POLITECNICO DI TORINO
Repository ISTITUZIONALE

Ossido di grafene ridotto e drogato, e suo metodo di produzione

Original
Ossido di grafene ridotto e drogato, e suo metodo di produzione / Garino, Nadia; Risplendi, Francesca; Cicero, Giancarlo; Castellino, Micaela; Zeng, Juqin; Sacco, Adriano; Chiodoni, ANGELICA MONICA. - (2020).

Availability:
This version is available at: 11583/2863492 since: 2021-01-19T16:55:42Z

Publisher:

Published
DOI:

Terms of use:

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

Publisher copyright

(Article begins on next page)

12 October 2024

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	**102018000010540**
Data Deposito	**23/11/2018**
Data Pubblicazione	**23/05/2020**

Classifiche IPC

Sezione	**Classe**	**Sottoclasse**	**Gruppo**	**Sottogruppo**
H	01	M	4	86

Sezione	**Classe**	**Sottoclasse**	**Gruppo**	**Sottogruppo**
H	01	M	4	90

Sezione	**Classe**	**Sottoclasse**	**Gruppo**	**Sottogruppo**
C	01	B	32	198

Sezione	**Classe**	**Sottoclasse**	**Gruppo**	**Sottogruppo**
H	01	G	11	36

Sezione	**Classe**	**Sottoclasse**	**Gruppo**	**Sottogruppo**
H	01	G	11	42

Titolo

Ossido di grafene ridotto e drogato, e suo metodo di produzione

"Ossido di grafene ridotto e drogato, e suo metodo di produzione"

DESCRIZIONE

CAMPO TECNICO

La presente invenzione si riferisce al settore elettrochimico e, in particolare, ai materiali elettrodici, ai loro metodi di produzione ed ai sistemi elettrochimici comprendenti tali materiali elettrodici.

Specificamente, la presente invenzione riguarda materiali a base di ossido di grafene ridotto (rGO) per via idrotermale assistita da microonde, con concomitante drogaggio a base di atomi di azoto su base porfirinica, manganese o in alternativa rame.

I campi di applicazione preferiti della presente invenzione sono la catalisi, ad esempio per la Reazione di Riduzione dell'Ossigeno (ORR) e per la Reazione di Riduzione di Anidride Carbonica (CO_2RR), le celle a combustibile, le batterie a ioni di litio quali, ad esempio, litio-aria e litio-zolfo, i supercapacitori e nell'ambito del "water splitting".

STATO DELL'ARTE

Lo studio e la progettazione di materiali innovativi per lo sviluppo di sistemi dedicati alla produzione e alla conservazione di energia elettrica, quali le celle a combustibile ("fuel cells"), le batterie litio-aria o litio-zolfo ed i capacitori si sono intensificati negli ultimi anni.

Purtroppo molti dei processi elettrochimici che stanno alla base di tali sistemi, per essere competitivi a livello di prestazioni, ancora oggi risultano essere complessi e dispendiosi; inoltre, vengono spesso utilizzati materiali non ecocompatibili, ad esempio i metalli nobili, difficilmente reperibili e con complessi processi di estrazione e purificazione, che li rendono, di conseguenza, estremamente costosi.

Una prima tipologia di soluzioni tecniche, specificamente per "fuel cells", che prevede reazioni catalitiche di riduzione dell'ossigeno, utilizza catalizzatori contenenti platino. Esempi di questa prima tipologia sono descritti in J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A1093–A1097, in ACS Catal. 5 (2015) 2242–2249 e in Yoo, E. et al. (2011) J. Power Sources 196, 110-115, e nei documenti brevettuali KR101172357 e CN104617306B.

Questa prima tipologia, che consente di realizzare le reazioni catalitiche con elevata

efficienza, presenta, però, molti inconvenienti, tra cui il costo elevato, la decadenza nel tempo, con conseguente distacco dai supporti, e l'avvelenamento, che ne riduce l'efficienza e la vita utile.

Per ovviare ai suddetti inconvenienti, il mondo scientifico ed industriale si sono rivolti alla ricerca di materiali ad alta efficienza, ma che allo stesso tempo presentino un'ottima stabilità chimica, un basso costo ed un basso impatto ambientale.

Una seconda tipologia di soluzioni tecniche per sistemi dedicati all'energia elettrica, pertanto, è costituita da materiali carboniosi, in particolare a base di ossido di grafene (GO) e di ossido grafene ridotto (rGO).

Esempi di questa seconda tipologia sono descritti in Stankovic, S. et al., (2006) Nature, 442, 282-286 ed in Chem Soc Rev. 2014;43(20):7067-98, e nei documenti brevettuali WO2018121365, WO2012114108 e KR20180008942A.

Tali materiali, grazie alle loro notevoli proprietà elettriche, strutturali e chimico-fisiche, si prestano ad applicazioni in ambiti tecnologici diversificati ma presentano inconvenienti dovuti al fatto che da soli non riescono a raggiungere prestazioni catalitiche sufficienti e necessitano di introdurre altri elementi per raggiungere livelli competitivi ed un trasferimento elettronico efficiente.

Un perfezionamento della suddetta seconda tipologia è rappresentato dai materiali funzionalizzati, che sono in grado di conferire alla matrice carboniosa/grafenica ulteriori proprietà in funzione dell'applicazione finale; in particolare, sono stati proposti composti (ad esempio ossidi) a base di metalli di transizione.

Esempi di questo perfezionamento della seconda tipologia sono descritti in ACS Catal. 2012, 2, 2687−2694, in Bohyun K., et al. Applied Catalysis B: Environmental 236 (2018) 107–116. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.05.010 ed in Adv. Mater. 2016, 28, 8771–8778. DOI: 10.1002/adma.201601651, e nei documenti brevettuali CN105977500 e CN106517161.

I principali problemi di tali materiali risiedono nell'essere poco conduttivi e poco stabili, nel presentare una pluralità di differenti ossidi e nell'avere un semplice effetto di decorazione e non di drogaggio.

Un ulteriore perfezionamento della suddetta seconda tipologia è rappresentato da materiali in cui è stato indotto un drogaggio con eteroatomi; in particolare, il

drogaggio con atomi di azoto si è rivelato importante per migliorare le proprietà elettrochimiche dei materiali a base carbonio.

Esempi di questo ulteriore perfezionamento della seconda tipologia sono descritti nel Brevetto CN104150475B e nella pubblicazione Li Sun, Lei Wang, Chungui Tian, Taixing Tan, Ying Xie, Keying Shi, Meitong Li and Honggang Fu. RSC Adv., 2012, 2, 4498–4506. "Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage", e nei documenti brevettuali CN107195878A e CN107123794A.

Tali materiali, grazie alle loro notevoli proprietà elettriche, strutturali e chimico-fisiche, si prestano ad applicazioni in ambiti tecnologici diversificati ma spesso richiedono processi di produzione che coinvolgono trattamenti termici piuttosto spinti (oltre i 300 gradi) e/o reazioni della durata anche di diverse ore.

Una terza tipologia di soluzioni tecniche per sistemi dedicati all'energia elettrica consiste nel drogaggio con metalli.

Esempi di questa terza tipologia sono descritti in Shiva Gupta, Shuai Zhao, Xiao Xia Wang, Sooyeon Hwang, Stavros Karakalos, Surya V. Devaguptapu, Shreya Mukherjee, Dong Su, Hui Xu, and Gang Wu /ACS Catal., 2017, 7 (12), pp 8386–8393 ed in Wen Ju, Alexander Bagger, Guang-Ping Hao, Ana Sofia Varela, Ilya Sinev, Volodymyr Bon, Beatriz Roldan Cuenya, Stefan Kaskel, Jan Rossmeisl and Peter Strasser. Nature Communications volume 8, Article number: 944 (2017), e nel documento brevettuale CN106957055.

La principale problematica di tali materiali risiede nella maggiore instabilità; inoltre, il loro processo produttivo è molto costoso, richiede tempi lunghi e condizioni operative assai drastiche, e necessita di un accuratissimo controllo.

Per quanto riguarda i processi produttivi dei materiali per sistemi dedicati all'energia elettrica, normalmente si utilizzano la funzionalizzazione concomitante con la fase di produzione/riduzione del grafene, oppure, in alternativa, un processo a più fasi.

Esempi di tali processi produttivi sono i processi di deposizione mediante CVD (Chemical Vapor Deposition), la sintesi idro-solvotermale ad alta temperatura ed i trattamenti termici (ad esempio pirolisi o trattamenti termici post-sintesi); esempi di

questi processi produttivi sono descritti nella domanda internazionale pubblicata al n. WO 2017/140709 ed in Wen Ju, Alexander Bagger, Guang-Ping Hao, Ana Sofia Varela, Ilya Sinev, Volodymyr Bon, Beatriz Roldan Cuenya, Stefan Kaskel, Jan Rossmeisl and Peter Strasser. Nature Communications volume 8, Article number.

Tuttavia, i suddetti processi produttivi presentano dei limiti quali:

- utilizzo di precursori costosi o tossici (ad esempio idrazine o sodio-boro idruri),
- scarsa riproducibilità del materiale finale,
- tempi e costi di processo considerevoli e ad alto dispendio energetico,
- prestazioni non ancora competitive rispetto a materiali meno biocompatibili,
- scarsa specificità di reazione e relativa difficoltà nella progettazione del materiale,
- dispersione dimensionale della funzionalizzazione poco omogenea (relativamente alle sintesi idro-solvotermali), e
- scarsa stabilità chimica o elettrochimica.

Un materiale elettrodico multifunzionale in grado di porsi come valida alternativa ai materiali comunemente utilizzati in quanto altamente riproducibile, con strutturazione innovativa abbinata ad ottime proprietà elettrochimiche ed ottenuto mediante un processo produttivo economico e veloce, soddisferebbe le esigenze di numerose applicazioni sia nell'ambito della catalisi per sistemi di tipo "fuel cells" sia in dispositivi elettrochimici per la produzione di energia elettrica.

La presente invenzione, che fornisce una struttura carboniosa con siti di catalisi integrati nella struttura conduttiva, intende rispondere alla suddetta esigenza.

In particolare, la presente invenzione intende risolvere il problema tecnico di come rendere riproducibile il materiale in termini di proprietà strutturali e di prestazione catalitica.

Inoltre, la presente invenzione intende risolvere il problema tecnico di come ridurre il costo e il tempo necessari per completare il processo di produzione del materiale, usando precursori chimici ecocompatibili.

In sintesi dunque, fino al momento attuale, a conoscenza del Richiedente, non sono note soluzioni tecniche attive sia nell'ambito della catalisi per sistemi di tipo "fuel

cells" sia in dispositivi elettrochimici per la produzione di energia elettrica e che permettano di migliorare le proprietà elettrochimiche dei sistemi per la catalisi e per la produzione e l'immagazzinamento di energia elettrica, che siano altamente riproducibili e che siano ecocompatibili ed economiche.

Pertanto il Richiedente, con il materiale elettrodico, il metodo di produzione di tale materiale elettrodico ed il sistema elettrochimico comprendente tale materiale elettrodico secondo la presente invenzione, intende porre rimedio a tale mancanza.

SCOPI E RIASSUNTO DELL'INVENZIONE

È scopo della presente invenzione superare gli inconvenienti dell'arte nota sopra descritti.

Più precisamente, è scopo della presente invenzione superare gli inconvenienti dei materiali che utilizzano metalli nobili come catalizzatori ed anche dei materiali a base carboniosa decorati con metalli di transizione oppure drogati con azoto o ferro.

In particolare, la presente invenzione intende risolvere il problema di come realizzare un materiale elettrodico multifunzionale avente una strutturazione tale da conferire ottime proprietà elettrochimiche.

In particolare, la presente invenzione intende risolvere il problema di come realizzare un materiale elettrodico multifunzionale ad alta efficienza, a basso impatto ambientale, economico e privo di problematiche di avvelenamento e di perdita del catalizzatore durante l'uso prolungato.

Inoltre, la presente invenzione intende risolvere il problema di produrre il suddetto materiale elettrodico multifunzionale in modo rapido, economico e altamente riproducibile.

Tali obiettivi vengono conseguiti con il materiale elettrodico, il metodo di produzione di tale materiale elettrodico ed il sistema elettrochimico comprendente tale materiale elettrodico secondo la presente invenzione che, vantaggiosamente e grazie al co-doping con un metallo di transizione (parte attiva della catalisi) ed azoto (elemento strutturale che permette di legare il metallo di transizione e ha un ruolo catalitico) di un materiale a base di ossido di grafene ridotto (rGO), consentono di migliorare le proprietà elettrochimiche di sistemi per la produzione e l'immagazzinamento di

energia.

In particolare, il materiale elettrodico multifunzionale dell'invenzione non prevede l'utilizzo di metalli nobili e presenta una struttura grafenica bidimensionale.

Il co-doping permette, in particolare, di superare gli inconvenienti dei materiali con nanostrutture supportate, quali la scarsa conducibilità elettrica degli ossidi metallici e le possibili difficoltà di caricamento (uniformità, perdita di particelle con l'uso); più precisamente, la presenza del metallo di transizione integrato nella struttura grafenica non presenta interfacce e possibili perdite di catalizzatore durante l'utilizzo.

La struttura grafenica presenta, in particolare, vantaggi relativi alla conduzione elettrica ed alle proprietà chimico-fisiche di stabilità.

Il caricamento complessivo del materiale, in grado di garantire prestazioni catalitiche comparabili con i catalizzatori a base di platino, risulta essere più basso rispetto a quello normalmente riportato come riferimento in letteratura (caricamento di 0,5 mg/cm^2 rispetto al caricamento tradizionale di 1 mg/cm^2 come riportato, ad esempio in Jiao Deng, Liang Yu, Dehui Deng, Xiaoqi Chen, Fan Yang, Xinhe Bao. J. Mater. Chem. A, 2013,1, 14868-14873, in Seung Hyo Noh, Min Ho Seo, Xiao Ye, Yuki Makinose, Takeyoshi Okajima, Nobuhiro Matsushita, Byungchan Han, and Takeo Ohsakaa. J. Mater. Chem. A, 2015,3, 22031-22034 ed in Z. Qi, A. Kaufman / Journal of Power Sources 113 (2003) 37–43 https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00477-9); ciò vale anche nei confronti dei catalizzatori alternativi al platino su base di ossidi metallici, che normalmente riportano un caricamento doppio e proprietà catalitiche spesso inferiori (come riportato, ad esempio in Mater. Horiz., 2017,4, 415-422 , DOI: 10.1039/C6MH00556J).

Infine, il metodo di produzione passa da diverse ore (in media 10-12 ore) richieste normalmente a 15 minuti secondo l'invenzione, con significativo risparmio energetico e di tempo.

Specificamente, i suddetti ed altri scopi e vantaggi dell'invenzione, quali risulteranno dal seguito della descrizione, vengono raggiunti con un materiale elettrodico secondo la rivendicazione l.

Forme di realizzazione preferite e varianti del materiale elettrodico secondo la

presente invenzione costituiscono l'oggetto della rivendicazione dipendente 2.

Un altro aspetto della presente invenzione riguarda un metodo di produzione di un materiale elettrodico secondo la presente invenzione e costituisce l'oggetto della rivendicazione indipendente 3.

Forme di realizzazione preferite e varianti del metodo di produzione di un materiale elettrodico secondo la presente invenzione costituiscono l'oggetto delle rivendicazioni dipendenti da 4 a 6.

Un altro aspetto della presente invenzione riguarda un sistema elettrochimico comprendente almeno un materiale elettrodico secondo la presente invenzione e costituisce l'oggetto della rivendicazione 7.

Forme di realizzazione preferite e varianti del sistema elettrochimico secondo la presente invenzione costituiscono l'oggetto delle rivendicazioni dipendenti da 8 a 12.

Resta inteso che tutte le rivendicazioni allegate formano parte integrante della presente descrizione e che ciascuna delle caratteristiche tecniche in esse rivendicata è eventualmente indipendente ed utilizzabile autonomamente rispetto agli altri aspetti dell'invenzione.

Risulterà immediatamente evidente che si potranno apportare a quanto descritto innumerevoli modifiche (per esempio relative a forma, dimensioni, disposizioni e parti con funzionalità equivalenti) senza discostarsi dall'ambito di protezione dell'invenzione come rivendicato nelle rivendicazioni allegate.

Vantaggiosamente, la soluzione tecnica secondo la presente invenzione, che fornisce un materiale elettrodico, un metodo di produzione di tale materiale elettrodico ed un sistema elettrochimico comprendente tale materiale elettrodico, permette di:

- introdurre un nuovo approccio alla progettazione di materiali a base di ossido di grafene ridotto, utilizzando una funzionalizzazione con drogaggio multielemento modulabile tramite il controllo dei parametri del processo di sintesi;
- non utilizzare metalli nobili come elementi di funzionalizzazione della struttura grafenica, con conseguente riduzione del costo di produzione;
- diminuire l'impatto ambientale della sintesi utilizzando esclusivamente precursori non tossici;

- ovviare ai problemi che possono insorgere nel realizzare il drogaggio in presenza di nanostrutturazione superficiale, quali la distribuzione superficiale non omogenea delle particelle, la possibilità di una loro aggregazione, e il polimorfismo nel caso di materiali che presentano più fasi cristalline;
- migliorare l'efficienza delle prestazioni elettrochimiche rispetto ai materiali noti (le prestazioni si mantengono stabili, i.e. con una riduzione inferiore al 10%, per un periodo di funzionamento continuo superiore alle tre ore rispetto al riferimento di platino che presenta una riduzione del 30 % nello stesso periodo di tempo;
- realizzare in un singolo stadio sintetico la possibilità di un drogaggio a singolo o multi elemento;
- sfruttare la resistenza all'uso prolungato nel tempo del materiale dell'invenzione, che risulta essere migliore di quella di un catalizzatore tradizionale a base di Pt/C, per migliorare la vita media del dispositivo finale;
- sfruttare la versatilità del materiale dell'invenzione per adattare il materiale stesso a contesti applicativi differenti (ad esempio come capacitore o batteria litio-zolfo) e a sistemi combinati (ad esempio associazioni "fuel cell" - capacitore);
- aumentare la riproducibilità del metodo di produzione grazie all'utilizzo di un sistema a microonde nel processo di sintesi; questa metodologia, infatti, abbatte significativamente la possibilità di reazioni collaterali e la formazione di sottoprodotti;
- ridurre il dispendio energetico e i tempi di produzione grazie al processo di sintesi suddetto, che garantisce efficienza, omogeneità e velocità di riscaldamento con ordini di grandezza superiori rispetto ai metodi idro-solvotermali tradizionali, mediamente almeno quaranta volte più veloce di un processo idrotermale classico per questo tipo di materiale (pochi minuti vs. 10-12 ore);
- eliminare i processi post-sintesi per la funzionalizzazione;
- migliorare la sicurezza del metodo di produzione.

Ulteriori caratteristiche vantaggiose appariranno maggiormente evidenti dalla descrizione seguente di preferite ma non esclusive forme di realizzazione, fornite a puro titolo esemplificativo e non limitativo.

BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI

La presente invenzione verrà descritta qui di seguito mediante alcune forme di realizzazione preferite, fornite a titolo esemplificativo e non limitativo, con riferimento ai disegni allegati. Questi disegni illustrano differenti aspetti ed esempi della presente invenzione e, dove appropriato, strutture, componenti, materiali e/o elementi simili in differenti figure sono indicati da numeri di riferimento simili.

La FIG. 1 è una rappresentazione schematica del materiale elettrodico secondo la presente invenzione;

la FIG. 2A è un grafico che mostra lo spettro XPS ad alta risoluzione del picco N1s sia per il materiale N-rGO che per il materiale N-Mn-rGO;

la FIG. 2B è un grafico che mostra lo spettro XPS ad alta risoluzione del picco Mn2p per il materiale N-Mn-rGO, in cui si evidenzia la distanza tra il picco $Mn2p_{3/2}$ e il suo relativo satellite, pari a 5,5 eV, valore che viene associato allo stato di ossidazione +2 per il manganese (cfr. Di Castro, V. & Polzonetti, G. XPS study of MnO oxidation. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 48, 117-123 (1989);

la FIG. 2C è un grafico che mostra lo spettro XPS ad alta risoluzione del picco C1s per l'ossido di grafene (GO), in cui si evidenzia la natura dei legami tra la matrice carboniosa e gli atomi di ossigeno (O);

la FIG. 2D è un grafico che mostra lo spettro XPS ad alta risoluzione del picco C1s per l'ossido di grafene ridotto (rGO), in cui si evidenzia la natura dei legami tra la matrice carboniosa e gli atomi di O ed N;

la FIG. 3 mostra quattro immagini di microscopia elettronica in trasmissione, in particolare

a) immagine di microscopia elettronica in trasmissione (TEM) rappresentativa di un materiale a base di rGO dopato, nel caso specifico N-Mn-rGO,
b) immagine di microscopia elettronica in trasmissione in modalità scansione (STEM) rappresentativa di un materiale a base di rGO dopato, nel caso specifico N-Mn-rGO,
c) immagine di microscopia elettronica in trasmissione (TEM) rappresentativa di un materiale a base di rGO dopato, nel caso specifico N-Cu-rGO, e
d) immagine di microscopia elettronica in trasmissione in modalità scansione

(STEM) rappresentativa di un materiale a base di rGO dopato, nel caso specifico N-Cu-rGO;

la FIG. 4 è uno schema a blocchi che illustra il metodo di produzione di un materiale elettrodico secondo la presente invenzione;

la FIG. 5A è uno schema delle proprietà elettrochimiche per la catalisi mediante reazione di riduzione di ossigeno ORR che illustra il confronto del numero di elettroni scambiati (asse di sinistra) e la percentuale di perossido di idrogeno prodotto (asse di destra);

la FIG. 5B è uno schema delle proprietà elettrochimiche per la catalisi mediante reazione di riduzione di ossigeno ORR che illustra le curve cronoamperometriche normalizzate rispetto al valore di corrente iniziale;

le FIGG. 6A e 6B sono schemi che illustrano, rispettivamente le voltammetrie cicliche in elettrolita acquoso in assenza e in presenza di ossigeno disciolto rappresentative dei materiali N-rGO (FIG. 6A) ed N-Mn-rGO (FIG. 6B).

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Mentre l'invenzione è suscettibile di varie modifiche e costruzioni alternative, alcune forme di realizzazione preferite sono mostrate nei disegni e saranno descritte qui di seguito in dettaglio.

Si deve intendere, comunque, che non vi è alcuna intenzione di limitare l'invenzione alle specifiche forme di realizzazione illustrate, ma, al contrario, l'invenzione intende coprire tutte le modifiche, costruzioni alternative, ed equivalenti che ricadano nell'ambito dell'invenzione come definito nelle rivendicazioni.

Nella seguente descrizione, pertanto, l'uso di "ad esempio", "ecc.", "o / oppure" indica alternative non esclusive senza alcuna limitazione, salvo diversa indicazione; l'uso di "anche" significa "tra cui, ma non limitato a" se non diversamente indicato; l'uso di "include / comprende" significa "include / comprende, ma non limitato a" a meno che non altrimenti indicato.

Il materiale elettrodico della presente invenzione si basa sul concetto innovativo di integrare un metallo di transizione ed azoto in una struttura grafenica bidimensionale per ottenere ottime proprietà elettrochimiche.

Il materiale elettrodico innovativo secondo la presente invenzione può essere impiegato per applicazioni nell'ambito della catalisi e per la produzione e lo stoccaggio di energia elettrica.

Gli Inventori hanno infatti sorprendentemente osservato ed inaspettatamente scoperto che un materiale a base grafenica in cui sono integrati atomi di metalli di transizione ed azoto è in grado di soddisfare esigenze di elevate proprietà elettrochimiche e prestazioni (conducibilità elettrica, stabilità, ecc.), simultaneamente non comportando problemi di avvelenamento del catalizzatore e di suo degrado con l'uso.

Nella presente descrizione, con il termine "drogaggio" si intende l'incorporazione deliberata di eteroatomi nella struttura grafenica (cfr. https://www.nature.com/articles/srep28330); si precisa che, nella presente descrizione, i termini "drogaggio" e "doping" vengono usati come sinonimi; si precisa anche che, nella presente descrizione, i termini "drogato" e "dopato" vengono usati come sinonimi.

Nella presente descrizione, con il termine "decorazione" si intende l'aggiunta di elementi attivi su substrati, in particolare di strutture cristalline sulla superficie del materiale di supporto; tipicamente il tipo di legame che vi è tra un supporto carbonioso e la nanostruttura posta a decorazione è di natura debole, non covalente; il termine "decorazione", nella presente descrizione, è utilizzato come sinonimo di "funzionalizzazione" e di "nanocomposizione".

Con riferimento alla FIG. 1, che è una rappresentazione "ball-and-stick" del grafene contenente un metallo di transizione ed azoto, si osserva che il materiale elettrodico 1 secondo la presente invenzione comprende:

- una prima porzione conduttiva 2, ed
- una seconda porzione elettrochimicamente attiva 3.

La prima porzione 2 e la seconda porzione 3 sono strutturalmente integrate.

L'ossido di grafene ridotto rGO contiene un drogaggio a base di atomi di un metallo di transizione ed un concomitante drogaggio a base di azoto; in particolare, la prima

porzione 2 comprende ossido di grafene ridotto rGO e la seconda porzione 3 comprende atomi di azoto N ed atomi di un metallo di transizione M.

Preferibilmente, il metallo di transizione M è scelto tra manganese, rame, zinco, cobalto e nichel; più preferibilmente, il metallo di transizione M è manganese o rame.

Preferibilmente, il materiale elettrodico 1 secondo la presente invenzione si presenta sotto forma di polvere.

Il materiale elettrodico 1 della presente invenzione presenta le seguenti caratteristiche innovative:

- un primo drogaggio a base di atomi di azoto N su struttura grafenica; tale primo drogaggio è confermato da dati sperimentali, quali spettri XPS; in particolare, in Fig. 2A è riportato lo spettro XPS ad alta risoluzione del picco N1s per il materiale N-rGO e per il materiale N-Mn-rGO;
- un secondo drogaggio a base di atomi di un metallo di transizione M; tale secondo drogaggio è confermato da dati sperimentali, quali spettri XPS; in particolare, in Fig. 2B è riportato lo spettro XPS ad alta risoluzione del picco Mn2p del materiale N-Mn-rGO;
- il metallo di transizione risulta essere in forma cationica con un singolo stato di ossidazione e non sono evidenziati altri stati di ossidazione, nemmeno come impurità;
- gli atomi del metallo di transizione sono legati alla struttura grafenica;
- a seconda del metallo di transizione introdotto, il suo legame con la struttura grafenica sarà selettivo o con l'azoto del drogaggio primario oppure con il carbonio o con l'ossigeno della matrice; esemplificativamente, qualora si utilizzino manganese o rame, gli ioni metallici vengono coordinati preferibilmente dall'anello porfirinico.

Con riferimento alle FIGG. 2C e 2D, si osserva che un'ulteriore caratteristica innovativa del materiale elettrodico 1 della presente invenzione è rappresentata dal fatto di avere uno o più strati di ossido di grafene con un grado di riduzione ottimale: infatti, si passa dal 65% di legami C-O nell'ossido di grafene GO, al 35% nell'ossido di grafene ridotto rGO, come dimostrato dagli spettri XPS del picco C1s.

Con riferimento alla FIG. 3, si osserva che un'ulteriore caratteristica innovativa del materiale elettrodico 1 della presente invenzione è rappresentato dal fatto che non sono presenti strutture cristalline od ossidi di metalli di transizione; in particolare, si osserva che nei due materiali elettrodici, N-Mn-rGO (FIGG. 3A e 3B) e N-Cu-rGO (FIGG. 3c e 3d) non vi sono nanocristalli che decorano la superficie del grafene ossido ridotto rGO, ma i due elementi dopanti, N e Mn (o Cu) si trovano incorporati nella struttura cristallina dell'rGO, come evidenziato dalle caratterizzazioni XPS.

Con riferimento alla FIG. 4, costituisce, inoltre, un aspetto indipendente ed utilizzabile autonomamente rispetto agli altri aspetti dell'invenzione un metodo di produzione di un materiale elettrodico 1 comprendente le seguenti fasi:

- predisporre un reattore chiudibile 10 (fase 100);
- predisporre ossido di grafene GO (fase 101);
- disperdere l'ossido di grafene GO in acqua, così ottenendo una dispersione acquosa di ossido di grafene 11 (fase 102);
- aggiungere un composto di azoto 12 e lasciarlo dissolvere nella dispersione acquosa di ossido di grafene 11 (fase 103);
- aggiungere un composto di un metallo di transizione 13 e lasciarlo dissolvere nella dispersione acquosa di ossido di grafene 11 (fase 104);
- chiudere il reattore e riscaldarlo fino ad una temperatura determinata per un periodo di tempo determinato (fase 105);
- lasciare riposare fino a pressione ambientale, così ottenendo un materiale elettrodico 1 ed una fase liquida surnatante 14 comprendente impurezze, il materiale elettrodico 1 comprendendo:
    - una prima porzione conduttiva 2, ed
    - una seconda porzione elettrochimicamente attiva 3,

  in cui la prima 2 e la seconda 3 porzione sono strutturalmente integrate ed in cui la prima porzione 2 comprende ossido di grafene ridotto rGO,

  ed in cui il materiale elettrodico 1 presenta atomi di azoto N ed atomi di un metallo di transizione M integrati nella prima porzione conduttiva 2 (fase 106);
- separare il materiale elettrodico 1 dalla fase liquida surnatante 14 (fase 107); e

- asciugare il materiale elettrodico 1, così ottenendo materiale elettrodico 1 in polvere (fase 108).

Preferibilmente, il metallo di transizione M è scelto tra manganese, rame, zinco, cobalto e nichel; più preferibilmente, il metallo di transizione M è manganese o rame.

Preferibilmente, il composto del metallo di transizione 13 è scelto tra i sali solubili in acqua del metallo di transizione M scelto; più preferibilmente, il composto del metallo di transizione 13 è scelto tra solfati o acetati del metallo di transizione M scelto.

Preferibilmente, la temperatura determinata varia tra 150 e 200 °C ed il periodo di tempo determinato varia tra 10 e 20 minuti.

Più preferibilmente, la temperatura determinata è di 180 °C ed il periodo di tempo determinato è di 15 minuti.

Secondo una forma di realizzazione preferita, il metodo di produzione del materiale elettrodico della presente invenzione viene realizzato seguendo le modalità seguenti:

- preparazione di una dispersione dei precursori di partenza in acqua distillata; i precursori sono ossido di grafene, urea e sali non tossici e solubili, come ad esempio sali a base di solfato od acetato, di un metallo di transizione scelto per il drogaggio secondario; la concentrazione dell'ossido di grafene nella dispersione è dell'ordine di 1-2 mg/ml;
- caricamento di urea come agente dopante primario pari a circa 0,5 mg/ml; il grado di drogaggio secondario viene modulato in base alle proprietà desiderate (da 2 a 4 at. %, in cui at. % = concentrazione atomica relativa);
- riscaldamento della dispersione iniziale mediante processo di sintesi assistito a microonde; il processo avviene alla temperatura di 180°C;
- la durata del metodo di produzione del materiale elettrodico è inferiore a 20 minuti; tale tempistica risulta molto competitiva rispetto alle ore normalmente richieste per la preparazione di materiali simili della tecnica nota;
- il metodo di produzione del materiale elettrodico non richiede un'atmosfera inerte.

In assenza di precursore metallico si ottiene il materiale dopato con azoto N-rGO.

Costituisce, inoltre, un aspetto indipendente ed utilizzabile autonomamente rispetto agli altri aspetti dell'invenzione un sistema elettrochimico comprendente:

- un primo elettrodo 21 comprendente
  - materiale elettrodico 1 in forma di polvere comprendente
    - una prima porzione conduttiva 2, ed
    - una seconda porzione elettrochimicamente attiva 3,

    in cui la prima 2 e la seconda 3 porzione sono strutturalmente integrate ed in cui la prima porzione 2 comprende ossido di grafene ridotto rGO, ed in cui il materiale elettrodico 1 presenta atomi di azoto N ed atomi di un metallo di transizione M integrati nella prima porzione conduttiva 2;
  - un legante 4;
  - un collettore di corrente 5;
- un secondo elettrodo 22;
- un elettrolita 23.

Facoltativamente, il sistema elettrochimico secondo la presente invenzione comprende inoltre un setto separatore 30.

Il primo elettrodo 21 del sistema elettrochimico è un catodo o un anodo.

In una prima forma di realizzazione preferita, il secondo elettrodo 22 del sistema elettrochimico è un anodo o un catodo per applicazione catalitica.

In una seconda forma di realizzazione preferita, il secondo elettrodo 22 del sistema elettrochimico è un anodo o un catodo per applicazione energetica.

In funzione dell'applicazione, il secondo elettrodo 22 può essere uguale al primo elettrodo 21 oppure diverso.

Preferibilmente,

- il legante 4 è un polimero;
- il collettore di corrente 5 è un materiale ad alta conducibilità elettronica, preferibilmente metallo o grafite;
- l'elettrolita 23 è una soluzione od un gel ad alta conducibilità ionica.

La presente invenzione viene di seguito descritta in maggiore dettaglio con riferimento

ai seguenti dati sperimentali, che sono intendersi come illustrativi ma non limitativi della presente invenzione.

Caratterizzazione elettrochimica

Le proprietà elettrochimiche relative ai materiali dell'invenzione evidenziano un'elevata flessibilità (in particolare, i dati di voltammetrica ciclica presentati nelle FIGG. 6A e 6B mostrano un profilo altamente capacitivo.), mostrando la possibilità di modulare tali proprietà per contesti applicativi differenti e, in particolare, come sistemi di produzione di energia elettrica quali "fuel cells", batterie a ioni di litio, "water splitting" e come sistemi di stoccaggio in supercapacitori, aprendo alla possibilità del loro utilizzo in sistemi ibridi (accoppiamento fuel cell-capacitore).

Nello specifico, la tipologia di materiali dell'invenzione evidenzia un'elevata attività catalitica (pari a 3,97 elettroni scambiati) nei confronti della reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR), reazione che sta alla base del funzionamento di sistemi di tipo "fuel cell" o batterie litio/aria.

L'efficienza della reazione di catalisi ORR viene valutata in numero di elettroni scambiati in una singola fase; il massimo teorico di quattro indica l'assenza di reazioni collaterali, quali la produzione di perossido di idrogeno, molecola altamente indesiderata in quanto aggressiva nei confronti delle componenti di una "fuel cell".

Con riferimento alla FIG. 5A, si osserva come il drogaggio con azoto-manganese risulti essere, in termini di efficienza, prossimo al massimo teorico e direttamente confrontabile con le prestazioni del platino, ad oggi utilizzato come materiale di riferimento.

La FIG. 5A, in particolare, mostra il confronto del numero di elettroni scambiati (asse di sinistra) e la percentuale di perossido di idrogeno prodotto (asse di destra); le misure sono state eseguite utilizzando la tecnica Rotating Ring-Disk Electrode (RRDE).

I test cronoamperometrici di cui alla FIG. 5B evidenziano le elevate prestazioni dei materiali dell'invenzione anche sotto l'uso continuativo e prolungato, con capacità di mantenimento delle proprietà nel tempo anche superiori a quelle del platino.

La FIG. 5B, in particolare, mostra le curve cronoamperometriche normalizzate rispetto al valore di corrente iniziale.

Con riferimento alle FIGG. 6A e 6B, si osserva che le misure di voltammetria ciclica in solvente acquoso (soluzione a base di KOH) evidenziano un comportamento di tipo capacitivo dei materiali dell'invenzione, mostrando il loro potenziale come elettrodo in un sistema di stoccaggio di cariche di tipo supercapacitivo.

La presente invenzione viene di seguito descritta in maggiore dettaglio con riferimento ai seguenti Esempi, che sono stati sviluppati sulla base di dati sperimentali e che sono da intendersi come illustrativi ma non limitativi della presente invenzione.

Esempio 1

Materiali a base di ossido di grafene ridotto (rGO) per via idrotermale assistita da microonde, con concomitante drogaggio a base di atomi di azoto su base porfirinica, e manganese, per applicazioni nel campo della catalisi, per la Reazione di Riduzione dell'Ossigeno (ORR).

Esempio 2

Materiali a base di ossido di grafene ridotto (rGO) per via idrotermale assistita da microonde, con concomitante drogaggio a base di atomi di azoto su base porfirinica, e rame, per applicazioni nel campo della catalisi, per la Reazione di Riduzione dell'Ossigeno (ORR).

Esempio comparativo 1

Nano Energy 30 (2016) 443–449. Con riferimento al citato articolo scientifico, il tempo di preparazione del catalizzatore è di circa 20 ore e le prestazioni catalitiche possono essere quantificate valutando il numero di elettroni scambiati, inferiori a 3,90.

La presente invenzione, invece, è caratterizzata da un ridotto tempo di preparazione (circa 90 minuti) e da prestazioni catalitiche superiori (3,97).

Esempio comparativo 2

Nature Communications volume 8, Article number: 944 (2017). Con riferimento al citato articolo scientifico, il tempo di preparazione del catalizzatore è di circa 83 ore, prevedendo un processo altamente complesso.

La presente invenzione, invece, è caratterizzata da un ridotto tempo di preparazione

(circa 90 minuti).

Il materiale elettrodico secondo la presente invenzione viene confrontato con soluzioni note; i risultati del confronto tra il materiale elettrodico secondo la presente invenzione e le soluzioni note sono sintetizzati nella sottostante Tabella.

TABELLA

	Materiale elettrodico della presente invenzione	**Materiali a base Platino**	**Materiali carboniosi funzionalizzati e/o drogati con eteroatomi**	**Materiali carboniosi drogati con metalli**
Metodo di produzione	Sintesi idrotermale assistita da microonde	Per esempio: estrazione chimica da minerali, sintesi idro-solvotermale ad alta temperatura	Per esempio: deposizione chimica da fase vapore, sintesi idro-solvotermale ad alta temperatura, trattamenti termici	Per esempio: deposizione chimica da fase vapore, sintesi idro-solvotermale ad alta temperatura, trattamenti termici
Caratteristiche dei metodi di produzione	• Altamente riproducibile • Semplice • Veloce • Poco costoso • Ridotto impatto ambientale	• Molto costoso • Elevato impatto ambientale • Scalabilità a processi industriali • Altamente riproducibile	• Poco riproducibile • Mediamente costoso • Elevato impatto ambientale • Scalabilità a processi industriali	• Poco riproducibile • Lento • Mediamente costoso • Elevato impatto ambientale • Scalabilità a processi industriali
Performance elettrochimiche	Ottime performance	Ottime performance	Buone performance	Ottime performance
Stabilità	Ottima stabilità	Ridotta stabilità	Buona stabilità	Ottima stabilità

I dati esposti nella Tabella sopra riportata mostrano che, rispetto ad altri metodi di produzione e ad altri materiali tradizionali, la presente invenzione presenta vantaggi sia dal punto di vista del processo di preparazione che dal punto di vista costi / prestazioni.

Come si deduce da quanto sopra esposto, la soluzione tecnica innovativa qui descritta presenta le seguenti caratteristiche vantaggiose:

- specifica struttura del co-doping e assenza di nanostrutture sulla superficie;
- utilizzo di precursori non tossici e a basso costo (in particolare, non vengono utilizzati solventi organici e metalli nobili);
- metodo di produzione molto veloce mediante sintesi a microonde, molto

riproducibile e con alta resa;

- possibilità di modulare la quantità di agente dopante in fase di sintesi;
- nessun processo post-sintesi quali, ad esempio, trattamenti termici aggiuntivi.

Dalla descrizione qui sopra riportata è evidente, quindi, come il materiale elettrodico, il metodo di produzione di tale materiale elettrodico ed il sistema elettrochimico comprendente tale materiale elettrodico secondo la presente invenzione permettano di raggiungere gli scopi proposti.

È altrettanto evidente, ad un tecnico del ramo, che è possibile apportare modifiche e ulteriori varianti alla soluzione descritta con riferimento alle figure allegate, senza per questo fuoriuscire dall'insegnamento della presente invenzione e dall'ambito di protezione come definito dalle rivendicazioni allegate.

RIVENDICAZIONI

1. Materiale elettrodico (1) comprendente:
   - una prima porzione conduttiva (2), ed
   - una seconda porzione elettrochimicamente attiva (3),

   in cui la prima (2) e la seconda (3) porzione sono strutturalmente integrate ed in cui la prima porzione (2) comprende ossido di grafene ridotto (rGO),
   caratterizzato dal fatto che sono presenti azoto (N) ed un metallo di transizione (M).
2. Materiale elettrodico (1) secondo la rivendicazione 1, in forma di polvere.
3. Metodo di produzione di un materiale elettrodico (1) comprendente le seguenti fasi:
   - predisporre un reattore chiudibile (10) (fase 100);
   - predisporre ossido di grafene (GO) (fase 101);
   - disperdere l'ossido di grafene (GO) in acqua, così ottenendo una dispersione acquosa di ossido di grafene (11) (fase 102);
   - aggiungere un composto di azoto (12) e lasciarlo dissolvere nella dispersione acquosa di ossido di grafene (11) (fase 103);
   - aggiungere un composto di un metallo di transizione (13) e lasciarlo dissolvere nella dispersione acquosa di ossido di grafene (11) (fase 104);
   - chiudere il reattore e riscaldarlo fino ad una temperatura determinata per un periodo di tempo determinato (fase 105);
   - lasciare riposare fino a pressione ambientale, così ottenendo un materiale elettrodico (1) ed una fase liquida surnatante (14) comprendente impurezze, il materiale elettrodico (1) comprendendo:
     - una prima porzione conduttiva (2), ed
     - una seconda porzione elettrochimicamente attiva (3),

     in cui la prima (2) e la seconda (3) porzione sono strutturalmente integrate ed in cui la prima porzione (2) comprende ossido di grafene ridotto (rGO),
     il materiale elettrodico (1) essendo caratterizzato dal fatto che sono presenti azoto (N) ed un metallo di transizione (M) (fase 106);

- separare il materiale elettrodico (1) dalla fase liquida surnatante (14) (fase 107); e
- asciugare il materiale elettrodico (1), così ottenendo materiale elettrodico (1) in polvere (fase 108).

4. Metodo di produzione di un materiale elettrodico (1) secondo la rivendicazione 3, in cui il metallo di transizione (M) è scelto tra manganese, rame, zinco, cobalto e nichel, preferibilmente è manganese o rame, ed in cui il composto del metallo di transizione (13) è scelto tra i sali solubili in acqua, preferibilmente solfati o acetati, di detto metallo di transizione (M).
5. Metodo di produzione di un materiale elettrodico (1) secondo la rivendicazione 3 o 4, in cui la temperatura determinata varia tra 150 e 200 °C ed in cui il periodo di tempo determinato varia tra 10 e 20 minuti.
6. Metodo di produzione di un materiale elettrodico (1) secondo la rivendicazione 5, in cui la temperatura determinata è di 180 °C ed in cui il periodo di tempo determinato è di 15 minuti.
7. Sistema elettrochimico comprendente:
   - un primo elettrodo (21) comprendente
     - materiale elettrodico (1) in forma di polvere comprendente
       - una prima porzione conduttiva (2), ed
       - una seconda porzione elettrochimicamente attiva (3),

       in cui la prima (2) e la seconda (3) porzione sono strutturalmente integrate ed in cui la prima porzione (2) comprende ossido di grafene ridotto (rGO),

       il materiale elettrodico (1) essendo caratterizzato dal fatto che sono presenti azoto (N) ed un metallo di transizione (M);
     - un legante (4);
     - un collettore di corrente (5);
   - un secondo elettrodo (22);
   - un elettrolita (23).
8. Sistema elettrochimico secondo la rivendicazione 7, comprendente inoltre un setto

separatore (30).

9. Sistema elettrochimico secondo la rivendicazione 7 o 8, in cui il secondo elettrodo (22) è un anodo o un catodo per applicazione catalitica.
10. Sistema elettrochimico secondo la rivendicazione 7 o 8, in cui il secondo elettrodo (22) è un anodo o un catodo per applicazione energetica.
11. Sistema elettrochimico secondo la rivendicazione 7 o 8, in cui il secondo elettrodo (22) è uguale al primo elettrodo (21).
12. Sistema elettrochimico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 11, in cui
    - il legante (4) è un polimero;
    - il collettore di corrente (5) è un materiale ad alta conducibilità elettronica, preferibilmente metallo o grafite;
    - l'elettrolita (23) è una soluzione od un gel ad alta conducibilità ionica.

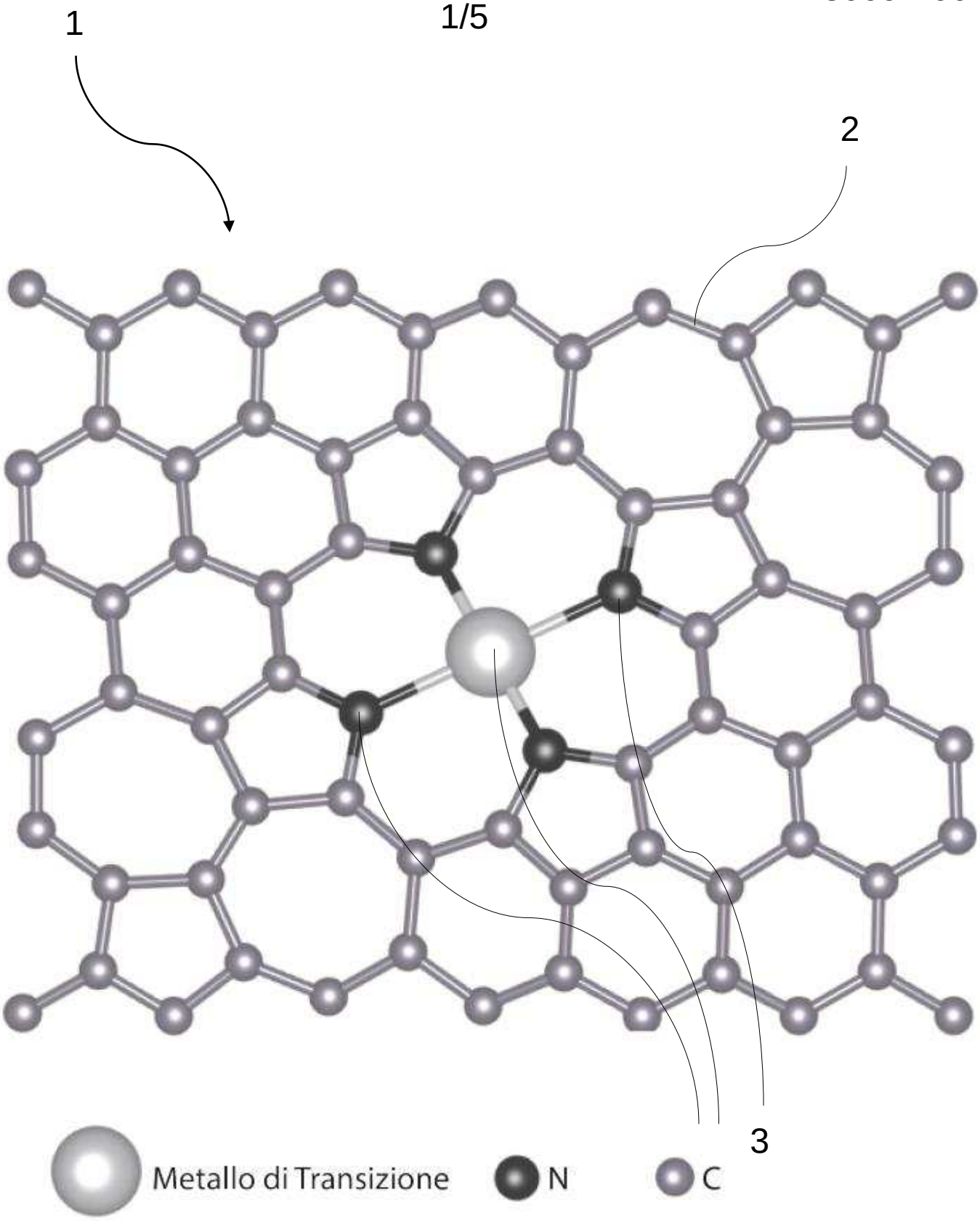

Fig. 1

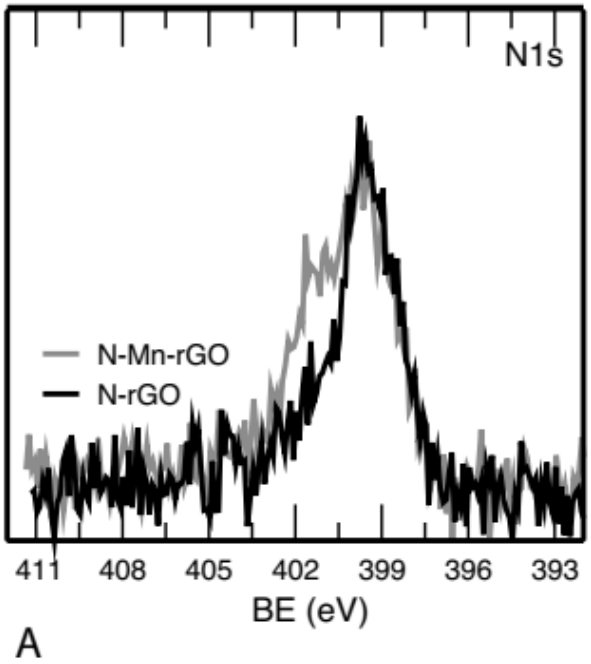

Fig. 2A

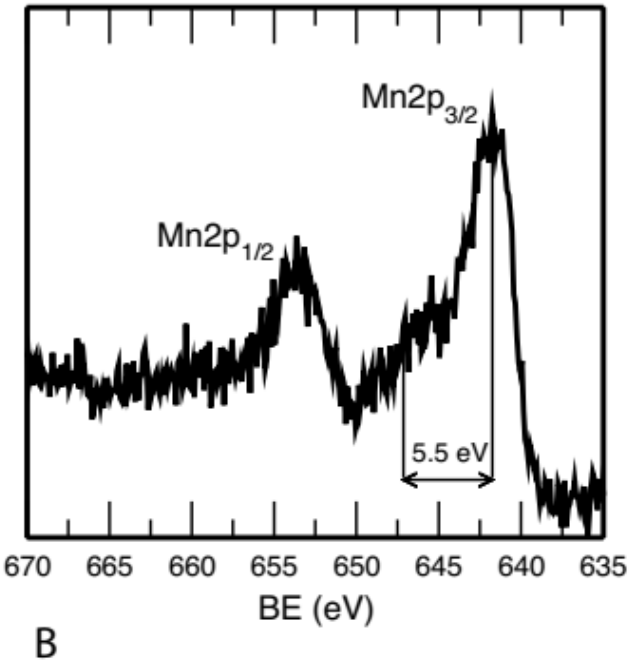

Fig. 2B

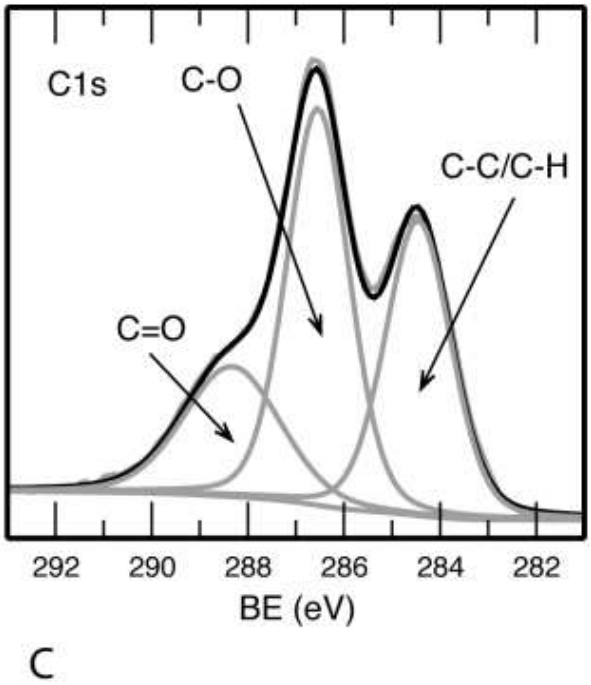

Fig. 2C

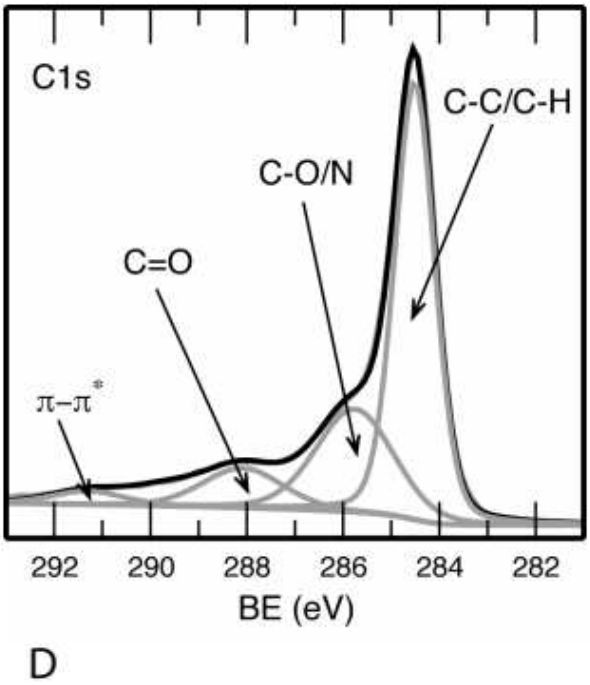

Fig. 2D

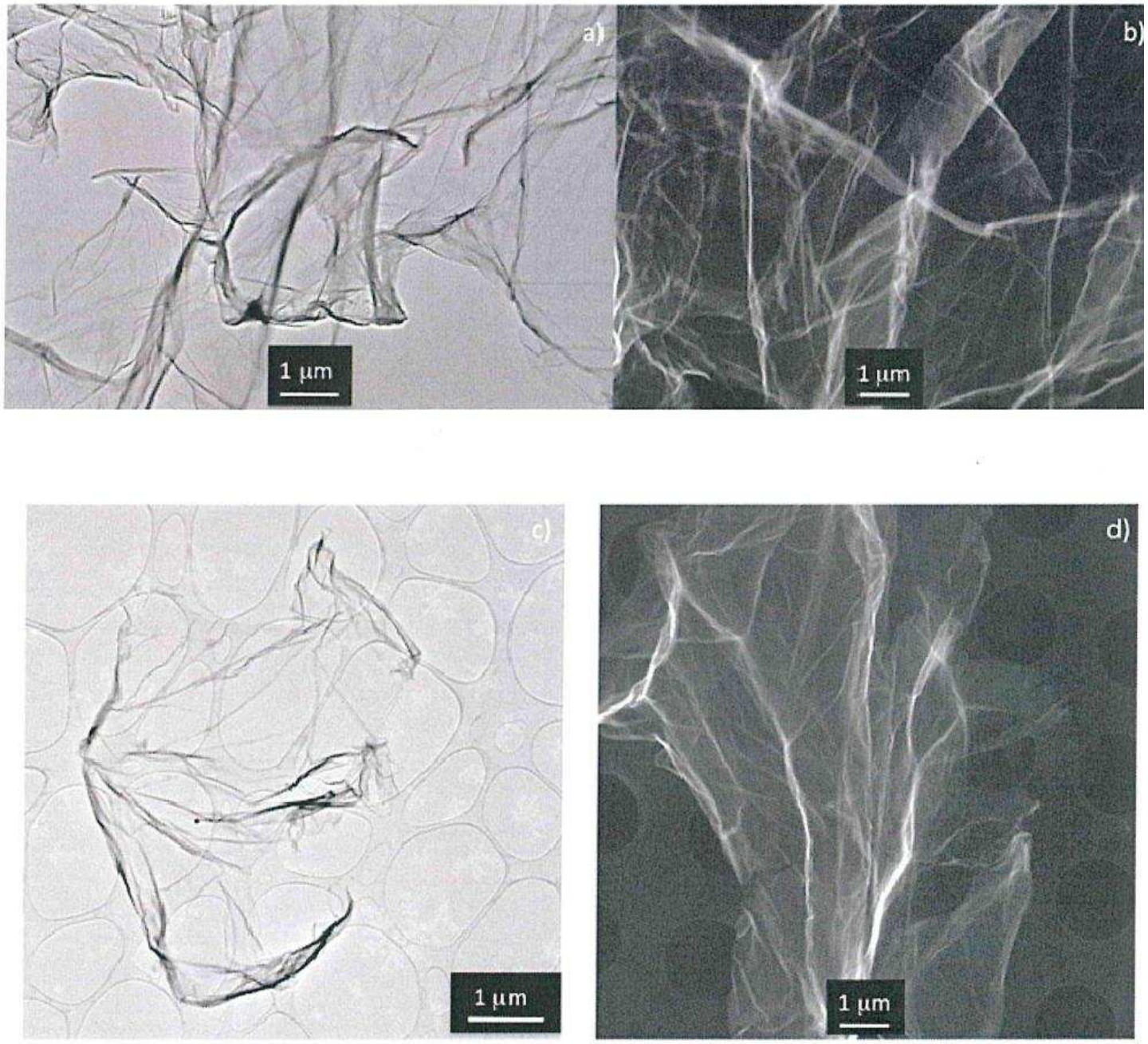

Fig. 3

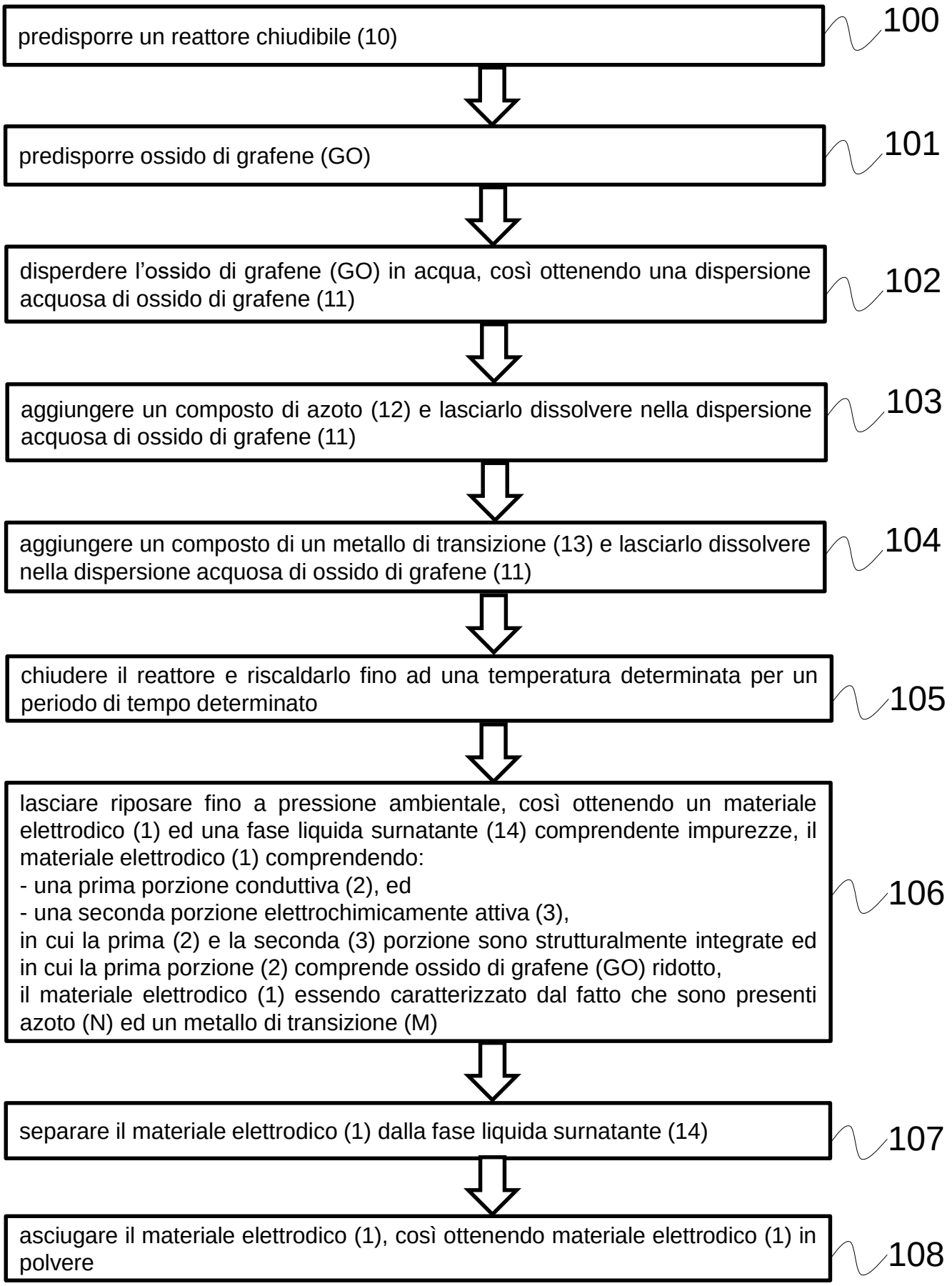
predisporre un reattore chiudibile (10)
100
predisporre ossido di grafene (GO)
101
disperdere l'ossido di grafene (GO) in acqua, così ottenendo una dispersione acquosa di ossido di grafene (11)
102
aggiungere un composto di azoto (12) e lasciarlo dissolvere nella dispersione acquosa di ossido di grafene (11)
103
aggiungere un composto di un metallo di transizione (13) e lasciarlo dissolvere nella dispersione acquosa di ossido di grafene (11)
104
chiudere il reattore e riscaldarlo fino ad una temperatura determinata per un periodo di tempo determinato
105
lasciare riposare fino a pressione ambientale, così ottenendo un materiale elettrodico (1) ed una fase liquida surnatante (14) comprendente impurezze, il materiale elettrodico (1) comprendendo:
- una prima porzione conduttiva (2), ed
- una seconda porzione elettrochimicamente attiva (3),
in cui la prima (2) e la seconda (3) porzione sono strutturalmente integrate ed in cui la prima porzione (2) comprende ossido di grafene (GO) ridotto,
il materiale elettrodico (1) essendo caratterizzato dal fatto che sono presenti azoto (N) ed un metallo di transizione (M)
106
separare il materiale elettrodico (1) dalla fase liquida surnatante (14)
107
asciugare il materiale elettrodico (1), così ottenendo materiale elettrodico (1) in polvere
108

Fig. 4

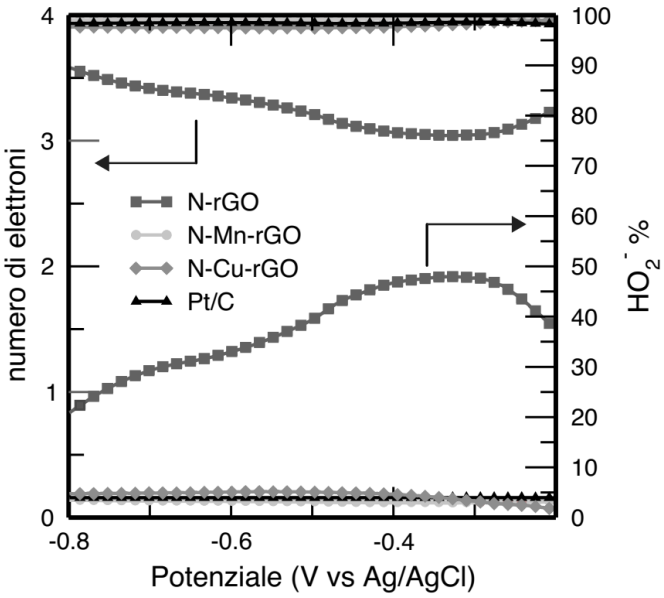

Fig. 5A

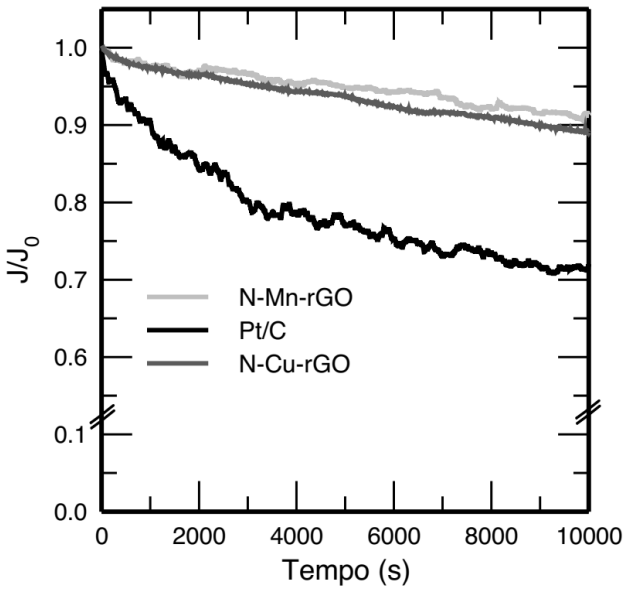

Fig. 5B

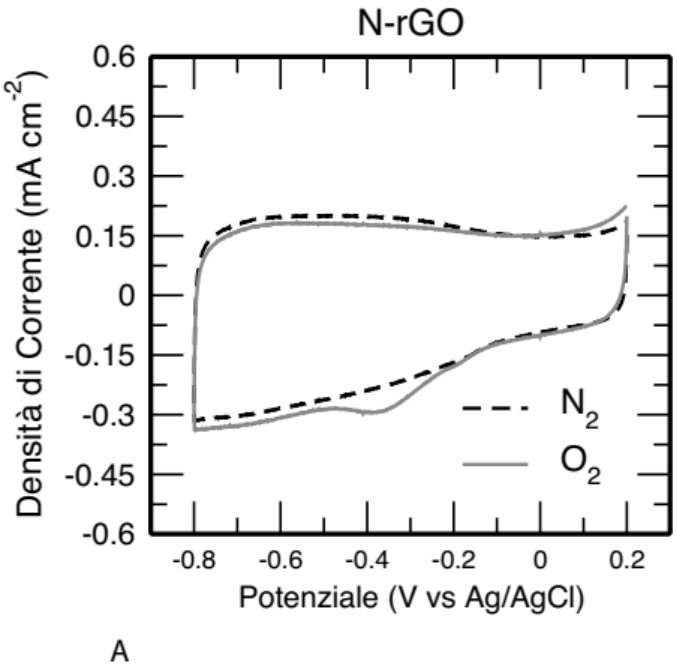

Fig. 6A

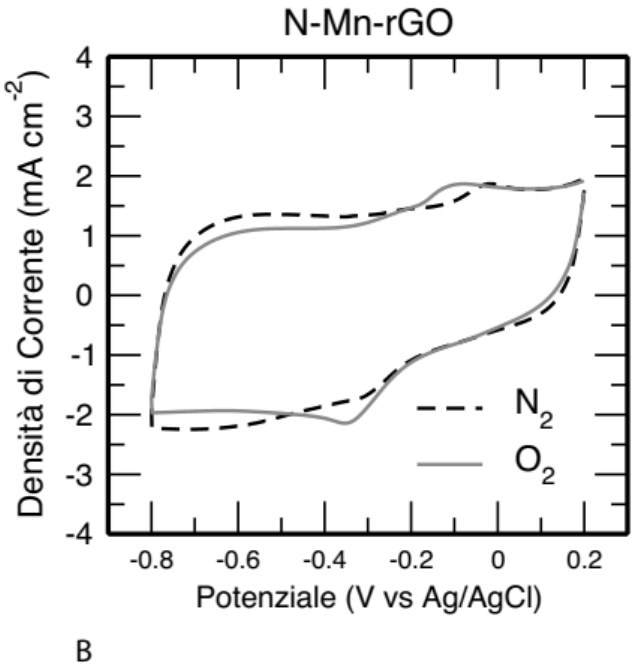

Fig. 6B