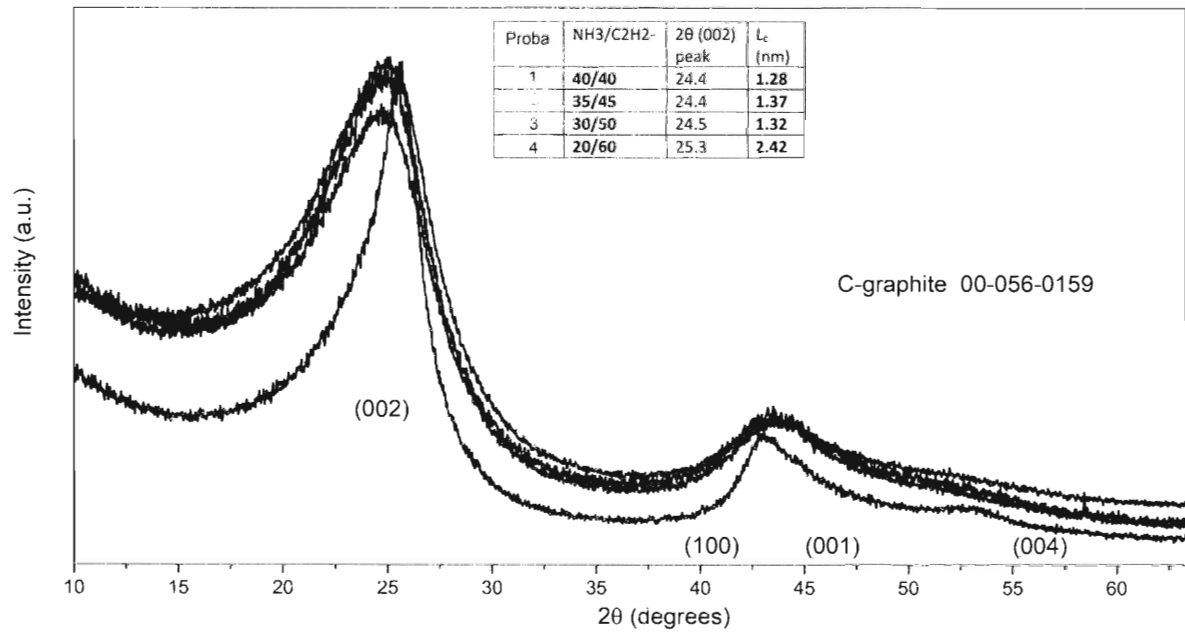


Figura 4. Diagramele de raze X (XRD) ale unora dintre probele de carbon dopate cu azot sintetizate cu laserul

