

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2023 00429

(22) Data de depozit: 04/08/2023

(41) Data publicării cererii:  
29/12/2023 BOPI nr. 12/2023

(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.5, BL.K,  
AP.5, SC.A, ET.2, BĂILE GOVORA, VL, RO;  
• RĂCEANU MIRCEA, STR.SUB COASTĂ,  
NR.4, BĂILE OLĂNEȘTI, VL, RO;  
• CARCADEA ELENA, CALEA LUI TRAIAN  
NR.60, BL.S31, SC.A, ET.4, AP.13,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) CATALIZATOR TERNAR DE TIP MATERIALE GRAFENICE  
FUNCȚIONALIZATE CU PLATINĂ-COBALT-CERIU  
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un catalizator ternar pe bază de materiale grafenice funcționalizate cu platină, cobalt și ceriu utilizat la construcția pilelor de combustibil cu membrană schimbătoare de protoni și la un procedeu de obținere a acestuia în câmp de microunde. Catalizatorul ternar conform invenției este constituit din următoarele elemente exprimate în procente în greutate: 10...25% platină, 3...6% cobalt și 1...3% ceriu, prezentând o suprafață specifică cuprinsă între 70...200 m<sup>2</sup>/g și o structură mezoporoasă ordonată cu porozitate ridicată, catalizatorul putând fi utilizat ca și catod în pilele de combustie tip PEM. Procedeu de obținere conform invenției utilizează oxidul de grafenă comercial și are următoarele etape de realizare:

a) o cantitate de 250 mg din oxidul de grafenă (GO) a fost ultrasonată pentru 10 min. în 100 ml de apă distilată până la obținerea unei suspensii,

b) peste această suspensie s-a adăugat 30 ml de acid hexacloroplatinic H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0,02 M, 5 ml de clorură de cobalt CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0,1 M și 4 ml azotat de ceriu Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 0,2 M, iar amestecul a fost ultrasonat timp de 15 min,

c) peste amestecul ultrasonat s-au introdus 50 ml de agent reducător, respectiv soluție de borohidruură de sodiu NaBH<sub>4</sub> 98%, apoi amestecul de reacție a fost ultrasonat din nou timp de 10 min. și

d) suspensia obținută a fost turnată în cilindrii reactorului cu microunde (MARS 6 One, CEM), iar reacția a fost condusă timp de 15...30 min. la o temperatură de 50°C, cu puterea microundelor de 800 W, obținându-se un solid negru,

e) solidul negru a fost răcit, apoi separat prin ultracentrifugare, spălat alternativ cu apă distilată și etanol, iar în final a fost uscat prin liofilizare.

Revendicări: 2  
Figuri: 9

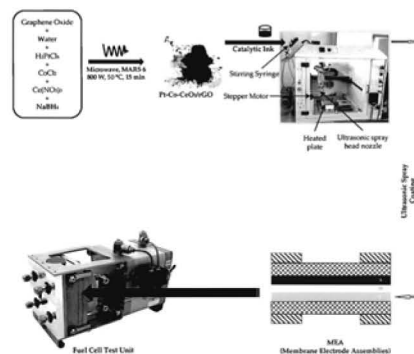


Fig. 1

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



OFICIUL ROMÂN DE BREVET PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Centru de Brevet de Invenție
Nr. a 2023 00429
Data depozit ..... 04-08-2023

## Documentație tehnică

### Catalizator ternar de tip materiale grafenice funcționalizate cu platina-cobalt-oxid de ceriu și procedeu de obținere a acestora

#### Descrierea invenției

Invenția se referă la obținerea de catalizatori ternari pe bază de materiale grafenice funcționalizate cu platină, cobalt și ceriu și la procedeul de preparare a acestora în câmp de microunde. Procedeul, conform invenției, utilizează sinteza într-o singură etapă de reacție, având la bază reacția dintre oxidul de grafenă, un amestec de săruri și un agent reductor.

Pilele de combustibil cu membrană schimbatoare de protoni (PEMFCs) sunt dispozitive electrochimice promițătoare, care convertesc energia chimică a combustibilului direct în energie electrică cu eficiență ridicată, fiind folosite pentru o varietate de tehnologii din domeniul energiei. Cu toate acestea, au o pătrundere limitată pe piață din cauza costului lor ridicat, care derivă în special din necesitatea de a îmbunătăți durabilitatea, performanța și materialele folosite pentru confecționarea ansamblului membrană-electrod.

Efortul global de introducere pe piață a pilelor de combustibil PEMFC pentru energie curată și regenerabilă crește cererea pentru ansambluri membrană electrod (MEA) de înaltă performanță, robuste și accesibile. La momentul actual nu există încă o metodă standard pentru producția pe scară largă a MEA ori metodele utilizate sunt în general nesatisfăcătoare din punct de vedere a calității și performanței. Un număr mare de date publicate despre materialele catalitice nou dezvoltate, pretind că îmbunătățesc stadiul tehnicii, dar adesea nu sunt pe deplin comparabile din cauza diferitelor condiții de proces pentru studiile experimentale [1].

Ansamblul membrană electrod (MEA) este componenta de bază a unei pile de combustibil, asigurând producerea reacțiilor electrochimice. Membrana schimbătoare de protoni (PEM) este intercalată între cei doi electrozi. PEM este o barieră izolatoare electrică permeabilă pentru protoni, ce permite transportul protonilor de la anod la catod prin membrană. Pe partea anodică a MEA este alimentat combustibilul (hidrogen), care difuzează prin membrana PEM. Pe partea catodică este alimentat oxidantul (oxigen sau aer). Membrana PEM permite trecerea protonilor, menținând gazele separate, iar catalizatorii de pe fiecare parte permit desfășurarea reacțiilor. Platina depusă pe suport carbonic este catalizatorul cel mai utilizat.

Au fost înregistrate eforturi considerabile pentru dezvoltarea de catalizatori tip nanoparticule de platină depuse pe suport carbonic (Pt/C), mai ales în ceea ce privește



îmbunătățirea activității și durabilității Pt/C. Aceste cercetări au vizat în special procesul de sinteză, ca metodă eficientă pentru scăderea consumului de Pt și, în consecință, a costului.

Scăderea performanțelor electrice și electrochimice se datorează în principal durabilității limitate a electrocatalizatorului de platină, în special pe partea catodului, unde există condiții oxidative extrem de dure. De asemenea, cinetica lentă care apare pe suprafața catalizatorului catodic duce la pierderea mare de suprapotențial între 0.75 și 1.0 V (vs. RHE). Astfel, dezvoltarea unui catalizator activ, dar și stabil de reacție de reducere a oxigenului (ORR) pentru a reduce/înlocui catalizatorii pe bază de platină este considerată încă, o provocare majoră în cercetarile dedicate PEMFC.

Materialele grafenice sunt nanomaterialele 2D de actualitate, recunoscute în special pentru suprafața specifică mare, dar și pentru stabilitatea lor chimică sau conductivitatea deosebită, putând fi utilizate în fabricarea electrozilor. Materialele grafenice derivate, ca oxidul de grafenă (GO) și oxidul de grafenă redus (rGO) sunt considerate nanomateriale valoroase, datorită proprietăților fizico-chimice asemănătoare cu ale materialului bidimensional de bază. GO este derivatul grafenei care include unul sau câteva straturi de atomi de carbon, de care sunt legate grupări de oxigen.

Printre catalizatorii bimetalici care au demonstrat deja activitate ridicată pentru PEMFC, catalizatorul bimetalic platină-cobalt (Pt-Co) a prezentat o stabilitate mai bună decât Pt/C în mediu acid, deoarece desprinderea și migrarea metalului de pe suport au fost considerate factori ce intervin în mecanismul de degradare pentru electrocatalizatorii pe bază de Pt [2]. S-a aratat că banda  $d$  a catalizatorului de Pt poate fi ancorată de site-urile  $\pi$  ale grupărilor carbonil. Catalizatorul Pt-Co/rGO poate conduce la performanțe semnificativ mai mari decât catalizatorul comercial de Pt/C. Testele de durabilitate accelerată (ADT) au indicat nivele de performanță superioară față de Pt/C. După ADT, pierderea de activitate pentru Pt/C a fost relativ mare. Conform rezultatelor, durabilitatea ridicată a Pt-Co/rGO a fost atribuită protecției spațiale a nanoparticulelor Pt-Co, iar defectele de la suprafață au permis accesul mai facil al reactanților. În plus, grupările cu oxigen au oferit un efect de ancorare pentru nanoparticulele de catalizator [3]. Astfel, electrocatalizatorul Pt-Co/rGO a prezentat o durabilitate considerabilă, indicând potențialul de a fi utilizat în PEMFC.

Asadar, pe de o parte, *electrocatalizatorii Pt-Co nanostructurați* sunt deosebit de importanți datorită stabilității chimice și a durabilității ridicate în PEMFC. Pe de altă parte, *nanoparticulele de ceriu* au demonstrat o activitate electrochimică îmbunătățită de reducere a oxigenului în reacția ORR, printr-un proces  $4e^-$  similar cu Pt/C comercial [4].

Funcționalizarea chimică a materialelor grafenice cu diferite nanoparticule metalice a atras un mare interes științific privind obținerea de noi clase de nanocatalizatori. Diferite metale (în special cele platinice, dar și alte metale tranzitionale) au fost utilizate pentru funcționalizarea GO, iar pentru nanomateriale grafenice obținute au fost raportate activități catalitice deosebite, datorită îmbunătățirii proprietăților electrice și catalitice [5-7].

Recent s-a arătat că nanoparticulele de oxid de ceriu dopate în rețeaua GO furnizează excelente proprietăți redox care se datorează în principal stărilor de valență mixte ale Ce și s-a demonstrat că nanoparticulele de oxid de ceriu posedă proprietatea de a-și putea modifica stările de oxidare a ceriu (IV) și ceriu (III) ce coexistă pe suprafața sa [8].

Efectul combinat al reacției redox electrochimice pentru anod și catod ( $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+}$ ) la potențialul de oxidare la suprafața a catodului Pt și transferul îmbunătățit de sarcină electronică între Pt și oxidul de ceriu, reprezintă factori esențiali în îmbunătățirea activității ORR a Pt [9-11].

Funcționalizarea GO cu nanoparticule de platină, cobalt și ceriu s-a realizat în etape individuale, iar pentru sinteză au fost folosite diferite metode de sinteză, între care enumerăm: sinteza hidrotermală, impregnarea chimică, electrodepunerea, metode coloidale.

Au fost raportate multe procedee de a obține materiale grafenice funcționalizate; unele dintre ele se bazează pe sinteza de jos în sus și de sus în jos. În prima metodă, cum ar fi depunerea chimică în vapori (CVD), precursorii de carbon (gaz metan, alcool etilic, acetilenă etc.) sunt adăugați ca sursă de carbon și grafena este obținută direct. În această tehnică, forma, grosimea și dimensiunea straturilor de grafenă pot fi controlate. Cu toate acestea, această metodă este greu de transpus la scară pentru a produce materiale grafenice funcționalizate în cantități mari și este și costisitoare din cauza echipamentelor folosite. A doua tehnică se împarte în două categorii, cum ar fi reducerea bazată pe tratament chimic sau termic a GO. Reducerea pe bază de substanțe chimice pare a fi o abordare foarte bună pentru a sintetiza materiale grafenice la costuri reduse, dar utilizarea de substanțe chimice toxice schimbă proprietățile electronice. În plus, calitatea materialelor grafenice, în special în ceea ce privește grosimea rămâne încă o sarcină dificilă. Metodele bazate pe tratamente termice îmbunătățesc calitatea grafenelor produse prin îndepărtarea grupărilor funcționale cu oxigen, dar procedeul are nevoie de temperatură ridicată și necesită, de asemenea, timp de reacție îndelungat [12].

*Principalele dezavantaje ale metodelor menționate* le constituie etapele de preparare, ce includ multiple activități de operare, utilizarea de reactivi toxici, precum și echipamente sofisticate, făcând ca metodele să fie neatractive pentru a fi transpuse la producția la scară largă.

Dezavantajul principal este dat și de condițiile de reacție pentru sinteza acestor materiale (în special, timpul de operare și temperatura).

Materialele carbonice sunt bune absorbante de microunde, ceea ce le permite să fie transformate prin încălzirea în câmp de microunde în noi materiale carbonice cu proprietăți adaptate. Această caracteristică le permite să fie utilizate indirect pentru a încălzi matricea în care sunt distribuite sau să acționeze ca un catalizator în diferite reacții heterogene ale receptorilor la temperaturi relativ scăzute și cu timpi de sinterizare scurți [13].

Prezenta invenție ia în considerare sinteza catalizatorilor ternari de tip nanomateriale grafenice funcționalizate în câmp de microunde. Astfel, acest procedeu este simplu, rapid, curat și ușor de implementat. În plus, procesul implică o singură etapă de reacție, e economic, iar reactivii și materialele folosite sunt ușor accesibile. Nanocompozitele de tip Pt-Co-Ce depuse pe suport de oxid de grafenă GO, cu scopul de a fi utilizate ca și catalizatori pentru reacția de reducere a oxigenului (ORR) nu au fost încă raportate.

Conform prezentei invenții, procedeul de obținere a oxidului de grafenă funcționalizat cu nanoparticule de platină-cobalt-ceriu (Pt-Co-Ce/rGO) este simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice de preparare, iar activitățile de operare, exploatare și control sunt ușor de executat pe parcursul întregului proces.

#### Scopul invenției

Conform prezentei invenții, printr-un procedeu simplu au fost preparate materiale grafenice funcționalizate cu nanoparticule de platină-cobalt-ceriu, pornind de la oxid de grafenă (GO), un amestec de săruri anorganice (acid hexacloroplatinic, clorură de cobalt și azotat de ceriu) și un agent reducător (borohidruură de sodiu).

*Elementele de noutate științifică* derivă din reducerea simultană a oxidului de grafenă concomitent cu funcționalizarea materialelor grafenice cu nanoparticule de platină-cobalt-ceriu. În documentarea efectuată până la depunerea cererii de brevet, nu a fost identificat nici un alt brevet referitor la prepararea de materiale nanocompozite de grafene funcționalizate simultan cu nanoparticule de platină-cobalt-ceriu în câmp de microunde.

***Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unui material grafenic funcționalizat cu nanoparticule de platină-cobalt-ceriu, obținut în câmp de microunde.*** Procedeul de sinteză conform prezentei invenții include o metodologie de lucru simplă, desfășurată în condiții blânde de reacție (presiune atmosferică, temperatură 50 C, putere microunde 800 W, timp de reacție 15-30 minute).



Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în aceea că, se dezvoltă un procedeu de sinteză a materialelor grafenice funcționalizate cu platină-cobalt-ceriu. Astfel, pornind de la un material carbonic relativ ieftin (GO), printr-un procedeu special conceput de sinteză chimică în câmp de microunde, se obține rGO funcționalizat cu platină-cobalt-ceriu, iar acest material prezintă proprietăți fizico-chimice, morfologice și structurale, pentru a fi folosit ca și catalizator în pilele de combustibil PEMFC.

#### Descrierea detaliată a invenției

Materialul grafenic funcționalizat cu platină-cobalt-ceriu, conform invenției, constă în aceea că se obține pornind de la oxid de grafenă comercial printr-un procedeu care este descris în continuare. Oxidul de grafenă GO (250 mg) a fost ultrasonat pentru 10 min. în apă distilată (100 ml). S-au adăugat acestei suspensii: acid hexacloroplatinic  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.02M (30 ml), clorură de cobalt  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 M (5 ml) și azotat de ceriu  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 0.02 M (4 ml), apoi amestecul a fost ultrasonat (15 min). S-a introdus agentul reducător - soluția de borohidruură de sodiu  $\text{NaBH}_4$  98% (50 ml), apoi amestecul de reacție a fost ultrasonat din nou timp de 10 minute. Suspensia a fost turnată în cilindrii reactorului cu microunde (MARS 6 One touch, CEM). Reacția a fost condusă la 50 °C, timp de 15-30 minute și putere microunde 800 W. Solidul negru răcit, apoi separat prin ultracentrifugare a fost spălat alternativ cu apă distilată și etanol și final, uscat prin liofilizare. Dintre materialele preparate și analizate s-a selectat o probă, care este indicată ca exemplu conform prezentei invenții. Acest material a fost utilizat pentru confecționare catod pentru pila de combustibil PEMFC.

Materialul Pt-Co-Ce/rGO astfel preparat este perfect dispersabil în apă distilată prin ultrasonare, timp de 15 min la temperatura camerei. Materialul a fost caracterizat prin tehnici spectroscopice și morfologice și apoi testat în PEMFC.

Se prezintă în continuare un exemplu de material tip grafenă funcționalizată cu nanoparticule de Pt-Co-Ce/rGO preparat conform invenției, în legătură cu Fig.1 - Fig.7 ce reprezintă:

-Figura 1 prezintă o schemă privind obținerea materialului grafenă funcționalizată cu platină-cobalt-ceriu, conform prezentei invenții și testarea în PEMFC ,

-Figura 2 prezintă analiza de microscopie electronică de baleiaj (SEM),

-Figura 3 prezintă rezultatele măsurătorilor de spectroscopie cu infraroșu Fourier (FTIR),

-Figura 4 prezintă rezultatele măsurătorilor de spectroscopie de fotoelectroni de raze X,

-Figura 5 prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda Brunauer–Emmett–Teller (BET) și distribuția mărimii porilor prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH),

-Figura 6 prezintă curbele de voltametrie ciclică obținute pentru pila de combustibil PEMFC cu catod fabricat din catalizatorul referință Pt/C și PEMFC cu catod fabricat din grafenă funcționalizată cu platină-cobalt-ceriu

-Figura 7 prezintă curbele de polarizare (curent-tensiune) obținute pentru pila PEMFC test cu catod fabricat din catalizatorul de referință și cu catod fabricat din grafenă funcționalizată cu platină-cobalt-ceriu

Schema de reacție, cu referire la obținerea materialului grafenă funcționalizată cu platină-cobalt-ceriu, conform prezentei invenții și testarea în PEMFC este prezentată în Figura 1.

Morfologia materialului preparat a fost evaluată folosind microscopia electronică SEM. S-a constatat că materialul prezintă o microstructură tipică materialelor grafenice, cu încrețituri aproape transparente, care se suprapun, formând un material compus din foițe mici ondulate, ce formează o porozitate remarcabilă. Aceste caracteristici sunt valoroase în domeniul electrozilor pentru pile tip PEMFC, deoarece oferă o suprafață specifică ridicată și asigură un transport de masă eficient și o bună accesibilitate a reactanților către/de la site-urile catalitice.

Formarea grupărilor funcționale de suprafață a fost evaluată folosind spectroscopia de infraroșu Fourier (FTIR). Spectrele FTIR au fost măsurate cu un spectrometru Bruker între 400 și 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Probele sub formă de pulbere au fost amestecate cu KBr și presate în pelete subțiri pentru măsurători IR. Toate spectrele au fost înregistrate prin acumularea a 32 de scanări la o rezoluție spectrală de 4  $\text{cm}^{-1}$  la temperatura camerei.

Figura 3 prezintă spectrele FTIR ale rGO (materia primă) și ale materialului obținut - grafena funcționalizată cu Pt-Co-Ce. Spectrele FTIR prezintă vibrații scheletice specifice domeniilor aromatice. Prezența grupelor funcționale care conțin oxigen în GO inițial este în concordanță cu vibrația de întindere în jurul regiunii 1560  $\text{cm}^{-1}$  din materialul funcționalizat.

Compoziția chimică a materiei prime GO și a grafenei funcționalizate cu Pt-Co-Ce a fost realizată prin măsurători de spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS). Măsurătorile XPS au fost realizate utilizând spectrometrul de fotoelectroni de raze X, PHI-5000 VersaProbe, PHI-Ulvac/Physical Electronics). Spectrele XPS au fost achiziționate utilizând radiația  $Al\ K_{\alpha}$  monocromatică (1486.7 eV). Analiza elementară calitativă a probelor analizate s-a făcut prin achiziționarea spectrelor largi, iar identificarea diferitelor tipuri de legături chimice care se formează la suprafață s-a realizat prin deconvoluțiile spectrelor de înaltă rezoluție ale elementelor

chimice existente la suprafața probei respective. Spectrele XPS au fost interpretate utilizând software-ul PHI-MultiPak. Concentrațiile atomice ale elementelor chimice au fost determinate din ariile peak-urilor, ținând cont de factorii de sensibilitate ale elementelor analizate, realizându-se astfel analiza elementară cantitativă. Funcționalizarea oxidului de grafenă cu metale a fost confirmată prin măsurătorile XPS. Această tehnică a confirmat prezența Pt-Co-Ce legate chimic de matricea carbonică a grafenei sub formă de catalizator ternar. În Figura 4 este prezentat spectrul general care confirmă prezența Pt-Co-Ce, iar concentrațiile masice (wt.%) ale elementelor chimice pentru proba analizată au fost calculate și sunt: platină 22.68%, cobalt 5.53%, ceriu 2.93%, carbon 50.77%, oxigen 18.09%.

Măsurătorile de suprafață specifică a GO funcționalizată cu Pt-Co-Ce s-au efectuat utilizând echipamentul Autosorb IQ (Quantachrome) prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET). Înainte de măsurătorile BET, probele a fost degazate la 395 K, timp de 4-6 ore. Izotermele de adsorbție și desorbție au fost măsurate la 77 K, iar rezultatele sunt prezentate în Figura 5. Analizele de porozitate, respectiv volumul porilor și raza porilor au fost estimate prin metoda Barret-Joyner-Halenda (BJH) și sunt prezentate în Figura 6 și în Tabelul 1.

Izotermele de adsorbție și desorbție corespund tipului IV (clasificare IUPAC) și indică o structură mezoporoasă cu distribuție uniformă a porilor. Distribuția mărimii porilor a fost obținută din metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH), iar datele obținute au fost comparate cu cele ale probei inițiale de GO. Raza medie a porilor corespunzătoare GO indică un vârf unimodal (1.9677 nm) și este apropiată de raza porilor grafenei funcționalizate (1.9655 nm), în timp ce volumul cumulativ al porilor ( $1.617 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) este mult mai mare decât în cazul grafenei funcționalizate ( $0.276 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), ceea ce sugerează că un număr mare de mezopori a fost blocat în timpul reacției în câmp de microunde. Raza porilor indică o structură ierarhică poroasă în structura produsului obținut.

Materialele grafenice cu structură poroasă ierarhică tridimensională (3D) pot ajuta la protecția spațială a nanoparticulelor catalitice, îmbunătățind astfel durabilitatea catalizatorului prin evitarea fenomenului de desprindere și migrare a nanoparticulelor metalice Pt-Co-Ce, deoarece structura 3D poate forma un strat protector pentru a reduce eroziunea directă a nanoparticulelor pe interfață de către mediul acid. Grupările de oxigen de pe suprafața rGO poros îmbunătățesc dispersia nanoparticulelor Pt-Co-Ce.

Analiza electrochimică *in situ* a ansamblului membrană-electrod dezvoltat cu materialul grafenă funcționalizată cu platină-cobalt-ceriu, preparat conform prezentei invenții, a fost realizată folosind stația de lucru PEMFC compusă din: sarcina electronică DS (Ametek Sorensen SLH 60V/120A 600W), umidificator (ArbinDPHS 10); hardware de testare pentru pile PEMFC și set



de compresie (Fraunhofer ISE, Baltic Fuel Cells GmbH). Debiturile de gaze ( $H_2$  alimentat la anod,  $O_2$  la catod și  $N_2$  ca gaz purtător) au fost controlate prin utilizarea reguletoarelor de debit (Alicat).

Condițiile de testare au fost aplicate pentru două pile de combustibil tip PEMFC: (i) PEMFC ce conține un ansamblul membrană-electrod, care include la catod materialul dezvoltat în acest studiu (notat MEA); (ii) PEMFC ce conține un ansamblul membrană-electrod de referință cu catalizatorul comercial cu aceeași încărcare de platină (notat „MEA<sub>REF</sub>”).

Condiții de lucru: presiune 150 kPa bar, temperatura 60-80°C. Au fost analizate și comparate curbele de voltametrie ciclică (CV) și curbele de polarizare (curent-tensiune), prezentate în Figura 6 și respectiv, Figura 7.

Performanța PEMFC cu catod din oxid de grafenă funcționalizat cu Pt-Co-Ce este superioară PEMFC cu catod comercial din Pt/C, atât în termeni de suprafață activă (estimată din curbele de CV), dar și ca densitate de putere. Curbele CV prezintă vârfuri anodice și catodice bine definite pentru materialul preparat. Suprafața activă mai mare (calculată pentru zona catodică) poate fi atribuită structurii poroase din MEA fabricat. Această tendință este similară și cu tendința observată pentru densitatea de putere.

Pentru aceeași încărcare cu platină, densitatea maximă de putere pentru MEA fabricat diferă de cea a MEA convențional și anume:  $P_{max\ MEA} = 1.26\ W\ cm^{-2}$ ,  $P_{max\ REF} = 1.01\ W\ cm^{-2}$ . Prima regiune a curbelor de polarizare, corespunde regiunii de activare, asociată cu scăderea vitezei de reacție. Curbele prezintă un comportament asemănător pentru densități scăzute de curent, indicând pierderi cinetice similare:  $V_{MEA} = 0.828\ V @ 0.2\ A\ cm^{-2}$ ,  $V_{REF} = 0.814\ V @ 0.2\ A\ cm^{-2}$ . Densitatea maximă de putere pentru MEA fabricat a fost cu 24.7 % mai mare decât MEA<sub>REF</sub>.

A doua regiune din curba de polarizare este asociată cu pierderile ohmice și indică următoarele performanțe:  $V_{MEA} = 0.703\ V @ 1.0\ A\ cm^{-2}$ ,  $V_{REF} = 0.662\ V @ 1.0\ A\ cm^{-2}$ . A treia regiune corespunde pierderii prin transportul gazelor. MEA fabricată indică performanțe superioare în comparație cu MEA de referință ( $V_{MEA} = 0.510\ V @ 2.4\ A\ cm^{-2}$ ,  $V_{REF} = 0.403\ V @ 2.4\ A\ cm^{-2}$ ). Optimizarea performanței se datorează efectului benefic al suportului carbonic - oxid de grafenă redus, care are caracter hidrofob și facilitează eliminarea apei formate la catod, dar și catalizatorului ternar dezvoltat, nanoparticulele de ceriu conducând la o activitate electrochimică îmbunătățită de reducere a oxigenului în reacția ORR.

În general, aceste rezultate electrochimice indică faptul că există un echilibru între transportul de protoni și transportul în masă în MEA fabricată, care poate fi mai departe evaluată pentru a optimiza performanțele pilelor de combustibil tip PEM.

## BIBLIOGRAFIE

1. M. Grandi, S. Rohde, D.J. Liu, B. Gollas, V. Hacker, Recent advancements in high performance polymer electrolyte fuel cell electrode fabrication – Novel materials and manufacturing processes, *Journal of Power Sources* 562 (2023) 23273
2. H. Woo, E. Kim, J. H. Kim, S. W. Yun, J. C. Park, Y. T. Kim, and K. H. “Park Shape and composition control of monodisperse hybrid Pt-CoO nanocrystals by controlling the reaction kinetics with additives”, *Scientific Reports*, vol. 7, nr. 3851, 2017.
3. Rui Lin, Tong Zheng, Liang Chen, Hong Wang, Xin Cai, Ying Sun, and Zhixian Hao, Anchored Pt-Co Nanoparticles on Honeycombed Graphene as Highly Durable Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 29, 34397–34409
4. N. R. Manwar, A. A. Chilkalwar, K. K. Nanda, Y. S. Chaudhary, J. Subrt, S. S. Rayalu, and N. K. Labhsetwar, “Ceria supported Pt/PtO-nanostructures: Efficient photocatalyst for sacrificial donor assisted hydrogen generation under visible-NIR light irradiation”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, pp. 2323-2332, 2016.
5. A. Ghosh, S. Basu, A. Verm, Graphene and Functionalized Graphene Supported Platinum Catalyst for PEMFC, *Fuel Cells* Volume 13(3), 2013, 319-444
6. Theo A. M. Suter, Adam J. Clancy, Noelia Rubio Carrero, Marie Heitzmann, Laure Guetaz, Paul R. Shearing, Cecilia Mattevi, Gérard Gebel, Christopher A. Howard, Milo S. P. Shaffer, Paul F. McMillan, Dan J. L. Brett, Scalable Sacrificial Templating to Increase Porosity and Platinum Utilisation in Graphene-Based Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes, *Nanomaterials*, 10.3390/nano11102530, 11, 10, (2530), (2021).
7. Akshaya S. Nair, R Imran Jafri, A facile one-step microwave synthesis of Pt deposited on N & P co-doped graphene intercalated carbon black - An efficient cathode electrocatalyst for PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 10.1016/j.ijhydene.2022.10.210, 48, 9, (3653-3664), (2023)
8. Saranya, J., Sreeja, B.S., Padmalaya, G. *et al.* Ultrasonic Assisted Cerium Oxide/Graphene Oxide Hybrid: Preparation, Anti-proliferative, Apoptotic Induction and G2/M Cell Cycle Arrest in HeLa Cell Lines. *J Inorg Organomet Polym* 30, 2666–2676 (2020).
9. T. Mori, D. R. Ou, J. Zou, and J. Drennan, “Present status and future prospect of design of Pt–cerium oxide electrodes for fuel cell applications”, *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, pp. 561-571, 2012.
10. Srivastava, M.; Das, K.A.; Khanra, P.; Uddin, M.E.; Kima, N.H.; Lee, J.H. “Characterizations of in situ grown ceria nanoparticles on reduced graphene oxide as a catalyst for the electrooxidation of hydrazine”, *J. Mater. Chem. A*, 2013,1, 9792-9801
11. Cerium(IV) oxide decorated on reduced graphene oxide, a selective and sensitive electrochemical sensor for fenitrothion determination, Ali A. Ensafi, Rasool Noroozi, Navid Zandi—Atashbar, B. Rezaei, *Sensors and Actuators B* 245 (2017) 980–987
12. Muhammad Maqbool, Muhammad Asif, Muhammad Yousaf, Ya-Fei Zhang, Waseem Aftab, Imran Ali, Haichang Guo, Adeel Y. Abid, Shulin Bai, Microwaves heating strategy to synthesize few layer graphene for polymer composites towards thermal and electrical applications *Composites Science and Technology* 200 (2020) 108402
13. Chandrasekaran S., Basak T., Srinivasan R. Microwave heating characteristics of graphite based powder mixtures. *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 2013;48:22–27




**Revendicări:**

1. Un procedeu de preparare a unui material grafenic funcționalizat cu nanoparticule de platină-cobalt-ceriu **caracterizat prin aceea că** este descrisă o metodologie de lucru într-o singură etapă: reacția necatalitică dintre oxidul de grafenă, un amestec precursori metalici (săruri anorganice) și un agent reducător. Oxidul de grafenă din suspensia obținută prin ultrasonare în apă, reacționează simultan cu sărurile anorganice în condiții blânde de reacție (presiune atmosferică, 50-60 °C) în prezența unui agent reductor. Produsul obținut se filtrează și se spală cu alcool și se obține un produs dispersabil în apă.
2. Produsul grafenă funcționalizată cu platină-cobalt-ceriu, **caracterizat prin aceea că**, este un catalizator ternar cu conținut de platină între 10-25 % wt, cobalt între 3-6 % wt. și ceriu între 1-3 %, că prezintă o suprafață specifică între 70-200 m<sup>2</sup>/g și o structură mezoporoasă ordonată cu porozitate ridicată, ce poate fi utilizat ca și catod în pilele de combustibil tip PEM.



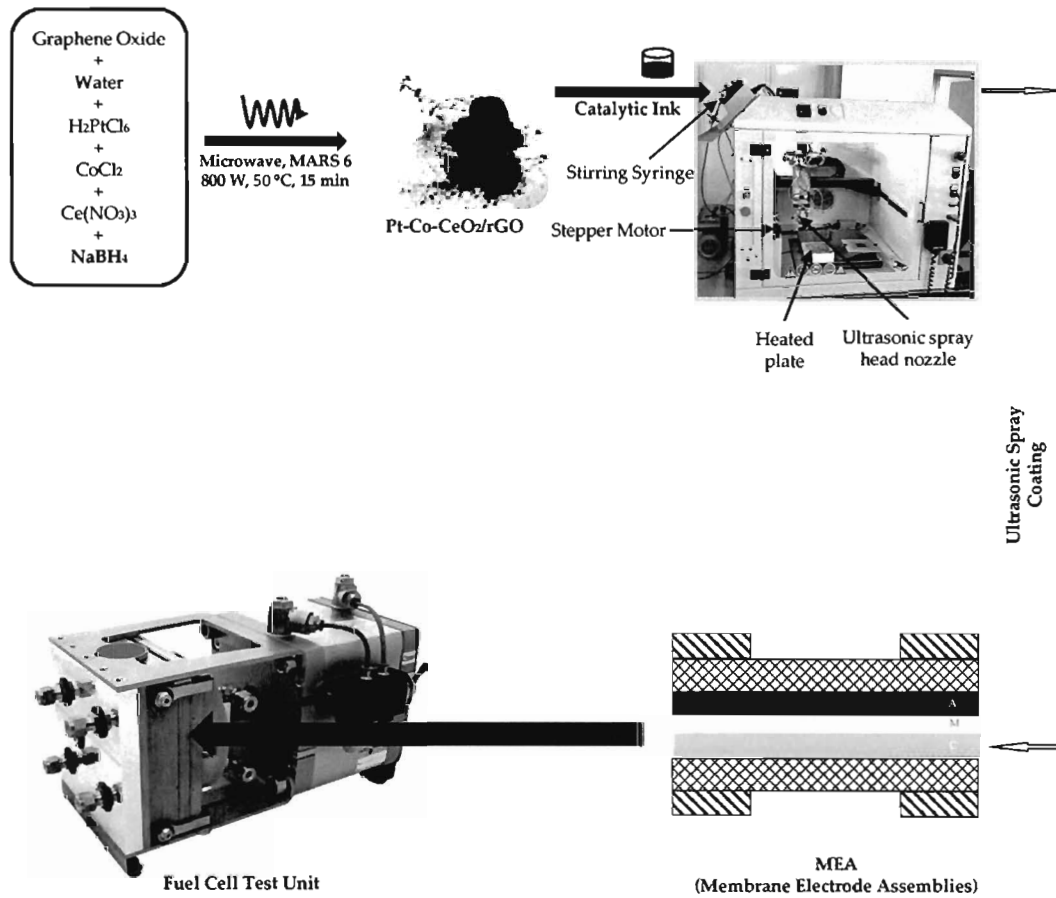


Figura 1. Schema de reacție, cu referire la: (i) obținerea materialului grafenă funcționalizată cu platina-cobalt-ceriu, conform prezentei invenții și (ii) testarea în PEMFC

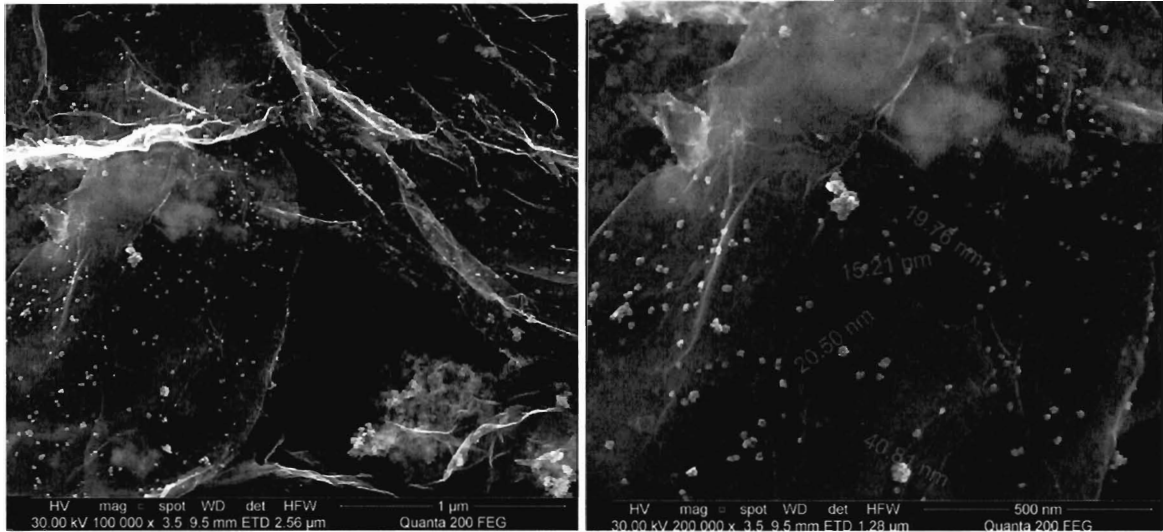


Figura 2. Imagini SEM, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu platină-cobalt-ceriu, conform prezentei invenții

*Handwritten signature: H. Eduard*

*Handwritten signature*

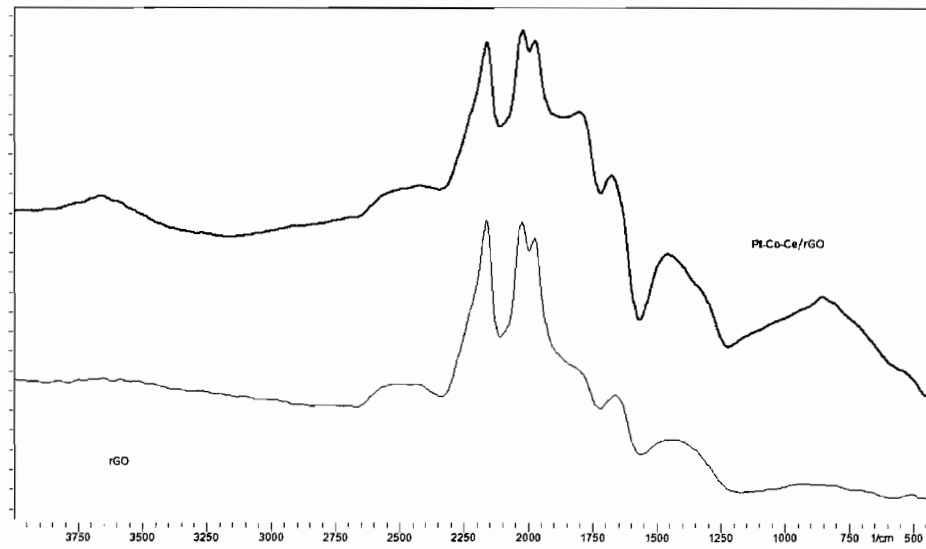


Figura 3. Spectrele de infraroșu (FTIR) pentru GO și pentru grafena funcționalizată cu platină-cobalt-ceriu, conform prezentei invenții

St. Paul

Pat

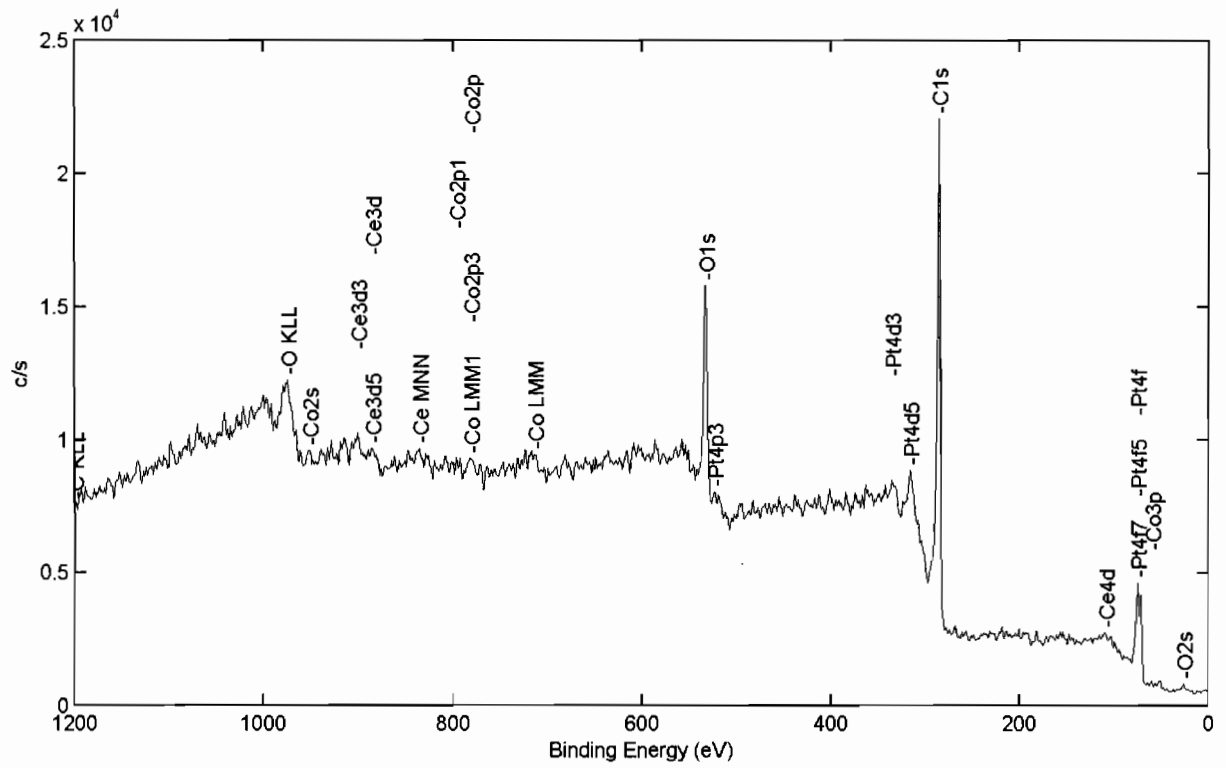


Figura 4. Măsurătorile de spectroscopie de fotoelectroni de raze X, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu platină-cobalt-ceriu, conform prezentei invenții

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten mark]*

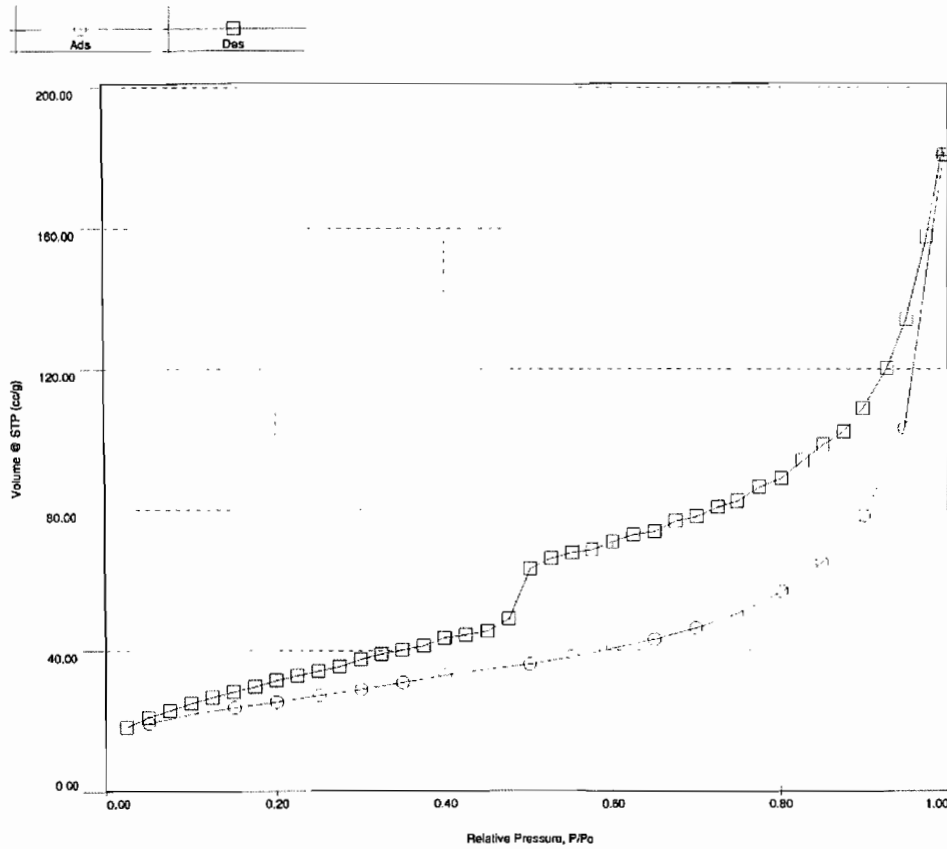


Figura 5. Izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda BET, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu platină-cobalt-ceriu, conform prezentei invenții

*Handwritten signatures and marks.*

*Handwritten signature.*



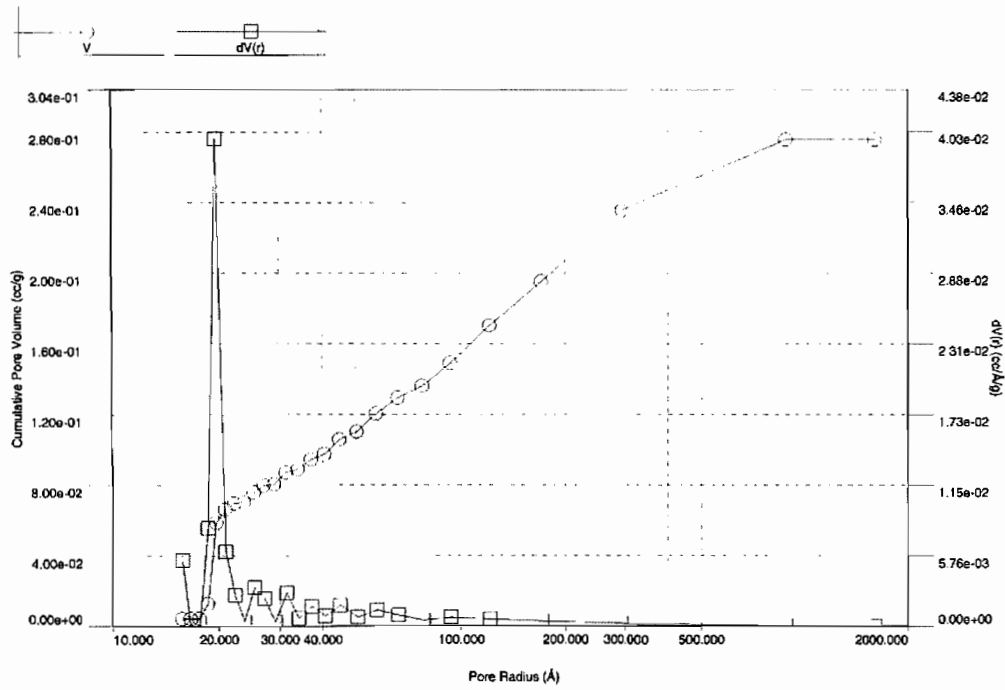


Figura 6. Distribuția mărimii porilor obținută prin metoda BJH, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu platină-cobalt-ceriu, conform prezentei invenții

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

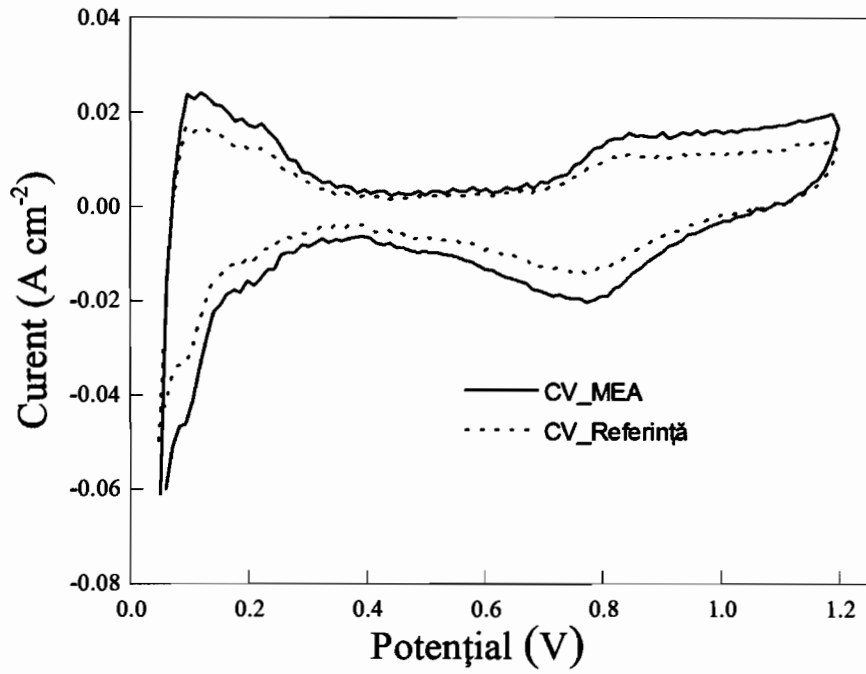


Figura 7. Curbele de voltametrie ciclică obținute pentru pila de combustibil cu catod-catalizator de referință Pt/C și cu catod - grafenă funcționalizată cu platină-cobalt-ceriu preparată conform prezentei invenții

*St. Eduard J. J.*

*[Signature]*

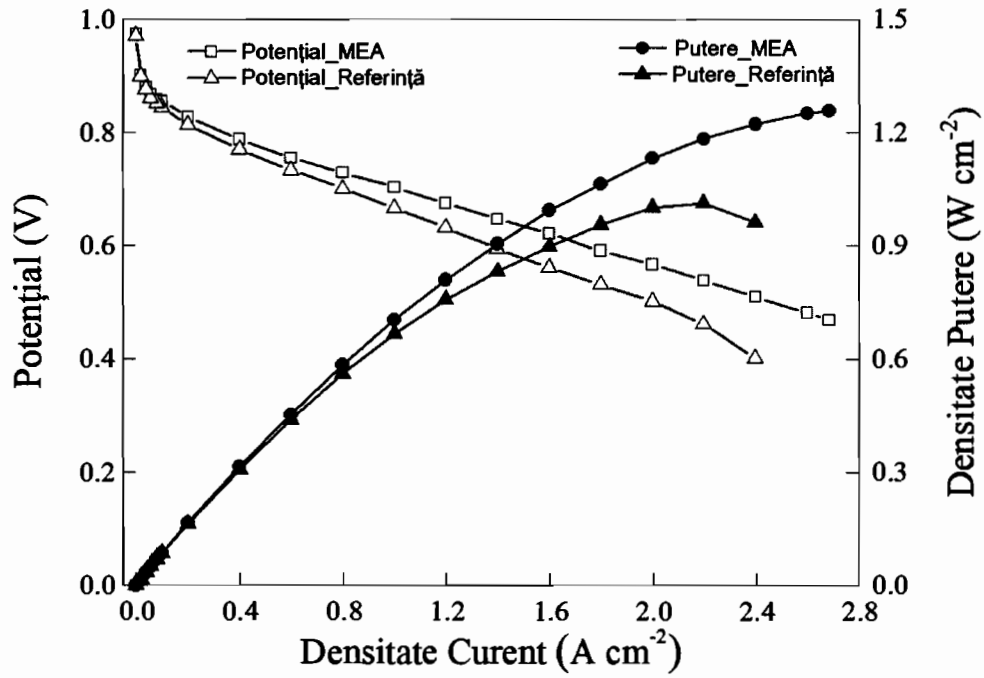


Figura 8. Curbele de polarizare (curent-tensiune) obtinute pentru pila de combustibil cu catod - catalizator referință Pt/C și cu grafenă funcționalizată cu platină-cobalt-ceriu

*Handwritten signature*

*Handwritten signature*

Tabel 1. Analiza de suprafață specifică (metoda BET) și porozitate (metoda BJH) pentru GO și pentru grafena funcționalizată cu platină-cobalt-ceriu

Proba	Suprafața specifică (BET) $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Volumul de pori (BJH) $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Raza medie a porilor (BJH) (nm)
Oxid de grafenă	382	1.617	1.9677
Oxid de grafenă funcționalizată cu platină-cobalt-ceriu	90	0.276	1.9655

