



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2023 00805**

(22) Data de depozit: **06/12/2023**

(41) Data publicării cererii:  
**30/05/2024** BOPI nr. **5/2024**

(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,  
AP.5, SC.A, ET.2, BĂILE GOVORA, 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, SAT BUDEȘTI, COMUNA BUDEȘTI,  
VL, RO;**  
• **CAPRIȘ IOAN-CĂTĂLIN, STR. NICOLAE  
IORGA, NR.23, BL.AN4, SC.A, AP.1,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**  
• **VARLAM MIHAI, STR. VASILE  
OLĂNESCU NR. 14, BL.C10, SC.B, ET.1,  
AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

## (54) **PROCEDEU DE OBTINERE MATERIALE GRAFENICE FUNCȚIONALIZATE CU FIER**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale grafenice funcționalizate cu Fe în câmp de microunde și la un procedeu de obținere a acestora, materialele putând fi utilizate ca materiale electrocatalitice în diverse dispozitive din domeniul energetic, în special pentru fabricarea de electrozi pentru dispozitive electrochimice cum sunt pilele de combustibil, bateriile sau electrolizoarele. Materialele grafenice conform invenției au un conținut de Fe cuprins între 7,25...47,12% procente masice, au o suprafață specifică cuprinsă între 112...159 m<sup>2</sup>/g și o rază a porilor de 1,96 nm, iar electrozii preparați din aceste materiale grafenice prezintă caracteristici electrochimice în domeniul de potențial cuprins între 0,36...0,847 v, având un curent maxim de 970 μA și o sarcină electrică de 1,827 mC. Procedeu de obținere conform invenției se realizează într-o singură etapă și constă în prepararea unei suspensii din 250 mg pulbere de oxid de grafenă, uscată la 115°C timp de 30 min., cu

agitare ultrasonică timp de 10 min., după care, peste suspensia obținută se adaugă sarea de Fe, respectiv azotatul de Fe nanohidrat și se continuă agitarea încă 10 min., apoi se adaugă agentul reducător, respectiv etilenglicol și se agită ultrasonic încă 15 min., urmând ca masa de reacție să fie introdusă în cilindrul unui reactor unde va fi încălzită în câmp de microunde la o temperatură cuprinsă între 50...100°C, la o putere de 800 W, timpul de reacție fiind de 15 min., după care masa de reacție este răcită până la temperatura camerei, este spălată cu apă și alcool, se separă prin filtrare, se spală din nou, se usucă prin liofilizare și se calcinează, obținându-se în final o pulbere de culoare neagră.

Revendicări: 3  
Figuri: 7

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, 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 PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI  
Cerere de brevet de invenție  
Nr. ..... a 2023 0805  
Data depozit ..... 06-12-2023

## Documentația tehnică

### Procedeu de obținere materiale grafenice funcționalizate cu fier

#### Descrierea invenției

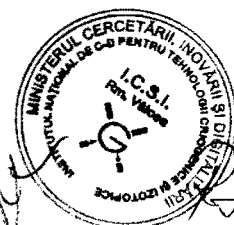
Invenția se referă la un procedeu de obținere de materiale grafenice funcționalizate cu fier în câmp de microunde, printr-o metodă prietenoasă cu mediul, rapidă și ieftină. Materialele carbonice funcționalizate cu fier posedă activitate chimică ridicată și sunt recunoscute pentru posibilitatea utilizării ca materiale electrocatalitice în diverse dispozitive din domeniul energetic, în special pentru fabricarea de electrozi pentru dispozitive electrochimice (pile de combustibil, baterii sau electrolizoare).

Procedeu, conform invenției, conduce la materiale grafenice funcționalizate cu fier prin sinteza chimică într-o singură etapă de reacție, iar această cale de sinteză prezintă un mare potențial pentru a fi optimizată și îmbunătățită, astfel încât să se permită fabricarea la scară industrială a grafenelor funcționalizate cu fier.

Odată cu o importanță în continuă creștere acordată de comunitatea internațională schimbărilor climatice globale, hidrogenul, ca purtător de energie curat și eficient, poate servi ca sprijin important pentru înființarea unei societăți durabile. În acest sens, scenariul de bază este de a utiliza energiile regenerabile, electroliza apei pentru a genera hidrogen, stocarea eficientă a hidrogenului, iar la final, de a utiliza hidrogenul ca purtător de energie.

Utilizarea hidrogenului ca materie primă sau combustibil pentru vehiculele cu pile de combustibil este deja un pas promițător către o societate neutră din punct de vedere al emisiilor de carbon. Astfel, tehnologia pililor de combustibil a devenit una dintre problemele tehnice cheie ale sistemului.

Pilele de combustibil care transformă hidrogenul în electricitate fără a emite poluanți joacă un rol esențial în economia H<sub>2</sub>. Pilele de combustibil cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC) sunt considerate dispozitive de conversie a energiei benefice pentru mediu datorită caracteristicilor lor specifice: funcționare la temperaturi relativ scăzute de (60–150 °C), eficiență ridicată și emisii zero. PEMFC sunt suficient de mature pentru a se regăsi actual în industria transporturilor în câteva automobile comerciale ori în dispozitive portabile, dar totuși,



durabilitatea lor trebuie îmbunătățită, mai ales pentru condițiile tranzitorii, iar utilizarea catalizatorului actual de platină ( Pt) trebuie redusă semnificativ pentru a-și putea extinde piața.

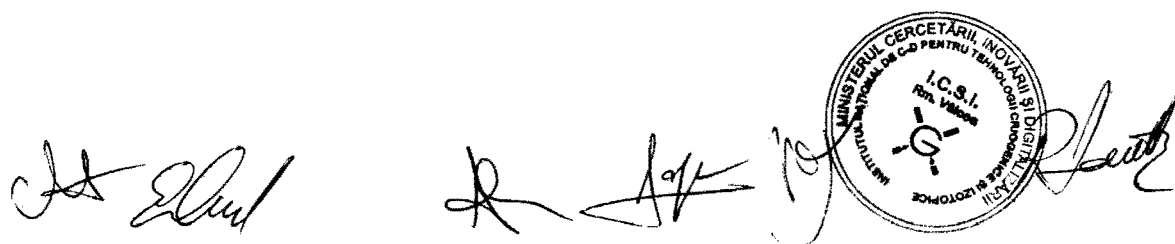
Ansamblul membrana-electrod (MEA) este componenta de bază a pilei de combustibil. Un ansamblu MEA tipic este compus din membrana schimbatoare de protoni (PEM), straturile de catalizator și straturile de difuzie a gazelor. Hidrogenul alimentat în partea anodică difuzează prin membrană și întâlnește oxigenul la catod. Electrocatalizatorii de pe fiecare parte a membranei PEM facilitează reacțiile electrochimice (oxidare și reducere), iar membrana permite trecerea protonilor dinspre anod la catod, menținând gazele separate.

Concentrația mare de Pt (încărcare mai mare de  $0.2 \text{ mg/cm}^2$ ) a electrocatalizatorilor pe bază de Pt, în special pentru catod, a restricționat comercializarea pe scară largă a acestei tehnologii energetice. Astfel, în încercarea de a reduce costul catalizatorului pentru PEMFC au fost propuse alternative recente. În ciuda multor abordări pentru a oferi soluții la această problemă, este nevoie încă de identificarea de sisteme catalitice cu eficiență electrochimică și stabilitate ridicată, iar una dintre acestea ar putea fi utilizarea de metale nenobile, de exemplu metale tranziționale.

Sistemele catalitice pentru reacția de reducere a oxigenului (ORR) cu metale nenobile includ în principal materiale carbonice poroase dopate cu metale tranziționale (Fe, Co și altele) ori cu heteroatomi nemetalici (N, S, F), atomi de azot (M-N-C), iar acestea au devenit direcții importante în ceea ce privește prepararea catalizatorilor ORR [1].

Metalele de tranziție induc vacanțe de electroni  $d$ , adsorbția de oxigen este crescută și legăturile O-O sunt slăbite. Catalizatorii catodici pe bază de Fe sunt concurenți promițători. S-au înregistrat eforturi considerabile pentru a prepara electrocatalizatori fără Pt, printre care au fost explorați atomii de fier coordonați cu azot.

Au fost preparați electrocatalizatori derivați din acetat de fier/fenantrolină/zeolit-imidazolat cu activitate crescută și proprietăți îmbunătățite de transport de masă. Cadrul zeolitic-imidazolat servește ca suport micropors pentru fenantrolină și acetatul feros pentru a forma un precursor de Fe, care este ulterior tratat termic. Catodul realizat cu cel mai bun electrocatalizator a indicat o densitate de putere de  $0.75 \text{ W cm}^{-2}$  la  $0.6 \text{ V}$ , reprezentând o



tensiune semnificativă pentru PEMFC, comparabilă cu cea a unui catod comercial pe bază de Pt testat în condiții identice [2].

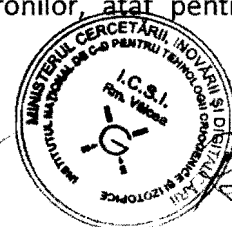
Densitatea de putere a fost scăzută pentru catalizatorul de carbon dopat cu fier, în comparație cu catodii pe bază de Pt, în mare parte din cauza proprietăților slabe de transport în masă [3].

Între metalele neprețioase folosite pentru reacția ORR în PEMFC, catalizatorii de fier depuși în strat atomic sunt cei mai cunoscuți catalizatori, dar aplicarea lor practică a fost constrânsă de încărcarea scăzută a Fe (<2 % în greutate). Un studiu recent prezintă o metodă de piroliză într-un singur vas pentru sinteza atomilor unici de fier depus pe grafene, cu o încărcare de 7.7 % în greutate. Catalizatorul sintetizat prezintă performanțe similare cu cele ale catalizatorilor Pt/C [4].

Alt studiu recent se referă la o metodă de preparare a catalizatorului de reducere a oxigenului pe bază de fier monoatomic, care este aplicat la catodul pilei de combustibil. Catalizatorul are o performanță catalitică excelentă în mediu acid [5]. Metoda folosește structura MOF, în special a unui cadru de zeolit-imidazol (ZIF-8), ca purtător de ioni de Fe, prin adsorbție fizică sau coordonare a legăturilor chimice și apoi efectuarea tratamentului termic la temperatură înaltă. Catalizatorul monoatomic de Fe preparat prin această metodă are un conținut scăzut de Fe de aproximativ 0.45-1.2 at.%. Dezavantajele acestei metode sunt legate de stabilitatea slabă a atomilor de Fe la temperatură ridicată, care tind să formeze nano clustere, astfel încât cantitatea utilizată de precursor de Fe este scăzută și nu poate asigura dispersia monoatomică a Fe.

Cele mai multe procedee utilizate pentru preparare catalizatori pe baza de carbon functionalizat cu fier, utilizați pentru PEMFC folosesc de regula, depunerea în strat atomic (ALD), care este o tehnică de depunere în strat subțire, ce utilizează un proces chimic secvențial în fază gazoasă, fiind o subclasă a depunerilor chimice în vapori (CVD).

Pe de altă parte, proprietățile materialelor grafenice sunt folosite în ultimul deceniu pentru producere de sisteme catalitice și electrochimice, în special datorită suprafeții specifice mari. Materialele grafenice sunt suporturi ideale pentru electrocatalizatori, prin furnizarea unui număr mare de centri activi și facilitarea transportului electronilor, atât pentru oxidarea



combustibilului, cât și pentru reacția ORR. În plus, s-a demonstrat că aceste materiale pot fi candidați atractivi pentru ORR, în special datorită toleranței ridicate la otrăvire și costurilor reduse. Proprietățile chimice și fizice unice ale grafenelor și derivaților săi (oxidul de grafenă, grafenă dopată cu heteroatomi și grafenă funcționalizată) au contribuit semnificativ în aplicațiile pilelor de combustibil.

Recent s-a arătat că rețeaua oxidului de grafenă (GO) funcționalizată cu fier furnizează excelente proprietățile redox, care se datorează în principal stărilor de valență mixte ale Fe.

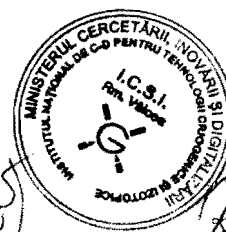
*Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere de materiale grafenice funcționalizate cu fier printr-o metodă nepoluantă, desfășurată în câmp de microunde și într-un timp de reacție redus. În documentarea efectuată până la depunerea cererii de brevet, nu a fost identificat nici un alt brevet referitor la prepararea de materiale nanocompozite de grafene funcționalizate cu fier în câmp de microunde.*

*Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se dezvoltă un procedeu de sinteză a materialelor grafenice funcționalizate cu fier în condiții blânde de reacție (presiune atmosferică, temperatură 50-100 C). 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 dopat cu Fe, care prezintă proprietăți electrochimice pentru a fi utilizat în pilele de combustibil. Procedeu în câmp de microunde asigură reacția *in-situ* de funcționalizare a GO și de reducere la rGO.*

#### **Descrierea detaliată a invenției**

Materialul grafenic funcționalizat cu fier, conform invenției, constă în aceea că se obține pornind de la GO, o sare anorganică de fier, și anume azotatul de fier nanohidrat și un agent reducător prietenos cu mediul, și anume etilenglicol, printr-un procedeu care este descris în continuare și este prezentat în Figura 1.

Pentru obținerea materialului grafenic prin procedeu 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), azotat de fier nanohidrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (Merck)), etilenglicol (anhidru, 99.8%, Merck).



Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției. Se prepară o suspensie de oxid de grafenă (250 mg pulbere, uscata la 115 C timp de 30 minute) în apă distilată (100 ml) prin agitare ultrasonică (min. 10 minute). Peste suspensia obținută se adaugă sarea de fier (azotat de fier nanohidrat) și se continuă agitarea ultrasonică (min. 15 minute). Se adaugă agentul reducător (etilenglicol) și se continuă agitarea (15 minute). Masa de reacție este introdusă în cilindrii reactorului (CIEM, model Mars-6), unde va fi încălzită în câmp de microunde la temperaturi cuprinse între 50-100 °C, putere de 800 W, timp de reacție 15 minute. Produsul de sinteză se răcește la temperatura camerei, se spală pe pâlnie cu frită cu un amestec de apă și alcool etilic (1 : 1 vol.), până când soluția de spălare nu mai conține ionii sării de precursor ( $\text{NO}_3^-$ ). Produsul se usucă într-un liofilizator de laborator, apoi se încălzește în aer. Se obține o pulbere de culoare neagră.

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, în prezența unui agent reducător prietenos cu mediul, se pot obține materiale grafenice funcționalizate cu fier cu proprietăți electrocatalitice pentru a fi utilizate în pilele de combustibil.

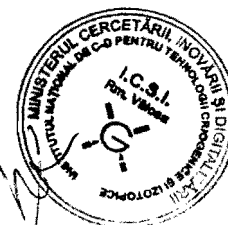
Materialele astfel preparate sunt stabile din punct de vedere chimic și au fost caracterizate printr-o serie de tehnici spectroscopice și de suprafață, dar și prin analiza electrochimică specifică pilelor de combustibil.

Conform prezentei invenții, procedeu de obținere grafenă funcționalizată cu fier (Fe/rGO) este simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice, activitățile de operare, exploatare și control sunt ușor de efectuat, iar reactivii și materialele folosite sunt ușor accesibile și nepoluante.

Se prezintă în continuare un exemplu de material tip grafenă funcționalizată cu fier preparat conform invenției, în legătură cu Fig.1 - Fig.7 ce reprezintă:

-Figura 1 prezintă schema de obținere materiale grafenice funcționalizate cu fier, conform invenției

-Figura 2 prezintă imagini obținute prin analiza de microscopie electronică cu transmisie (TEM)



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

-Figura 4 prezintă rezultatele măsurătorilor de analiza termogravimetrica (TGA)

-Figura 5 prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda Brunauer–Emmett–Teller (BET)

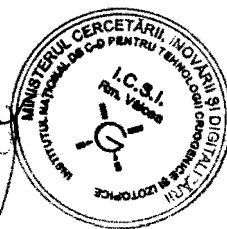
-Figura 6 prezintă distribuția mărimii porilor obținută prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH)

-Figura 7 prezintă rezultatele analizei electrochimice de voltametrie ciclica (CV).

Metoda prin care s-a determinat conținutul de fier din materialele preparate a fost supunerea probelor la o mineralizare/extracție cu un amestec de acid sulfuric, percloric și fluorhidric, urmată de o extracție cu apă regală. Digestorul cu microunde folosit a fost un sistem Milestone, MEGA 1200. Metoda de mineralizare/extracție a fost: 2ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2ml HClO<sub>4</sub>+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 conținutului de fier 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 fier sunt prezentate în Tabelul 1.

A fost utilizată metoda de microscopie electronică cu transmisie (TEM) pentru a studia morfologia Fe/rGO. Mici cantități din materialele preparate sub formă de pulberi au fost dispersate în alcool și apoi supuse agitării timp de 2 min. Ulterior, cca. 2-3 picături din aceste dispersii au fost depuse pe grile de Cu cu diametrul de 3mm acoperite cu film de carbon (Ted Pella Cod: 01813-F) utilizate în mod curent pentru astfel de analiza TEM. Probele astfel pregătite au fost lăsate 24 h la temperatura camerei pentru uscare. Inspecția probelor în scopul preluării de imagini a presupus selectarea zonelor relevante din punct de vedere morfologic. Această analiză a confirmat prezența nanoparticulelor de Fe (puncte negre din Fig. 2) și dispersia lor omogenă, care contribuie la creșterea activității catalitice.

Formarea grupărilor funcționale de suprafață a fost evaluată folosind spectroscopia de infraroșu Fourier (FTIR). Vârfurile identificate în Fig. 3 pot fi atribuite întinderii OH a grupărilor hidroxil, întinderii C-O a grupărilor carboxil, epoxi/alcoxi, sugerând natura hidrofilă a oxidului de grafenă. Grupările funcționale care conțin oxigen au acționat ca locații de ancorare pentru ionii

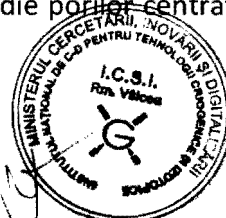


metalici, în timpul reacției de reducere din sarea precursoră, ceea ce a condus la funcționalizarea oxidului de grafenă cu particulele metalice de fier.

Studiul stabilității materialului preparat s-a efectuat prin analiză termogravimetrică (TGA). În această tehnică analitică, o probă de testare este supusă unui program de temperatură controlată într-un mediu controlat și masa substanței este monitorizată în funcție de temperatură și timp. Analiza TGA a fost efectuată folosind echipamentul Jupiter TGA-DSC NETZCH STA 449 F5, în intervalul de temperatură de 25°C - 850°C, la o viteză de încălzire de 2 K<sup>1</sup>, sub flux de argon. Curba de descompunere termică este prezentată în Figura 4 și prezintă o alură asemănătoare specifică materialelor grafenice cu câteva straturi. Analiza TGA la o temperatură sub 350 °C arată prima pierdere masivă de greutate datorită îndepărtării grupelor funcționale cum ar fi grupările hidroxil, carboxil și epoxid (pierdere în greutate de aprox. 25%). Pierderea parțială în greutate (< 5%) până la 100 °C, probabil este legată de evaporarea apei adsorbite și a grupelor funcționale care conțin oxigen adsorbite pe suprafața rGO. A doua pierdere masivă în greutate apare în intervalul de temperatură 400-700 °C, din cauza descompunerii structurii grafenei la temperatură înaltă (a scheletului de carbon al grafenei) și este aproximativ 60%. Stabilitatea termică a Fe/rGO este asociată cu configurația legăturii metalice într-o rețea de grafenă.

Pentru determinarea suprafeței specifice a oxidului de grafenă inițial (GO) și a grafenei funcționalizate cu fier, probele au fost analizate în atmosferă de azot (izoterme de adsorbție-desorbție la 77 K) utilizând dispozitivul volumetric Autosorb IQ (Quantachrome). Conținutul de umiditate din probe a fost îndepărtat prin uscarea acestora la 80 °C timp de 10 de ore înainte de analiză.

Izotermele de adsorbție-desorbție (Fig. 5) corespund tipului IV conform clasificării IUPAC. Adsorbția verticală de gaz în domeniul de presiuni joase (până la  $P/P_0 = 0.02$ ), precum și apariția buclei de histerezis între  $P/P_0 = 0.4$  și  $P/P_0 = 1.0$  sunt rezultatele coexistenței atât a microporilor, cât și a mezoporilor. Datele numerice pentru BET și BJH sunt prezentate în Tabelul 2. Diferența între volumul porilor din cele două probe sugerează că o parte din mezopori a fost blocată în timpul reacției în câmp de microunde. Curba de distribuție a mărimii porilor (Fig. 6) folosind modelul Barret-Joyner-Halenda (BJH) indică dimensiunea medie porilor centrata la 1.9583 nm.

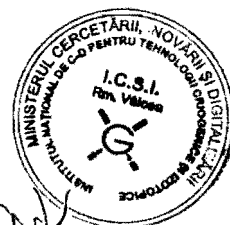




Valorile obținute pentru suprafața specifică, volumul porilor și raza porilor sugerează că procesul de dopare a condus la o scădere ușoară a suprafeței specifice, dar volumul porilor a fost bine conservat în timpul reacției în câmp de microunde. Analiza distribuției mărimii porilor a arătat că bucla de histerezis are ramuri aproape paralele de adsorbție și desorbție, acesta fiind un comportament de tipul H3 (IUPAC) caracteristică pentru materiale cu structura mezoporoasă ordonată, cu o distribuție îngustă a dimensiunii porilor.

Performanțele electrochimice pentru materia primă GO și pentru materialul preparat, conform prezentei invenții, au fost determinate cu ajutorul stației de testare VersaStat, utilizând sistemul clasic cu 3 electrozi. S-a ales ca electrolit o soluție de acid percloric 0.1 M și ca domeniu de potențial, intervalul 0.1 – 1.4 V. S-a studiat efectul vitezei de scanare, iar analiza voltamogramelor ciclice obținute arată o creștere a răspunsului în curent în comparație cu creșterea vitezei de baleiere.

Fig. 7 prezintă curbele de evaluare electrochimică prin voltametrie ciclică, la viteza de baleiere de 200 mV/sec. Vârful corespunzător desorbției a fost observat în domeniul de potențial de 0.36 V și 0.847 V, având un curent maxim de 970 uA și o sarcină electrică de 1.827 mC. Acest răspuns electrochimic conferă materialului preparat potențialul de a fi utilizat în confecționarea de electrozi pentru pilele de combustibil.



**BIBLIOGRAFIE**

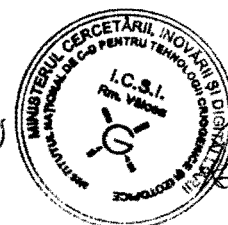
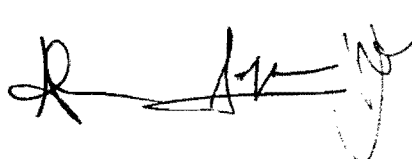
1. Priyanka Goyal, Avijit Ghosh, Applications of Graphene-based electrocatalysts for PEMFCs, *Materials Today: Proceeding* 76 (2023) 153-159
2. Proietti, E., Jaouen, F., Lefèvre, M. *et al.* Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Nat Commun* 2, 416 (2011). <https://doi.org/10.1038/ncomms1427>
3. Michel Lefèvre, Eric Proietti, Frédéric Jaouen, Jean-Pol Dodelet, Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Science New Series*, Vol. 324, No. 5923 (Apr. 3, 2009), pp. 71-74
4. Cheng, Y., He, S., Lu, S., Veder, J.-P., Johannessen, B., Thomsen, L., Saunders, M., Becker, T., De Marco, R., Li, Q., Yang, S.-Z., Jiang, Iron Single Atoms on Graphene as Nonprecious Metal Catalysts for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, S. P., *Adv. Sci.* 2019, 6, 1802066
5. CN111952608B, Preparation method of monoatomic iron-based oxygen reduction catalyst



The bottom of the page features three handwritten signatures in black ink. To the right of the middle signature is a circular official stamp. The stamp contains the text: "MINISTERUL CERCETĂRII, NOVIȚII ȘI INOVĂȚII" around the top edge, "I.C.S.I." in the center, "Buc. Văcărescu" below it, and "INSTITUTUL NAȚIONAL DE CĂPENTRII ȘI DE CERCETĂRII ÎN ȘTIINȚA ȘI ÎN INGINERIE" around the bottom edge. A stylized logo is also present in the center of the stamp.

**Revendicări:**

1. Procedeu de obținere a materialelor grafenice funcționalizate cu fier în câmp de microunde, caracterizat prin aceea că se realizează într-o singură etapă și constă în prepararea unei suspensii de oxid de grafenă, uscată la 115/C timp de 30 min, cu agitare ultrasonică timp de 10 min, peste suspensia obținută se adaugă precursorul de fier, respectiv azotat de fier, se continuă agitarea încă 10 min, apoi se adaugă agentul reducător, respectiv etilenglicol și se agită ultrasonic încă 15 min, urmând ca masa de reacție să fie introdusă în cilindrii unui reactor unde va fi încălzită în câmp de microunde la o temperatură cuprinsă între 50...100/C, la o putere de 800 W, timpul de reacție fiind de 15 min., după care masa de reacție se răcește la temperatura camerei, se spală cu apă și alcool, se separă prin filtrare, se spală, se usucă prin liofilizare și se calcinează, obținându-se o pulbere de culoare neagră
2. Materiale grafenice funcționalizate cu fier în câmp de microunde obținute prin procedeul de la revendicarea 1, caracterizate prin aceea că au un conținut de fier de 7.25 și 47.12 % masic, o suprafață specifică între 112 și 159 m<sup>2</sup>/g și o rază medie a porilor de 1.96 nm
3. Electrode preparat din materialul de la revendicarea 2, caracterizat prin aceea că prezintă caracteristici electrochimice în domeniul de potențial de 0.36 V și 0.847 V, având un curent maxim de 970 uA și o sarcină electrică de 1.827 mC.



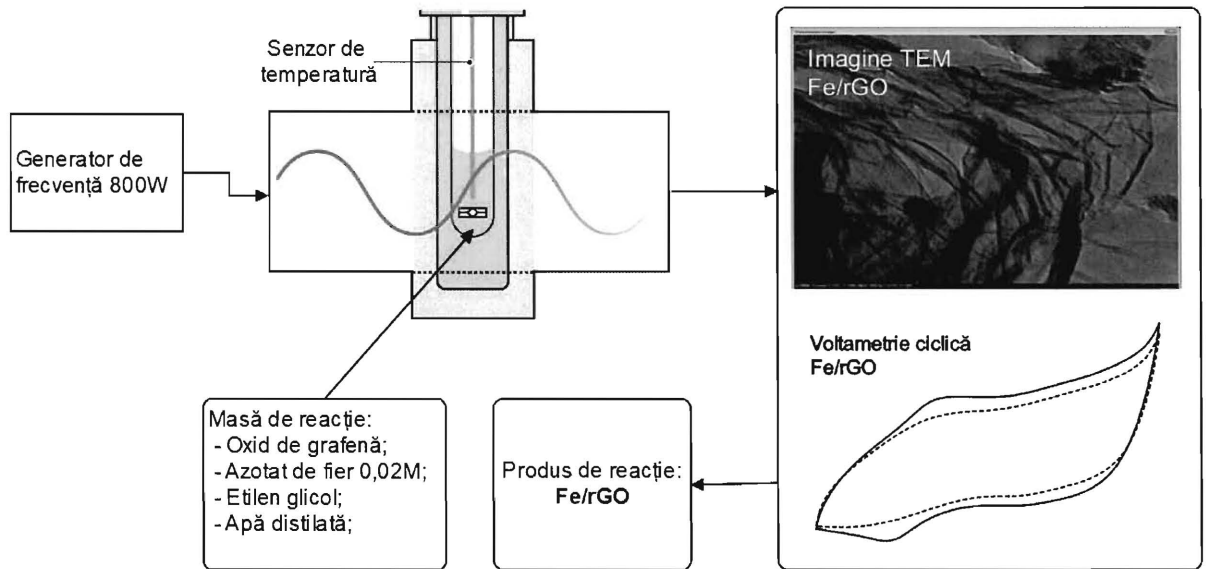


Figura 1. Procedeu de obținere materiale grafenice funcționalizate cu fier, conform invenției

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*



*[Handwritten signature]*

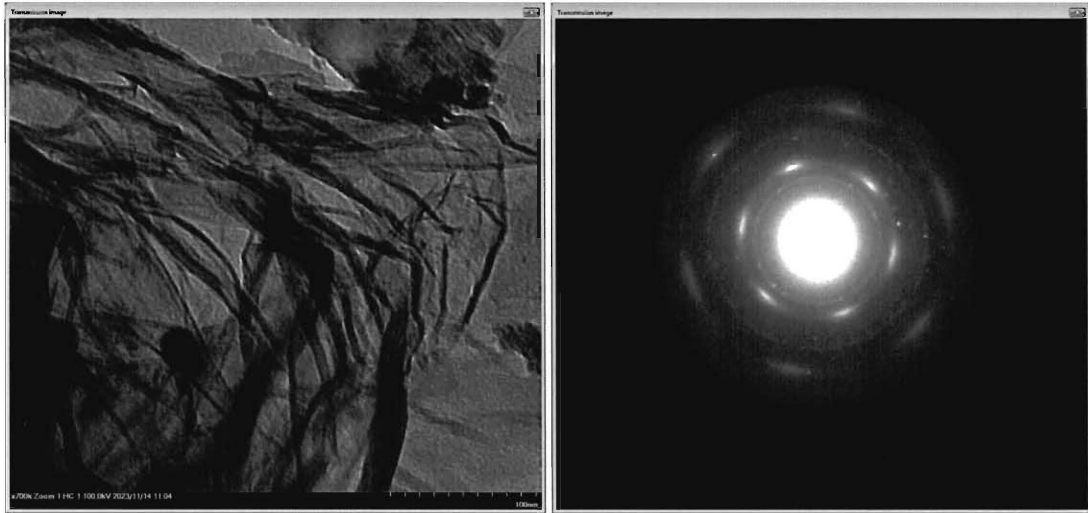


Figura 2. Imagini TEM, cu referire la un material grafenic funcționalizat cu fier, obținut conform invenției

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*



*[Handwritten signature]*

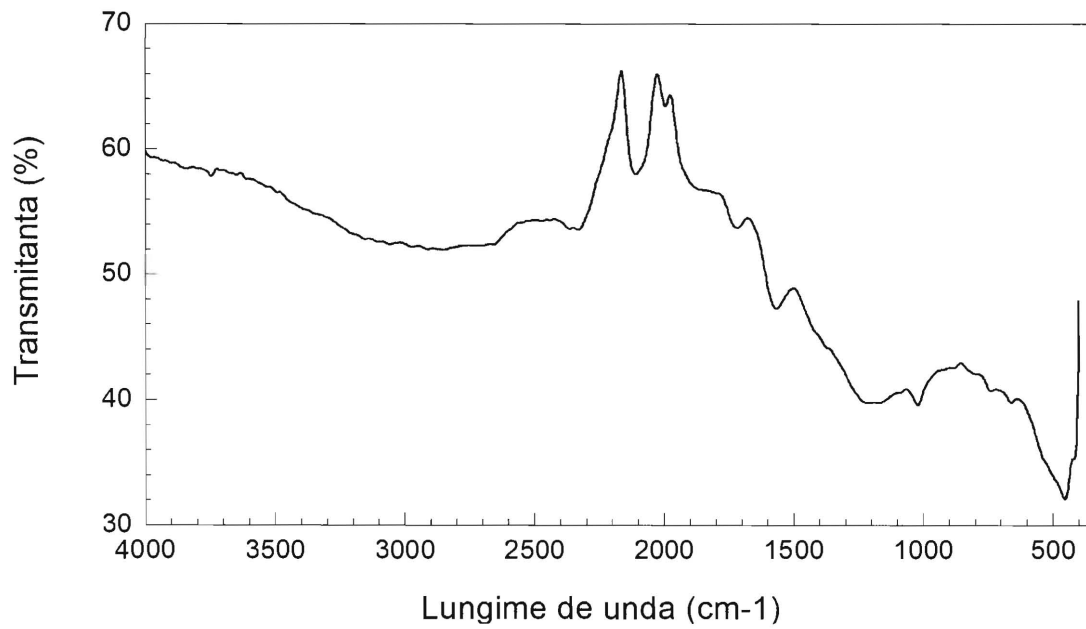


Figura 3. Analiza de spectroscopie cu infraroșu Fourier (FTIR), cu referire la un material grafenic funcționalizat cu fier, obținut conform invenției



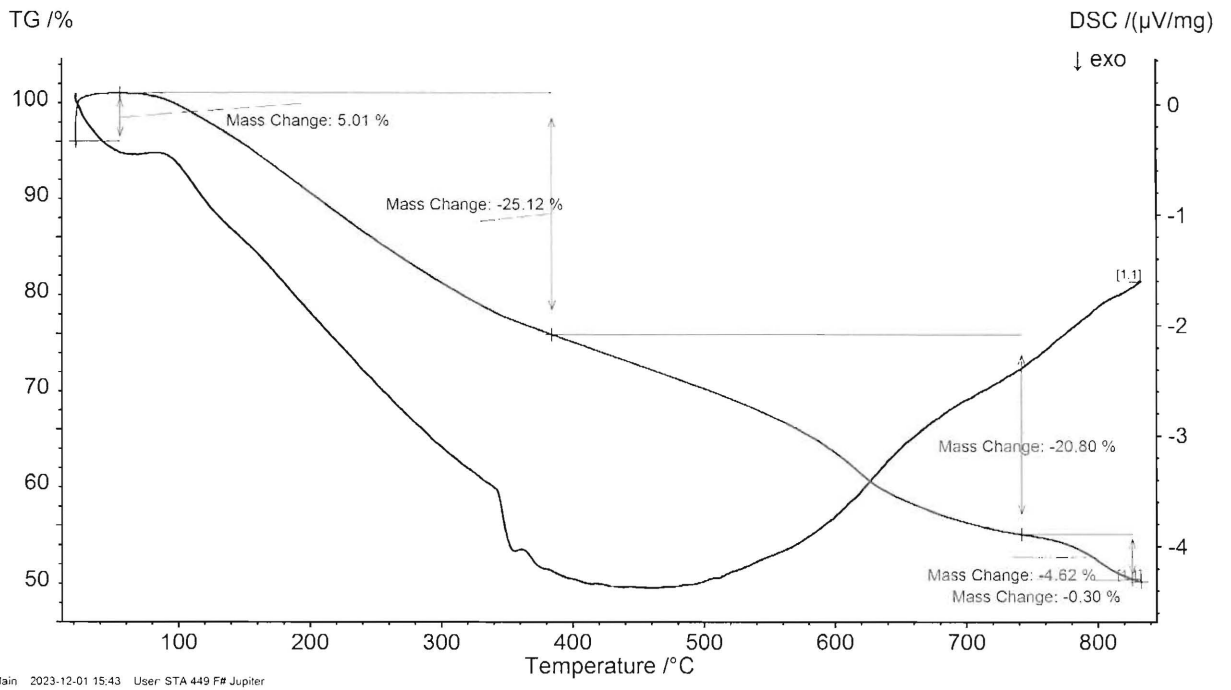


Figura 4. Analiza TGA , cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu fier

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*



*[Handwritten signature]*

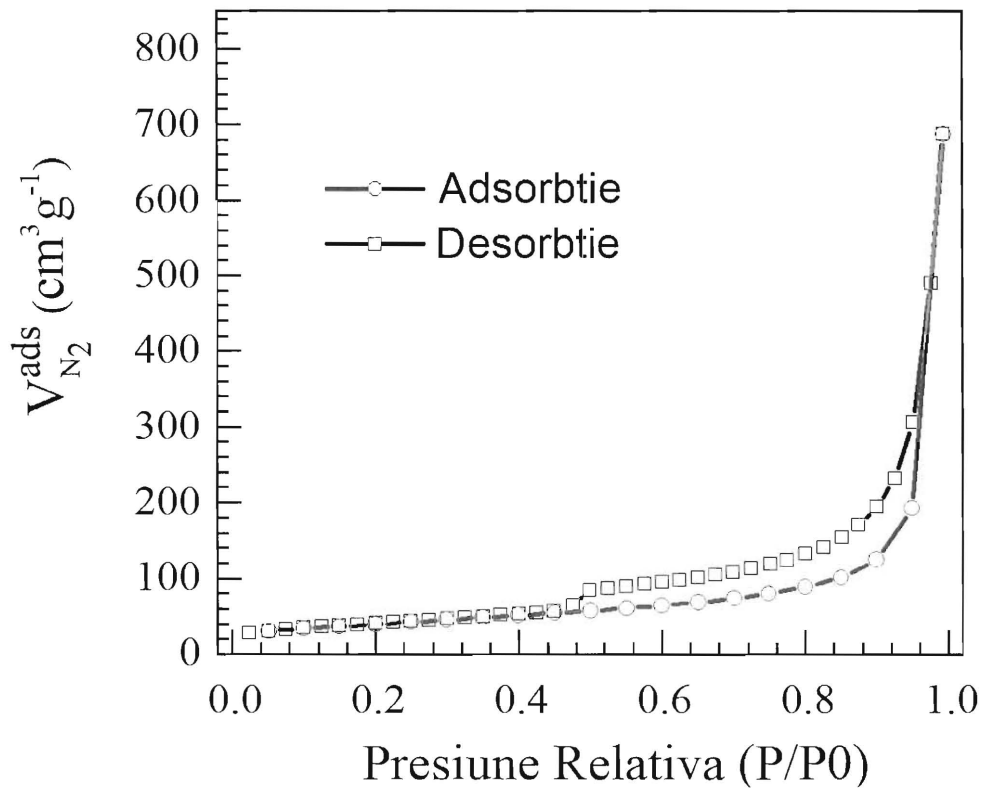


Figura 5. Izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda Brunauer–Emmett–Teller (BET) pentru grafenă funcționalizată cu fier





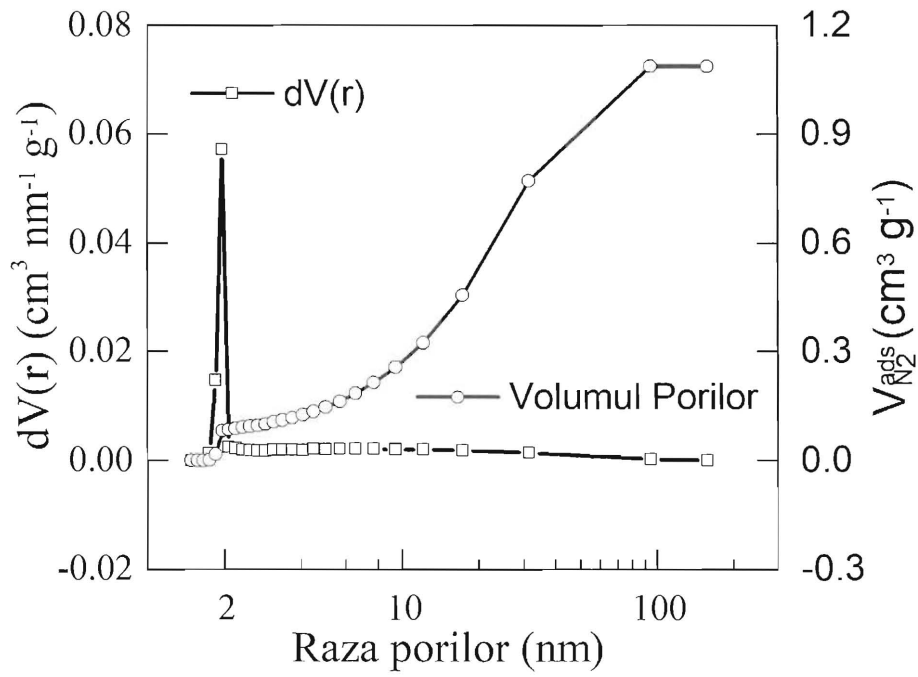


Figura 6. Distribuția mărimii porilor obținută prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH), cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu fier



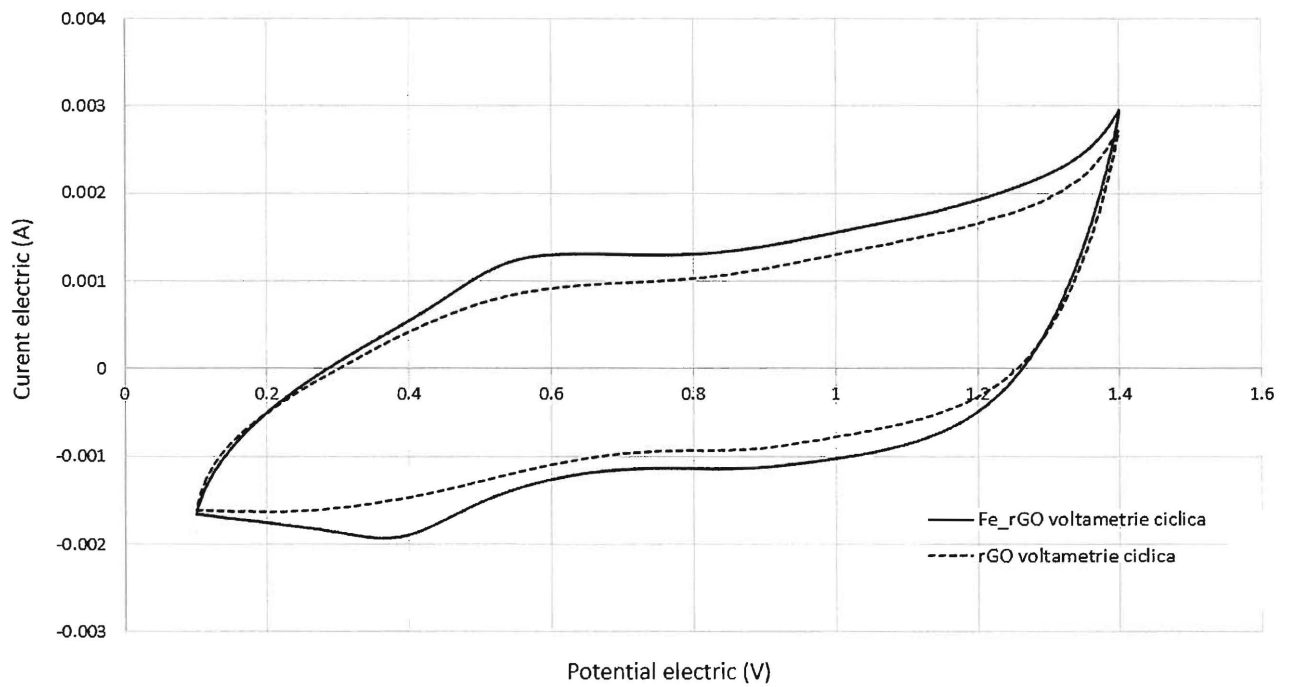


Figura 7. Analiza de voltametrie ciclică , cu referire la materia prima rGO și la materialul preparat conform prezentei invenții. Condiții de operare: electrolit= 0.1 M acid percloric; viteza de baleiere = 200mV/sec

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*



*[Handwritten signature]*

Tabel 1. Proprietățile materialelor - fibre de carbon decorate cu paladiu, preparate conform invenției

Denumire Proba	Cantitate precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Compoziție chimică (% masic)			Suprafață specifică ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volumul de pori BJH ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Raza medie a porilor (BJH) Å
		C	O	Fe			
Fe/Gr 1	10 ml	72.90	19.85	7.25	159.696	1.088	19.654
Fe/Gr 2	20 ml	69.54	18.99	11.47	132.776	1.053	19.643
Fe/Gr 3	30 ml	66.61	13.82	19.57	127.597	0.978	19.652
Fe/Gr 4	40 ml	57.43	10.67	31.90	116.98	0.849	19.657
Fe/Gr 5	50 ml	44.41	8.47	47.12	112.415	0.381	19.663

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

