



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00802**

(22) Data de depozit: **03/12/2020**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2023** BOPI nr. **2/2023**

(41) Data publicării cererii:
28/05/2021 BOPI nr. **5/2021**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE-
ICSI-, STR. UZINEI NR.4, COD 240050,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(72) Inventatori:
• **MARINOIU TEODORA ADRIANA,
STR.TUDOR VLADIMIRESCU NR.93, BL.K,
SC.A, ET.2, AP.5, BĂILE GOVORA, VL, RO;**
• **CARCADEA ELENA, CALEA LUI TRAIAN
NR.60, BL.S31, SC.A, ET.4, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **CAPRIȘ IOAN- CĂTĂLIN,
STR.NICOLAE IORGA, NR.23, BL.AN4,
SC.A, AP.1, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **RĂCEANU MIRCEA, STR.ALEEA MUZICII,
NR.3-4, BL.RO, SC.3, ET.1, AP.8, RÂMNICU
VÂLCEA, VL, RO;**

• **VARLAM MIHAI,
STR. VASILE OLĂNESCU NR. 14, BL.C10,
SC.B, ET.1, AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CHEOL-HO LEE Ș.A., "SYNTHESIS AND
PROPERTIES OF NITROGEN AND IODINE
CO-FUNCTIONALIZED GRAPHENE OXIDE
AND ITS ELECTROCHEMICAL
APPLICATIONS", SCIENCE OF
ADVANCED MATERIALS, VOL. 7, PP. 1-6,
2016; A. MARINOIU, E. CARCADEA, M.
RĂCEANU ȘI M. VARLAM, "IODINE
DOPED GRAPHENE FOR ENHANCED
OXYGEN REDUCTION REACTION IN PEM
FUEL CELL APPLICATIONS", 2018; A.
MARINOIU, E. CARCADEA, N. RĂCEANU
ȘI M. VARLAM, "IODINE-DOPED
GRAPHENE - CATALYST LAYER IN PEM
FUEL CELLS",**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A MATERIALELOR GRAFENICE
FUNCȚIONALIZATE CU IOD ÎN CÂMP DE MICROUND**



Invenția se referă la un procedeu de preparare a materialelor grafenice funcționalizate cu iod în câmp de microunde, printr-o reacție eficientă, sigură, rapidă și ieftină. Materialele grafenice funcționalizate cu iod sunt recunoscute pentru posibilitatea utilizării lor ca materiale catalitice ori electrocatalitice în diverse dispozitive din domeniul energetic, în special pentru fabricarea de electrozi.

Procedeul, conform invenției, utilizează sinteza într-o singură etapă de reacție, iar această cale de sinteză prezintă un mare avantaj, fiind considerată o metodă prietenoasă cu mediul înconjurător, deoarece timpul mai scurt de reacție scade consumul total de energie.

Grafena este varianta bidimensională a grafitului și este alcătuită dintr-un aranjament bidimensional planar de atomi de carbon aflați în starea de hibridizare sp^2 , ce formează o rețea hexagonală. Descoperită în anul 2004, grafena a fost utilizată rapid în nanoelectronică (tranzistori, senzori). Proprietățile fizice impresionante demonstrate (mobilitatea electronilor cel puțin cu un ordin de mărime mai mare decât a Si, Modulul Young mai mare decât 1TPa, îndoire de 15-20%, ceea ce face acest material foarte atractiv pentru dispozitive electronice flexibile) au demonstrat că grafena, dar și derivații acesteia (oxid de grafenă, oxid de grafenă redus) pot fi compatibile cu tehnicile de prelucrare uzuale și pot fi cu succes utilizate și în domeniul energetic (celule solare, electrozi pentru pile de combustibil, electrolizoare, baterii).

De la descoperirea sa, grafena cu un singur strat sau materialele grafenice cu mai multe straturi au atras un mare interes științific și practic, deoarece utilizarea acestor materiale reprezintă o nouă modalitate de a îmbunătăți activitatea catalitică ori electrocatalitică în diverse dispozitive din domeniul energetic. Datorită suprafeței specifice mari, precum și a prezenței legăturilor de suprafață, derivații acesteia - materialele grafenice prezintă un potențial semnificativ în ceea ce privește funcționalizarea și doparea cu diferiți heteroatomi.

Materialele hibride grafenice funcționalizate sau dopate cu metale/nemetale au demonstrat activități electrocatalitice semnificative la utilizarea drept catalizatori ori electrocatalizatori (anod și catod). În domeniul pilelor de combustibil, de exemplu, un electrocatalizator bazat pe suport grafenic prezintă stabilitate chimică, electrochimică și durabilitate de 2 ori mai mare decât suportul carbonic comercial [H. Wu, D. Wexler, H. Liu, ***Durability investigation of graphene-supported Pt nanocatalysts for PEM fuel cells***; J. Solid State Electrochem, 2011; 15:1057-1062; A. Marinoiu, C. Teodorescu, E. Carcadea, M. Raceanu, M. Varlam, C. Cobzaru, I. Ștefănescu, ***Graphene-based Materials Used as the Catalyst Support for PEMFC Applications***, Materials Today:Proceedings, 2015; 2 (6):3797-3805]. Principalul dezavantaj al electrocatalizatorilor care conțin metale nobile ori tranzitionale îl constituie durabilitatea scăzută în mediu acid, acest mediu fiind, de exemplu, specific în funcționarea pilelor de combustibil cu membrană schimbătoare de protoni (tip PEMFC). Din acest motiv, diverse materiale grafenice funcționalizate ori dopate cu heteroatomi nemetalici, reprezintă nanocatalizatori intens studiați în vederea utilizării în reacția de reducere a oxigenului (ORR) în PEMFC. Durabilitatea crescută a acestora este legată de fenomenul de redistribuire a sarcinii electronice "încărcate" pe suprafața grafenelor prin funcționalizarea lor cu diverse nemetale. Calculele de mecanică cuantică au demonstrat că capacitatea de a accepta/dona electronii heteroatomilor dopanți poate crea sarcini pozitive/negative pe atomii de carbon adiacenți în rețeaua grafitică și, astfel facilitează procesul ORR.

Grafenele dopate cu heteroatomi de tipul azot (N), bor (B), fosfor (P), halogeni (clor Cl, brom Br, iod I) au demonstrat recent că pot contribui eficient la îmbunătățirea activității catalitice a ORR. Activitatea electrocatalitică a grafenei dopate cu heteroatomi este influențată de densitatea electronică de spin și de distribuția densității de sarcină electrică

pe atomi. Siturile catalitice active din grafena dopată sunt de obicei atomii de carbon cu densitate mare de spin. Grafena dopată introduce electroni nepereche și determină o densitate locală de spin mare, ceea ce conduce la creșterea activității electrocatalitice pentru ORR. Halogenii sunt elemente chimice importante care pot contribui la creșterea activității ORR datorită diferenței de electronegativitate a atomilor de halogen ($\chi = 2,66-3,98$) și atomilor de C ($\chi = 2,55$). În plus, halogenii posedă capacitate diferită de a pierde electroni în comparație cu O_2^- ($\chi = 3,44$).

Cu toate acestea, se pare că acest "drum" nu și-a dezvăluit întregul potențial și sunt necesare mai multe lucrări științifice practice, în special pentru doparea structurii de carbon 2D cu atomi de halogeni. Între halogeni, iodul elementar formează molecule diatomice cu formula chimică I_2 , unde doi atomi de iod împart o pereche de electroni pentru a obține fiecare un octet stabil; la temperaturi ridicate, aceste molecule diatomice disociază reversibil o pereche de atomi de iod. În mod similar, anionul iodurat, I^- , este cel mai puternic agent reducător dintre halogenii stabili, fiind cel mai ușor oxidat înapoi la diatomicul I_2 . Iodul este halogenul cu cea mai mare rază atomică din grup, poate forma legături parțial ionizate care pot favoriza transferul de sarcină. Activitatea ORR poate fi îmbunătățită datorită eficienței electrocatalitice datorată dopajului cu iod, facilitată prin formarea complexilor de transfer de sarcină (I_3^- și I_5^-) care sporesc capacitatea de dopare și funcționalitatea suportului grafenic.

Diferența de electronegativitate între heteroatomii dopanți și atomul de carbon din rețeaua de carbon a grafenei funcționalizate covalent ar putea polariza atomii de carbon adiacenți [Y. Zhan, J. Huang, Z. Lin, X. Yu, D. Zeng, X. Zhang, F. Xie, W. Zhang, J. Chen, H. Meng, *Iodine/nitrogen co-doped graphene as metal free catalyst for oxygen reduction reaction*, Carbon, 2015;95:930-939; H.L. Poh, P. Simek, Z. Sofer, M. Pumera, *Halogenation of Graphene with Chlorine, Bromine, or Iodine in a Halogen Atmosphere*, Chemistry a European Journal, 2013; 19:2655-2662]. Un electrod catodic care include catalizatorul comercial de platină depusă pe carbon (Pt/C) și un catalizator de grafenă dopată cu iod a generat curent cu 33% mai mult comparativ cu catodul comercial format doar din Pt/C. În ceea ce privește durabilitatea, electrozii pe bază de grafene dopate cu iod și-au menținut 85,6-87,4% din curentul inițial după 10000 cicluri, comparativ cu 62,5% pentru electrodul de Pt/C [I.Y. Jeon, H.J.Choi, M.Choi, J.M.Seo, S.M.Jung, M.J.Kim, S.Zhang, L.Zhang, Z.Xia, L. Dai, N. Park, J.B. Baek, *Facile, scalable synthesis of edge-halogenated graphene nanoplatelets as efficient metal free eletrocatalysts for oxygen reduction reaction*; Sci Rep. 2013; 3:1810.].

Doparea materialelor grafenice prin adsorbție fizică este promițătoare, deoarece poate crește concentrația purtătorilor de sarcină, fără a afecta mobilitatea acestora, ca în cazul dopanților chimici adsorbiți, unde legătura covalentă poate produce uneori defecte cristaline și poate modifica ireversibil structura electronilor. Totuși, pentru utilizarea ca și materiale catalitice pentru ORR se preferă dopanții chimic adsorbiți, în special datorită stabilității electrochimice în condițiile funcționării PEMFC. Iodul este considerat un dopant destul de stabil în comparație cu alți dopanți pe bază de halogen (Cl, Br și F) și în comparație cu mulți alți dopanți adsorbiți fizic ori chimic, cum ar fi dopanții metalelor alcaline (K, Li, Na etc), acizii (acid clorhidric, HNO_3 și H_2SO_4) și compușii organici (tetraciano chinodimetan, tetrafluorotetraciano chinodimetan), poli (4-vinilpiridină) și polietilenimină). Cu toate acestea, intercalarea de iod în grafenă multistrat, necesară pentru aplicații potențiale în fabricarea de electrozi, atât fizică și mai ales chimică, a fost considerată dificilă, datorită probabil a interacțiunii puternice dintre straturile de grafenă și dimensiunea moleculară ridicată a atomului de iod.

Adsorbția atomilor și a moleculelor de iod pe suprafața grafenei a fost studiată utilizând calcule DFT care au indicat proprietățile structurale, energetice și electronice ale acestor sisteme. S-a demonstrat că suprafața materialelor grafenice poate fi dopată de iod atomic și molecular. S-a observat o deplasare a punctului Dirac de la nivelul Fermi, cu valori de 0,45 eV și 0,08 eV, pentru atomii de iod adsorbiți și respectiv pentru iod molecular. Calculul energiei libere de suprafață arată că orientarea moleculelor de iod adsorbit depinde în mod crucial de concentrația sa și de temperatura sistemului [Damien Tristant, Pascal Puech, I.C. Gerber. *Theoretical study of graphene doping mechanism by iodine molecules*. *Journal of Physical Chemistry C, American Chemical Society*, 2015, 119 (21), pp. 12071-12078].

Uzual, grafenele halogenate se sintetizează prin reducere și exfoliere termică într-un reactor de sticlă de cuarț etanș într-o atmosferă controlată. Reactorul e echipat cu o capsulă de sticlă poroasă din cuarț conectată la un manipulator magnetic, iar această configurație este capabilă să producă un gradient mare de temperatură la presiune de 100 kPa. Pentru a obține o concentrație mai mare de iod, oxidul de grafit a fost amestecat cu iod într-un raport de masă 1:1, dispersat în acetonă și evaporat la sec la temperatura camerei. Amestecul de iod/oxid de grafit a fost plasat într-o capsulă de cuarț și reactorul a fost spălat de mai multe ori cu azot de înaltă puritate [Hwee Ling Poh, Petr Simek, Zdene'k Šofer, Martin Pumera, *Halogenation of Graphene with Chlorine, Bromine, or Iodine by Exfoliation in a Halogen Atmosphere*, *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 2655-2662]. Dezavantajul acestei metode îl constituie presiunea mare de lucru precum și necesitatea prezenței de azot de înaltă puritate pentru a îndepărta subprodusele formate în urma reacției.

Deoarece unele grupări funcționale de pe suprafața materialelor grafenice sunt ușor atacate de reactivii nucleofili puternici, este posibilă încorporarea iodului pe suprafața grafenelor. Astfel, rGO poate fi modificată pentru a produce materiale pe bază de grafenă datorită prezenței grupărilor care conțin oxigen (grupări hidroxil, epoxi, carboxil și carbonil). Grupările epoxidice și hidroxil sunt ușor atacate de reactivii nucleofili în prezența acizilor tari [Jie Chen, Chao Wu, Chun Tang, Wenxi Zhao, Maowen Xu, Chang Ming Li, *Energy Technology & Environmental Science, Chemistry Select, Iodine-Doped Graphene with Opportune Interlayer Spacing as Superior Anode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries*, 2017, 2, 5518-5523].

Au fost obținute grafene dopate cu iod prin reacția de substituție între oxidul de grafenă și acidul iodhidric la 80-85°C, într-o instalație simplă de laborator (balon termostatat prevăzut cu agitare mecanică, termometru, refrigerent de reflux și pâlnie de dozare). După etapa de perfectare (24 h) masa de reacție se răcește și se separă prin ultracentrifugare. Iodul elementar în exces din solidul obținut se separă prin extracție repetată în acetonă, iar după uscare la 50°C până la masa constantă se obține grafenă dopată cu iod [Marinoiu Adriana, Carcadea Elena, Raceanu Mircea, Patularu Laurentiu, Varlam Mihai, *Grafene dopate cu iod și procedeu de obținere a acestora*, BOPI nr 6/2019, RO 132950 B1].

Cheol-Ho Lee, ș.a., "Synthesis and Properties of Nitrogen and Iodine Co-Functionalized Graphene Oxide and Its Electrochemical Applications", *Science of Advanced Materials*, vol. 7, pp. 1-6, 2016 se referă la grafene reduse și co-funcționalizate cu azot și iod obținute utilizând agenți de reducere pe bază de hidrazină care conțin atomi de azot și iod la temperaturi relativ scăzute. Oxidul de grafenă sintetizat este dispersat în apă deionizată utilizând o baie ultrasonică. La suspensie se adaugă apoi 4-iodofenilhidrazină sub agitare la 90°C, suspensia este apoi filtrată, spălată și uscată.

De asemenea, sunt descrise grafene dopate cu iod care s-au obținut prin amestecarea dispersiei de oxid de grafenă cu acid iodhidric ca precursor de iod, amestecul obținut fiind spălat cu apă deionizată și uscat până la greutate constantă. Grafena astfel obținută prezintă mezopori, goluri și o suprafață specifică mare [A. Marinoiu, E. Carcadea, M. Răceanu și M. Varlam “Iodine doped graphene for enhanced oxygen reduction reaction in PEM fuel cell applications” publicat în 22 August 2018] și o grafenă dopată cu iod obținută prin substituție nucleofilă a oxidului de grafenă prin reducere cu acid iodhidric. Grafena astfel obținută prezintă mezopori, goluri și o suprafață specifică mare [A. Marinoiu, E. Carcadea, M. Răceanu și M. Varlam “Iodine-doped graphene - catalyst layer in PEM fuel cells”].

Principalele dezavantaje ale procedeelor menționate le constituie metodele de preparare implicate, cu multiplele activități de operare, utilizarea de reactivi toxici, precum și echipamentele sofisticate, făcând ca procedeele să fie puțin atractive pentru a fi transpuse la scară largă în producție. Alte dezavantaje sunt condițiile dure de reacție, ce necesită temperaturi înalte ori presiuni ridicate.

Conform prezentei invenții, procedeul de preparare a grafenelor funcționalizate cu iod este simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice de sinteză, activitățile de operare, exploatare și control sunt ușor de executat, procesul implică o singură etapă de reacție, procedeul e economic, iar reactivii și materialele folosite sunt ușor accesibile și ieftine comparativ cu metodele actuale de preparare a grafenelor dopate cu heteroatomi.

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în prepararea de materiale grafenice funcționalizate cu iod, utilizând un procedeu simplu și rapid, care se desfășoară în condiții blânde de reacție.

Procedeul, conform invenției, prezintă o abordare originală: o cale rapidă și eficientă din punct de vedere al costurilor, de preparare a grafenelor funcționalizate cu iod, pornind de la oxid de grafenă comercial, diverse surse de iod (iod elementar, acid iodhidric, iodură de potasiu și periodat de sodiu) și un agent reducător (borohidru de sodiu).

Conform exemplului 1, s-a folosit ca sursă de I, o soluție de iod elementar, întrucât, deși este cel mai puțin reactiv dintre halogenii stabili, iodul este încă unul dintre cele mai reactive elemente. Legătura carbon - iod este un grup funcțional comun care face parte din chimia organică de bază; în mod formal, acești compuși pot fi considerați ca derivați organici ai anionului iodură. În plus, deoarece iodul are cea mai mică energie de ionizare dintre halogeni și este cel mai ușor oxidat dintre aceștia, are o chimie cationică mai semnificativă, iar stările sale de oxidare mai ridicate sunt destul de stabile decât cele ale bromului și clorului.

Grafena funcționalizată cu iod (Proba A) a fost preparată folosind o metodă chimică simplă, descrisă în continuare. O cantitate de 250 mg pulbere de oxid de grafenă (GO) a fost dispersată în apă demineralizată și soluție de etanol. S-a adăugat soluție de iod elementar la dispersia preparată și s-a ultrasonat. Amestecul obținut a fost introdus într-un reactor cu microunde (MARS 6 One touch, CEM), iar reacția a avut loc în următoarele condiții: temperatură de reacție 40-50°C, putere microunde 800 W, timp de reacție 30 min. Încălzirea cu microunde se realizează datorită efectului de polarizare al radiațiilor electromagnetice la frecvențe cuprinse între 300 MHz și 300 GHz. Timpul de iradiere în câmp de microunde s-a dovedit a fi parametrul cheie pentru controlul morfologiei nanostructurilor grafenice dopate ori funcționalizate. Combinația între condițiile hidrotermale și iradiația în câmp de microunde a redus în mod semnificativ timpul de reacție necesar formării legăturilor chimice C - I. Au

1 fost obținute materiale grafenice funcționalizate cu morfologii specifice deja după 15 min de
iradiere în câmp de microunde. În plus, datorită scurtării timpului de reacție, metoda hidro-
3 termală asistată de microunde poate fi considerată că e o metodă prietenoasă cu mediul
înconjurător, deoarece timpul mai scurt de reacție scade și consumul total de energie.

5 Produsul de reacție a fost recuperat, filtrat, spălat intensiv cu apă demineralizată și
uscat prin liofilizare. S-a obținut grafena funcționalizată cu iod, sub formă de pulbere neagră.
7 Produsul obținut (I/rGO) este perfect dispersabil în apă demineralizată prin ultrasonare, timp
de 15 min la temperatura camerei.

9 Conform exemplului 2 (Proba B), s-a folosit ca sursă de iod o soluție apoasă pe bază
de săruri de iod (iodura de potasiu și periodat de sodiu), adăugate pentru a crește
11 solubilitatea prin formarea de ioni triiodură, printre alte polioduri.

Grafena funcționalizată cu iod (Proba B) a fost preparată folosind o metodă chimică
13 simplă, descrisă în continuare. O cantitate de 250 mg pulbere de oxid de grafenă (GO) a fost
dispersată în apă demineralizată și soluție de etanol, folosind atât o baie cu ultrasunete, cât
15 și un ultrasonicator. S-a adăugat soluția formată din cele două săruri la dispersia de GO, iar
dispersia formată s-a ultrasonat. Amestecul obținut s-a introdus în reactorul cu microunde
17 în condițiile de reacție menționate (temperatura de reacție 40-50°C, timp de reacție 30 min,
putere microunde 800 W). Produsul de reacție a fost separat, spălat intensiv cu apă demi-
19 neralizată și uscat prin liofilizare. S-a obținut grafena funcționalizată cu iod, sub formă de
pulbere neagră, care este produs, de asemenea, perfect dispersabil în apă.

21 Conform exemplului 3 (Proba C), s-a folosit ca sursă de iod, o soluție apoasă de
iodură de hidrogen, cunoscută sub numele de acid hidriodic (acid iodhidric), care este un
23 acid puternic. Iodura de hidrogen este extrem de solubilă în apă: un litru de apă va dizolva
425 de litri de iodură de hidrogen, iar soluția saturată are doar patru molecule de apă pe
25 moleculă de iodură de hidrogen. Așa-numitul acid hidriodic comercial conține de obicei 48-
57% HI în masă. Este un compus endoterm care poate disocia exoterm la temperatura
27 camerei.

Grafena funcționalizată cu iod (Proba C) a fost preparată folosind o metodă chimică
29 simplă, descrisă în continuare. O cantitate de 250 mg pulbere de oxid de grafenă (GO) a fost
dispersată în apă demineralizată și soluție de etanol. S-a adăugat soluția o soluție de HI la
31 dispersia de GO, iar dispersia formată s-a ultrasonat. Amestecul obținut s-a introdus în
reactorul cu microunde în condițiile de reacție menționate (temperatura de reacție 40-50°C,
33 timp de reacție 30 min, putere microunde 800 W). Produsul de reacție a fost recuperat, filtrat,
spălat intensiv cu apă demineralizată și uscat prin liofilizare. S-a obținut grafena funcționali-
35 zată cu iod, sub formă de pulbere neagră, produs perfect dispersabil în apă.

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

Această invenție constă în aceea că, pornind de la un material accesibil comercial -
41 oxidul de grafenă, printr-un procedeu special conceput de sinteză chimică în câmp de
microunde, se obțin grafene funcționalizate cu iod cu proprietăți morfologice și structurale
43 specifice.

În documentarea efectuată până la depunerea cererii de brevet, nu a fost identificat
45 nici un alt brevet referitor la prepararea de materiale nanocompozite de grafene dopate cu
iod în câmp de microunde.

47 Materialele grafeice dopate cu iod, conform invenției, constau în aceea că se obțin
pornind de la oxid de grafenă comercial, printr-un procedeu într-o singură etapă de reacție,
49 în condiții blânde de reacție în câmp de microunde (40-50°C, 30 min, 800 W).

Se prezintă în continuare 3 exemple de materiale tip grafenă dopată cu iod preparate conform invenției, în legătură cu fig. 2...8 ce reprezintă:	1
- fig. 2, prezintă analiza de microscopie electronică (SEM) cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu iod pornind de la precursorul de iod - soluție de iod elementar (Proba A);	3
- fig. 3, prezintă rezultatele măsurătorilor de spectroscopie de fotoelectroni de raze X, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu iod, pornind de la precursorul de I - soluție de iod elementar (Proba A);	5
- fig. 4, prezintă rezultatele măsurătorilor de spectroscopie de fotoelectroni de raze X, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu iod, pornind de la precursorul de I - soluție apoasă de săruri (periodat de sodiu, iodura de potasiu) (Proba B);	7
- fig. 5, prezintă rezultatele măsurătorilor de spectroscopie de fotoelectroni de raze X, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu iod, pornind de la precursorul de I - soluție de acid hidriodic (Proba C);	9
- fig. 6, prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda BET și distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu iod, pornind de la precursorul de I - soluție de iod elementar (Proba A);	11
- fig. 7, prezintă izotermele de adsorbție-desorbție a azotului obținute prin metoda BET și distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la materialul grafenă dopată cu iod, pornind de la precursorul de I - soluție apoasă de săruri (periodat de sodiu, iodura de potasiu) (Proba B);	13
- fig. 8, prezintă izotermele de adsorbție-desorbție a azotului obținute prin metoda BET și distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la materialul grafenă funcționalizată cu iod, pornind de la precursorul de I - soluție de acid hidriodic (Proba C).	15
Morfologiile probelor preparate au fost observate folosind microscopia electronică SEM. S-a constatat că toate grafenele funcționalizate cu iod preparate prezintă o microstructură tipică pufoasă, cu încrețituri, și aproape transparente, care se suprapun, formând un material compus din foițe mici ușor ondulate, construind o porozitate bună (grafenă funcționalizată cu iod - Proba A este prezentată în fig. 2). Aceste caracteristici sunt extrem de valoroase în domeniul electrozilor pentru pile tip PEMFC, deoarece oferă o suprafață ridicată și asigură un transport de masă eficient și o bună accesibilitate către și de la siturile catalitice.	17
Compoziția elementară a materialelor grafenice preparate a fost realizată prin măsurători de spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS). Măsurătorile de spectroscopie de fotoelectroni de raze X au fost realizate utilizând spectrometrul de fotoelectroni de raze X, PHI-5000 VersaProbe, PHI-Ulvac/Physical Electronics). Spectrele XPS au fost realizate utilizând radiația Al K _α 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. În fig. 3, 4 și 5 sunt prezentate spectrele generale și deconvoluțiile spectrelor de înaltă rezoluție. Concentrațiile atomice ale elementelor chimice pentru probele analizate au fost calculate și sunt prezentate în tabelul 1.	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45

Tabelul 1

Proba	Compoziție chimică (%at.)			Compoziție chimică (% în greutate)			Suprafața specifică (mg ² g ⁻¹)	Rază pori (nm)	Volum pori (cm ³ g ⁻¹)
	C	O	I	C	O	I			
Proba A	96,1	3,49	0,41	91,44	4,43	4,13	310	1,9664	3,256
Proba B	84	15,87	0,13	78,85	19,86	1,29	116	1,9660	0,360
Proba C	95,44	3,81	0,75	88	4,68	7,32	355	1,9682	3,531

Pentru toate tipurile de probe a fost pusă în evidență prezența atomilor de carbon (C), oxigen (O) și iod (I). Această tehnică avansată a confirmat funcționalizarea cu iod, astfel:

(i) materialele grafenice funcționalizate cu iod, pornind de la precursorul de iod - soluție de iod elementar, au dat cea mai mare concentrație de dopare cu I de 0,41%at., respectiv 4,13%wt. (Proba A).

(ii) materialele grafenice funcționalizate cu iod, pornind de la precursorul de I - soluție de săruri (perioadat de sodiu, iodura de potasiu), au dat cea mai mare concentrație de dopare cu I de 0,13% at., respectiv 1,29% în greutate (Proba B).

(iii) materialele grafenice funcționalizate cu iod, pornind de la precursorul de I - soluție de acid hidriodic, au dat cea mai mare concentrație de dopare cu I de 0,75% at., respectiv 7,32% în greutate (Proba C).

Introducerea legăturilor chimice a fost confirmată și spectrele de înaltă rezoluție au fost colectate pentru tranzițiile proeminente ale elementelor chimice: Cls, Ols, I3d5/2, care indică faptul că iodul a fost legat cu succes pe suprafețele grafenei. S-a remarcat prezența predominantă a carbonului (1s, 284,5 eV) împreună cu heteroatomii O (1s, 532 eV) și I (3d, 619,8 eV). Din analiza spectrelor XPS de înaltă rezoluție se observă că semnalul I3d a fost detectat ca dublet 3d^{5/2}, 3d^{3/2} cu BE la aproximativ 619,8 eV și 624 eV.

Datorită aspectului poros al materialelor preparate confirmat prin analiza SEM este necesară determinarea suprafeței specifice. Analiza de suprafață specifică a grafenelor preparate s-a realizat folosind echipamentul Autosorb IQ (Quantachrome) și utilizând metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET). Izotermele de adsorbție și desorbție de azot au fost măsurate la 77 K, iar analizele de porozitate, respectiv volumul porilor și raza porilor au fost estimate prin metoda Barret-Joyner-Halenda (BJH). Înainte de măsurătorile de adsorbție propriu-zise, probele a fost degazate la 393 K, timp de 6 h.

Toate izotermele de adsorbție-desorbție obținute corespund tipului IV, conform clasificării IUPAC, cu un comportament tipic pentru o structură mezoporoasă cu distribuție uniformă a mărimii porilor, sugerând că materialele preparate posedă proprietăți bune de transport printre micropori, canale mezoporoase și macro-poroase în grafenele funcționalizate cu I. Suprafețele specifice calculate și proprietățile texturale estimate pentru volumul de pori și raza porilor sunt prezentate în tabelul 1.

Studiul buclelor de histerezis a arătat, de asemenea, prezența unor ramuri aproape paralele de adsorbție și desorbție, ceea ce sugerează o structură mezoporoasă specifică, compusă din pori primari și secundari. Bucula de histerezis este cauzată în principal de mecanisme diferite între condensarea capilară și procesele de evaporare care apar în porii cu intrări înguste și interiorul porilor mari cu rețea poroasă. Datele de distribuție a mărimii

RO 134964 B1

porilor au fost obținute din ramurile de desorbție ale izotermei și sunt prezentate grafic. Este	1
bine cunoscut faptul că porii dintr-un strat de catalizator ORR trebuie să posede două roluri	
complementare, și anume porii primari acționează ca volum de reacție, în timp ce porii	3
secundari joacă rolul canalelor de curgere a gazelor prin structura poroasă. Pe baza	
clasificării menționate, a fost estimată o structură în principal mezoporoasă pentru toate	5
probele preparate. Distribuția porilor implică o structură poroasă ierarhică care poate să	
contribuie de asemenea, la performanțe ORR, în special în procesul de transport al	7
reactanților și produsului de reacție prin structura grafenică poroasă.	

3 1. Procedeu de obținere a grafenelor funcționalizate cu iod, **caracterizat prin aceea**
5 **că**, constă dintr-o singură etapă de reacție în care suspensia ultrasonată de oxid de grafenă
se amestecă cu un agent reducător, cum ar fi, etanol și un precursor de iod, cum ar fi, iod
7 elementar, săruri de iod, sau acid iodhidric și amestecul de reacție se introduce în câmp de
microunde, la o temperatură de 40-50°C, timp de 30 min, la o putere de 800 W.

9 2. Grafenă funcționalizată cu iod obținută conform procedurii definite în revendicarea
1, utilizând ca precursor de I o soluție de iod elementar, **caracterizată prin aceea că**,
prezintă o concentrație de dopare cu I de 0,41% at., respectiv 4,13% în greutate, o suprafață
11 specifică de 310 m²/g și porozitate, putând fi utilizată ca material catalitic.

13 3. Grafenă funcționalizată cu iod obținută conform procedurii definite în revendicarea
1, utilizând ca precursor de I o soluție apoasă de săruri de iod, **caracterizată prin aceea că**,
prezintă o concentrație de dopare cu I, de 0,13% at., respectiv 1,29% în greutate, o suprafață
15 specifică de 116 m²/g și porozitate, putând fi utilizată ca material catalitic.

17 4. Grafenă funcționalizată cu iod obținută conform procedurii definite în revendicarea
1, utilizând ca precursor de I o soluție de acid iodhidric, **caracterizată prin aceea că**,
prezintă o concentrație de dopare cu I, de 0,75% at., respectiv 7,32% în greutate, o suprafață
19 specifică de 355 m²/g și porozitate, putând fi utilizată ca material catalitic.

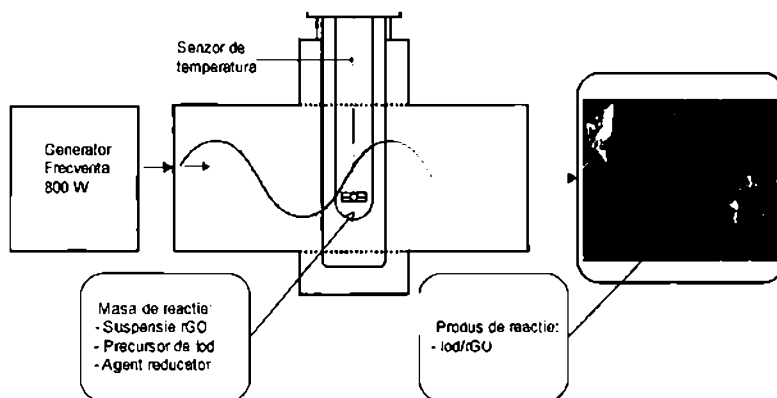


Fig. 1

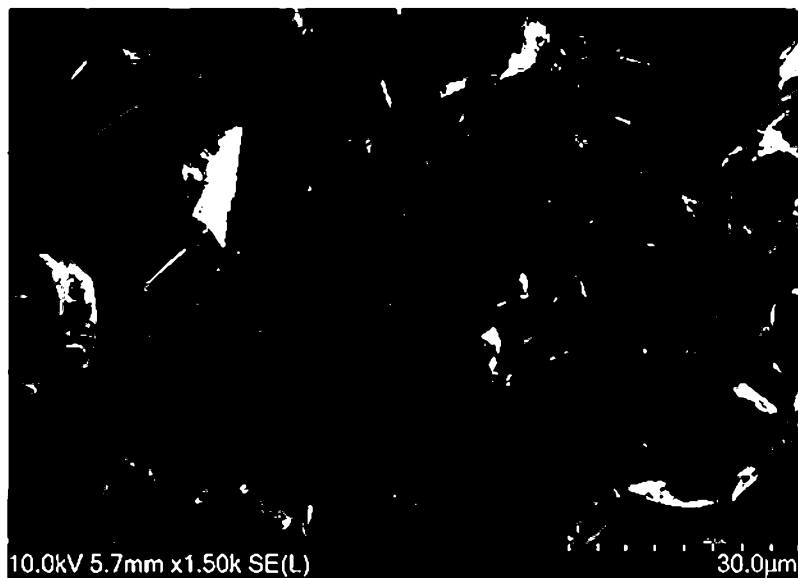


Fig. 2

(51) Int.Cl.

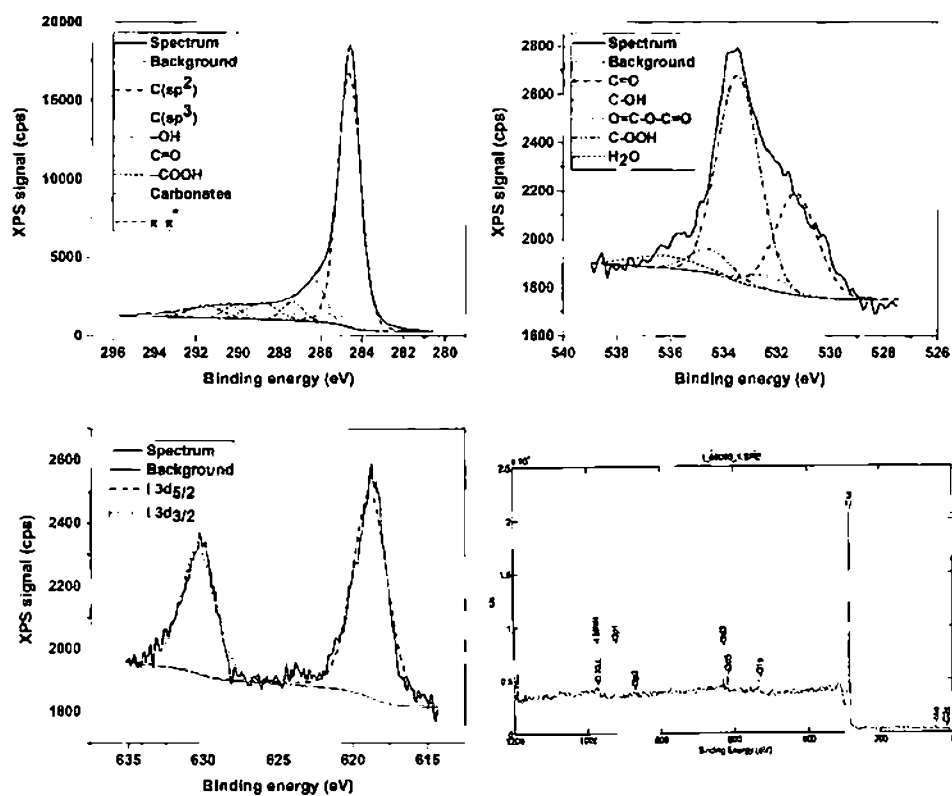
C01B 32/182 (2017.01),**H01M 4/133** (2010.01)

Fig. 3

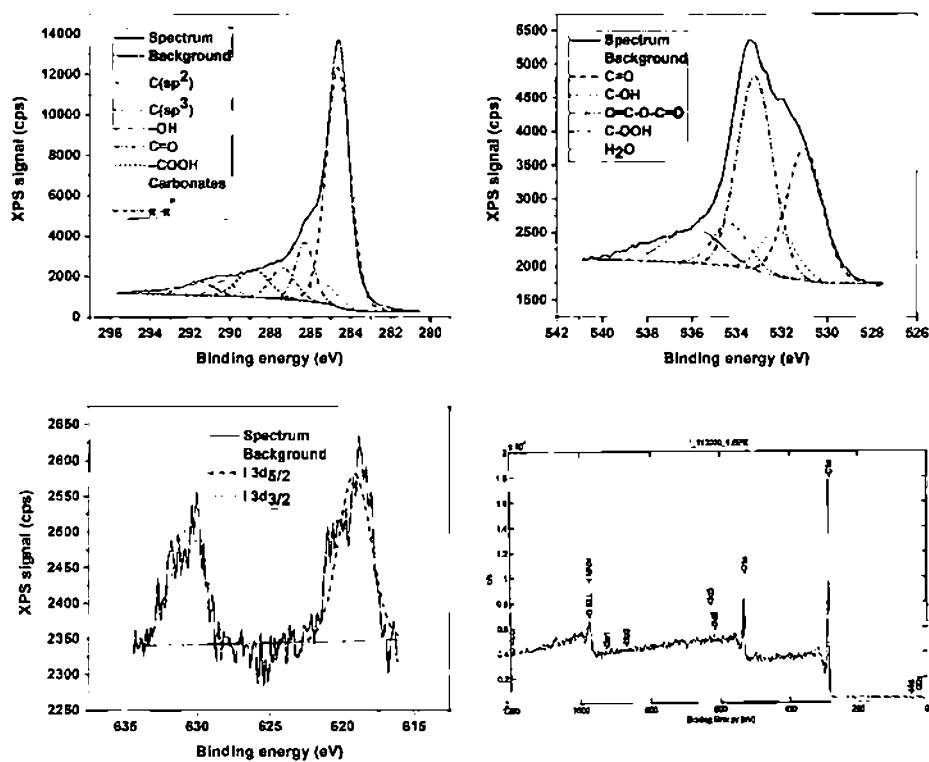


Fig. 4

(51) Int.Cl.

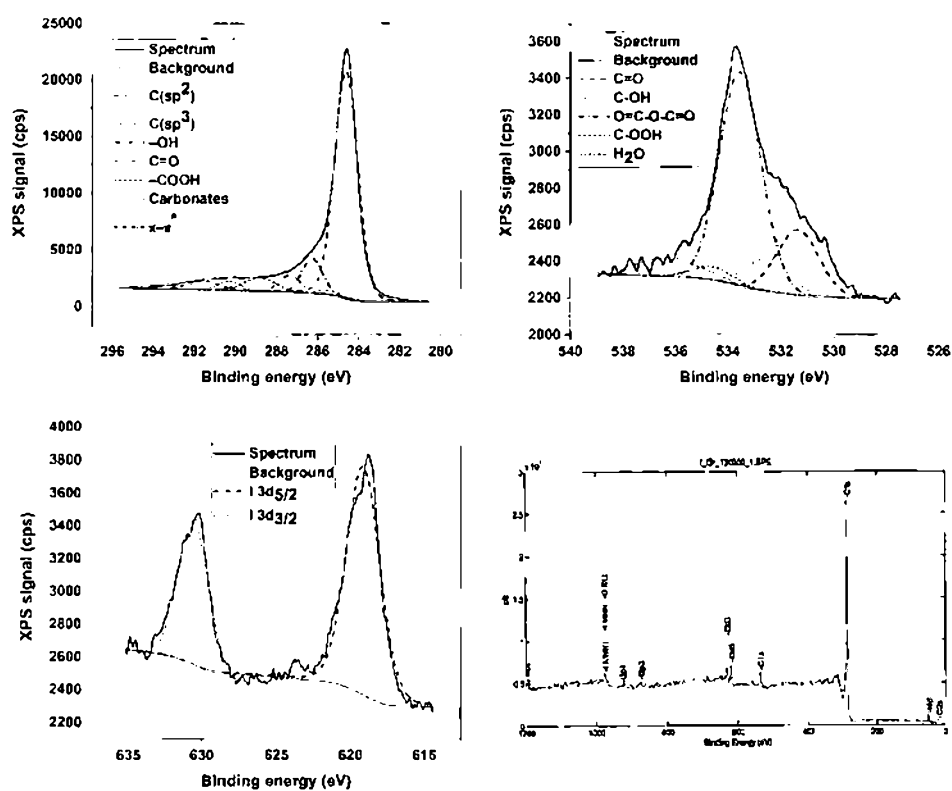
C01B 32/182 (2017.01),**H01M 4/133** (2010.01)

Fig. 5

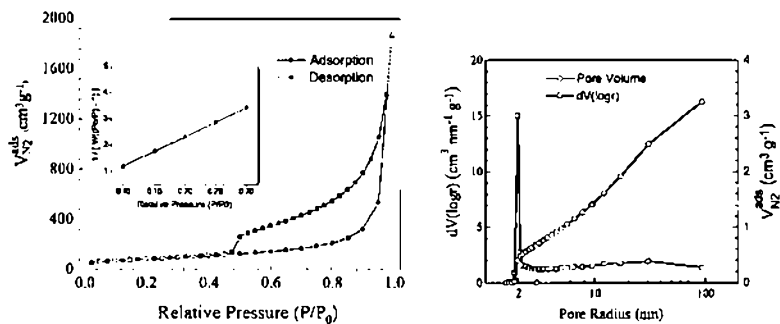


Fig. 6

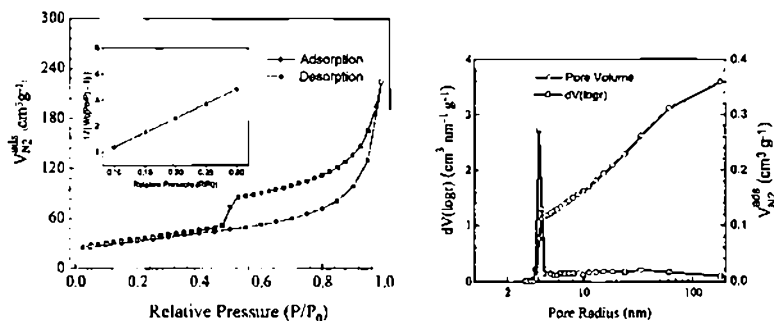


Fig. 7

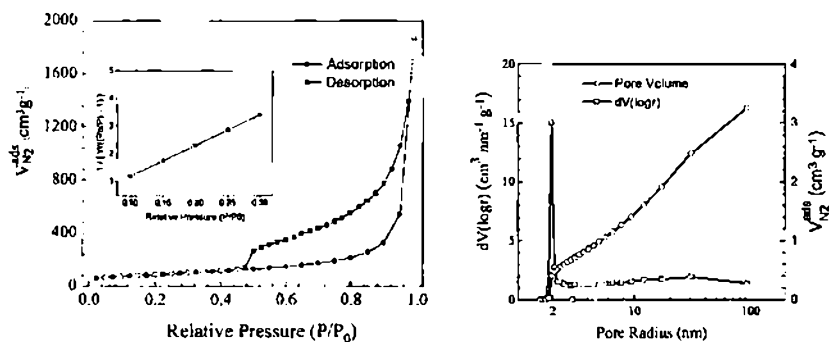


Fig. 8

