



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00787

(22) Data de depozit: 04.08.2011

(41) Data publicării cererii:
29.03.2013 BOPI nr. 3/2013

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE - CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• HRISTEA GABRIELA,
STR. TÂRGU NEAMȚ NR.34, BLOC A 17,
SC.D, AP. 50, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• LEONAT LUCIA NICOLETA,
ȘOS.MIHAI BRAVU NR.33, BL. P12, AP.34,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) MATERIAL CARBONIC PENTRU DEIONIZARE CAPACITIVĂ
A APEI ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material carbonic utilizat pentru deionizarea apei marine. Materialul conform invenției se obține printr-un procedeu în 5 etape: într-o primă etapă se prepară un hidrogel organic, prin policondensarea rezorcinei cu formaldehidă într-un raport 1:2, în prezența unui catalizator bazic; într-o a doua etapă se impregnează cu 1% hidrogel o împăslitură carbonică, ce, într-o a treia etapă, este supusă uscării, după care, într-o a patra etapă, materialul este tratat termic la o temperatură de 800...950°C, în atmosferă controlată, iar

în final, în a cincea etapă, materialul rezultat este activat chimic prin atac acid, rezultând un material carbonic majoritar microporos, cu densitate aparentă de 0,14...0,80 g/cmc, suprafață specifică: 100...650 mp/g, conductivitate electrică de 0,5...10 Ω și capacitate electrochimică de 25 uF/cmp...700 mF/cmp.

Revendicări: 1
Figuri: 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2011 00 787
Data depozit 04-08-2011

24

Material carbonic pentru deionizare capacitiva a apei si procedeu de obtinere

Inventia se refera la un material carbonic pentru deionizare capacitiva a apei si procedeu de obtinere, pe baza de xerogel carbonic destinat tratamentelor de desalinizare a apei de mare. Materialul carbonic conform inventiei se utilizeaza ca material de electrod in dispozitive de deionizare capacitiva a apei.

Se cunosc:

aerogeluri carbonice - materiale similare xerogelurilor carbonice, cu destinatie tratamente de desalinizare a apei de mare; aceste materiale sunt utilizate drept electrozi in dispozitive de tip deionizare capacitiva (CDI); tot in acest sens pentru desalinizarea apei de mare au fost utilizati electrozi realizati din carbon activ (pulbere);

deionizarea capacitiva (CDT :capacitive deionization technology-[1]) a fost identificata si testata ca o potentiala metoda alternativa de desalinizare masiva in laboratoarele Lawrence Livermore (Berkeley SUA). *Principiul tehnologiei CDI:* electrozi cu suprafata specifica mare incarcati electric pot adsorbi cantitativ diferite componente ionice din apa. Pina in prezent in ciuda activitatii considerabile de cercetare relativ la sistemele CDI nu s-a depasit stadiul de statie pilot, instalatie de laborator sau unitati demonstrative pentru a se ajunge la nivelul comercializarii. Cel mai important aspect al acestei tehnologii il constituie materialul de electrod. Companii care activeaza in domeniul CDI: *Biosource Inc. si Sabrex of Texas, Capacitive Deionization Technology Systems Inc., ENPAR Technologies Inc. Ontario Canada.* Se mentioneaza ca toate tehnologiile amintite fac uz de aerogeluri carbonice ca material de electrod.

Celule electrochimice cu electrozi de aerogel carbonic; astfel de celule electrochimice constau in stive de electrozi (perechi de electrozi dispusi fata in fata) si care sub o incarcare de potential functioneaza in mod capacitiv (pentru indepartarea dversilor contaminanti dintr-un efluent lichid). Electrodializa cu membrane bipolare poate fi utilizata pentru indepartarea sarurilor neutre in componentele lor: acide sau bazice astfel incat reciclarea sa devina posibila cu minime riscuri pentru mediu. Electrodializa insa nu este un proces 100% eficient generand curenti de apa cu dilutii diferite de NaNO_3 pe linga HNO_3 si NaOH . Electrozii de aerogel carbonic pot fi utilizati pentru indepartarea NaNO_3 dintr-un efluent, concentrandu-l pentru reciclare intr-o celula de electrodializa. Solutiile (apa de tratat) sunt trecute prin stive de electrozi de aerogel carbonic, fiecare avand o suprafata specifica mare ($400\text{-}1000\text{m}^2/\text{g}$) si o rezistivitate electrica scazuta ($< 40\text{m}\Omega\text{cm}$). Dupa polarizare ionii de Na^+ si NO_3^- , sunt indepartati din electrolit de catre campul electric impus si mentinuti in stratul dublu electric format la suprafata electrozilor. Acest proces este capabil sa indeparteze si alte impuritati ca de ex: metale grele dizolvate sau coloizi in suspensie.

Materialele cunoscute si utilizate pina in prezent ca electrozi in dispozitive cu tehnologie de tip deionizare capacitiva a apei prezinta **urmatoarele dezavantaje**:

carbonul activ, carbonul sticlos, spumele carbonice, diferitele tipuri de grafit sintetic si recent aerogelurile carbonice se comporta diferit in raport cu structura si proprietatile lor atunci cand sunt folosite ca electrozi in dispozitive de tratare a apei. Carbonul activ este ieftin dar conductivitatea sa electrica este nesatisfacatoare (aproape non conductiv) Carbonul tratat intre 600 si 800°C (asa numitul carbonul "soft" manifesta o capacitate electrochimica raportata la greutate de 2 sau 3 ori mai mare decat a grafitului dar dezavantajul major il reprezinta ireversibilitatea capacitatii electrochimice (ca valoare) si instabilitatea la revenire (poor cycle stability). Aerogelurile carbonice desi elimina o serie din dezavantajele enumerate mai sus presupune o *tehnologie costisioare* ce implica uscarea supercritica- la temp. CO₂ lichid (raportat la un modul de desalinizare capacitiv – dintre toate elementele modulului pretul electrodului este cel mai mare) si un *timp indelungat de procesare* (2 saptamani cu tehnologia existenta pentru obtinerea de masa activa la nivelul sutelor de grame). Ca tehnologie, deionizarea capacitiva are ca dezavantaje majore: 1. inexistenta datelor operationale pe termen lung (necesare pentru sisteme de dimensiuni industriale) si 2. dificultatea de a preconiza durata de viata a electrodului si/sau efectul de colmatare a electrodului datorat conditiilor biologice/chimice –din aceleasi considerente expuse la pct.1.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia: obtinerea unui material xerogel carbonic care sa prezinte caracteristici fizico-chimice, morfologie si structura care sa faciliteze adsorbția (sorbția fizica) anumitor saruri din apa de mare, respectiv ioni ca : Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁺, Fe₂⁺, NH₄⁺

Scopul inventiei: obtinerea unui material xerogel carbonic cu un sistem de pori controlabil in domeniul nanometrilor, sa prezinte stabilitate chimica si fizica, conductivitate electrica (la plafonul cerut de aplicatie, robustete si manevrabilitate.

Material carbonic pentru deionizare capacitiva a apei si procedeu de obtinere, conform inventiei, pe baza de geluri organice de tip rezorcina-formaldehida (RF), **inlatura dezavantajele mai sus mentionate prin aceea ca se realizeaza in 5 etape:** in prima etapa se obtine un hidrogel organic in urma policondensarii rezorcinei cu formaldehida (raport molar R:F de 1:2; raport molar catalizator (C) :R de 1: 10; 1: 200; 1: 1000) in prezenta unui catalizator bazic; in a doua etapa o impaslitura carbonica este impregnata (cu 1%) cu hidrogelul obtinut in prima etapa; in a treia etapa materialul compozit rezultat in urma impregnarii este supus uscarii, urmand ca in etapa 4 materialul compozit este tratat termic intre 800-950°C in atmosfera controlata; materialul rezultat se caracterizeaza prin: densitate aparenta:0.14-0.80 g/cm³; S_{BET} :100-650m²/g, sistem de pori majoritar microporos (pori mai mici de 2 nm), conductiv electric, R: 0.5-10 Ω.; capacitate electrochimica : 25 μF/cm²- 700 mF/cm²

Inventia prezinta urmatoarele **avantaje**:

relativ la caracteristicile materialului carbonic obtinut:

- obtinerea unei dimensiuni de pori controlabila in domeniul mezo si microporilor (1-50nm);
- controlul dimensiunii de pori prin schimbarea concentratiei reactantilor;
- suprafata specifica a xerogelului carbonic cuprinsa intre 100-650 m²/g (fara a fi impregnat) ;
- densitate aparenta: 0.14- 0.80 g/cm³;
- tehnologie ne-costisitoare (ceea ce implica un cost redus de obtinere a materialului de electrod)
- relativ la obtinerea aerogelurilor carbonice –materiale similare xerogelurilor carbonice ce fac obiectul acestei inventii si folosite in scopuri identice .
- materialele carbonice obtinute sunt conductive d.p.v. electric: rezistenta electrica de ordinul Ω (0.5-10 Ω).
- capacitate electrochimica : 25 μ F/cm²- 700 mF/cm²
- datorita caracterului redox suprafata xerogelurilor obtinute conform inventiei prezinta centrii activi (catalitic);
- chimia suprafetei complexa - posibilitati de functionalizare;

Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei in legatura cu figurile nr.1 si nr 2 care reprezinta:

Fig. 1. Izoterma de adsorbtie –desorbtie material carbonic compozit pe baza de xerogel carbonic.

Fig. 2. Diagramele Bode si Nyquist pentru material carbonic pe baza de xerogel carbonic testat in NaCl 0.5 M

Conform inventiei pentru realizarea materialului carbonic pe baza de xerogel carbonic utilizat ca material de electrod , se folosesc urmatoarele materii prime:

- rezorcinol, 99% (Alpha Aesar)
- formaldehida 37%- p.a.
- Na₂CO₃ 99.8% anhidru.
- Impaslitura carbonica (6.35 mm grosime, 99%)

Pentru obtinerea materialului carbonic conform inventiei, materiile prime se dozeaza si se prelucreaza dupa tehnologia urmatoare:

Etapa 1: POLICONDENSARE

Rezorcinolul (R) solid impreuna cu solutia de formaldehida (F) se introduc intr-un recipient de sticla prevazut cu agitare; se porneste agitarea timp de 2 ore pina la dizolvarea completa a

rezorcinolului. După dizolvare, în amestecul de reacție este introdus Na_2CO_3 (C) amestecându-se în continuare. Amestecul de sinteză este lăsat la temperatura camerei 24h în vid. Raportul molar R:F folosit este de 1:2 iar raportul molar C:R utilizat a fost de 1:50; 1:200; 1:500

Etapa 2. IMPREGNARE

Pisla carbonică dezaerată inițial la 105°C în vid, este impregnată prin autoclavare la 80 barr și 40°C un timp determinat cu produsul obținut în etapa 1.

Etapa 3: USCARE

După perioada alocată formării produsului de policondensare conform Etapei 1 și impregnării conform Etapei 2 compusul rezultat, un compozit pe bază de hidrogel, este supus uscării. Într-o primă etapă, materialul rezultat este introdus în etuvă la $50^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ timp de 24h după care temperatura este crescută la 90°C timp de 48h. Materialul rezultat în urma uscării are consistență solidă/monolitică și formă geometrică bine definită.

Etapa 4: PIROLIZA

Materialul compozit rezultat în etapei 3 este supus pirolizei: tratament termic în atmosferă controlată. Temp. max de tratament a fost de $850-900^\circ\text{C}$. Procesul pirolitic a urmat următoarea schemă de tratament: $100-350^\circ\text{C}$ viteză de încălzire $5^\circ\text{C}/\text{min}$, palier de $\frac{1}{2}$ ora la 350°C ; $350-500^\circ\text{C}$ viteză de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, palier $\frac{1}{2}$ ora; $900- T_{\text{max}}$ cu viteză de $10^\circ\text{C}/\text{min}$., palier 4 ore. Gazul utilizat ca atmosferă protectoare: Ar. Gelul organic impregnat în pisla carbonică devine la finalul acestui tratament termic un **xerogel carbonic**.

Etapa 5. ACTIVARE

Produsul de policondensare din etapa 4 se activează prin tratament cu soluții acide. Compozitul pe bază de *xerogel carbonic* este imersat într-o soluție 0.1M de HNO_3 și menținut timp de 3h la 90°C .

În continuare se prezintă caracteristici ale materialului obținut conform procedurii descrise.

Caracteristici ale materialelor carbonice, pe bază de xerogel carbonic obținute conform invenției:

- densitate aparentă: $0.14-0.80 \text{ g}/\text{cm}^3$;
- S_{BET} : $100-650 \text{ m}^2/\text{g}$, sistem de pori majoritar microporos (pori mai mici de 2 nm),
- conductiv electric, Rezistență electrică: $0.5-10 \Omega$;
- capacitate electrochimică: $25 \mu\text{F}/\text{cm}^2- 700 \text{ mF}/\text{cm}^2$
- formă monolitică aspect sticlos.
- culoare: neagră

Revendicari:

1. Material carbonic pentru deionizare capacitiva a apei si procedeu de obtinere, pe baza de xerogel carbonic destinat tratamentelor de desalinizare a apei de mare si utilizat ca material de electrod in dispozitive de deionizare capacitiva a apei, pe baza de geluri organice de tip rezorcina-formaldehida, **caracterizat prin aceea ca se realizeaza in 5 etape**: in prima etapa se obtine un hidrogel organic in urma policondensarii rezorcinei cu formaldehida (raport molar R:F de 1:2; raport molar catalizator (C) :R de 1: 10; 1: 200; 1: 1000) in prezenta unui catalizator bazic; in a doua etapa o impaslitura carbonica este impregnata (cu 1%) cu hidrogelul obtinut in prima etapa; in a treia etapa materialul compozit rezultat in urma impregnarii este supus uscarii, urmand ca in etapa 4 materialul compozit sa fie tratat termic intre 800-950°C in atmosfera controlata; materialul rezultat este activat chimic prin atac acid in etapa 5; materialul carbonic obtinut in etapa 5 se caracterizeaza prin: densitate aparenta:0.14-0.80 g/cm³, S_{BET} :100-650m²/g, sistem de pori majoritar microporos (pori mai mici de 2 nm), conductiv electric R:0.5-10Ω, capacitate electrochimica : 25 μF/cm²- 700 mF/cm²

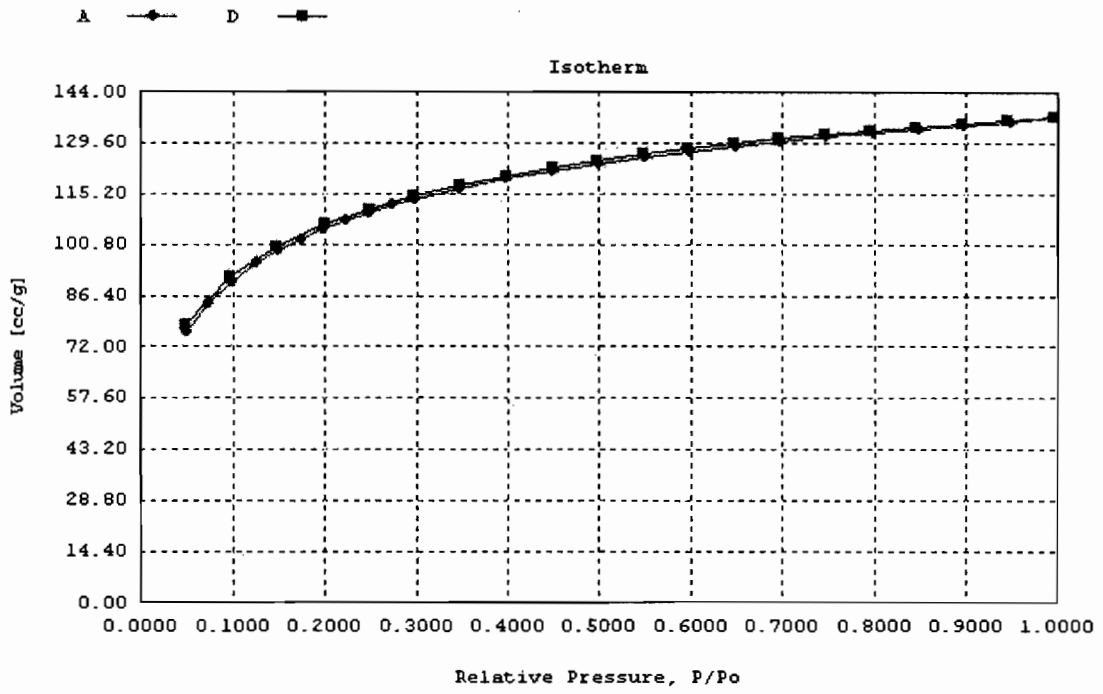


Fig. 1

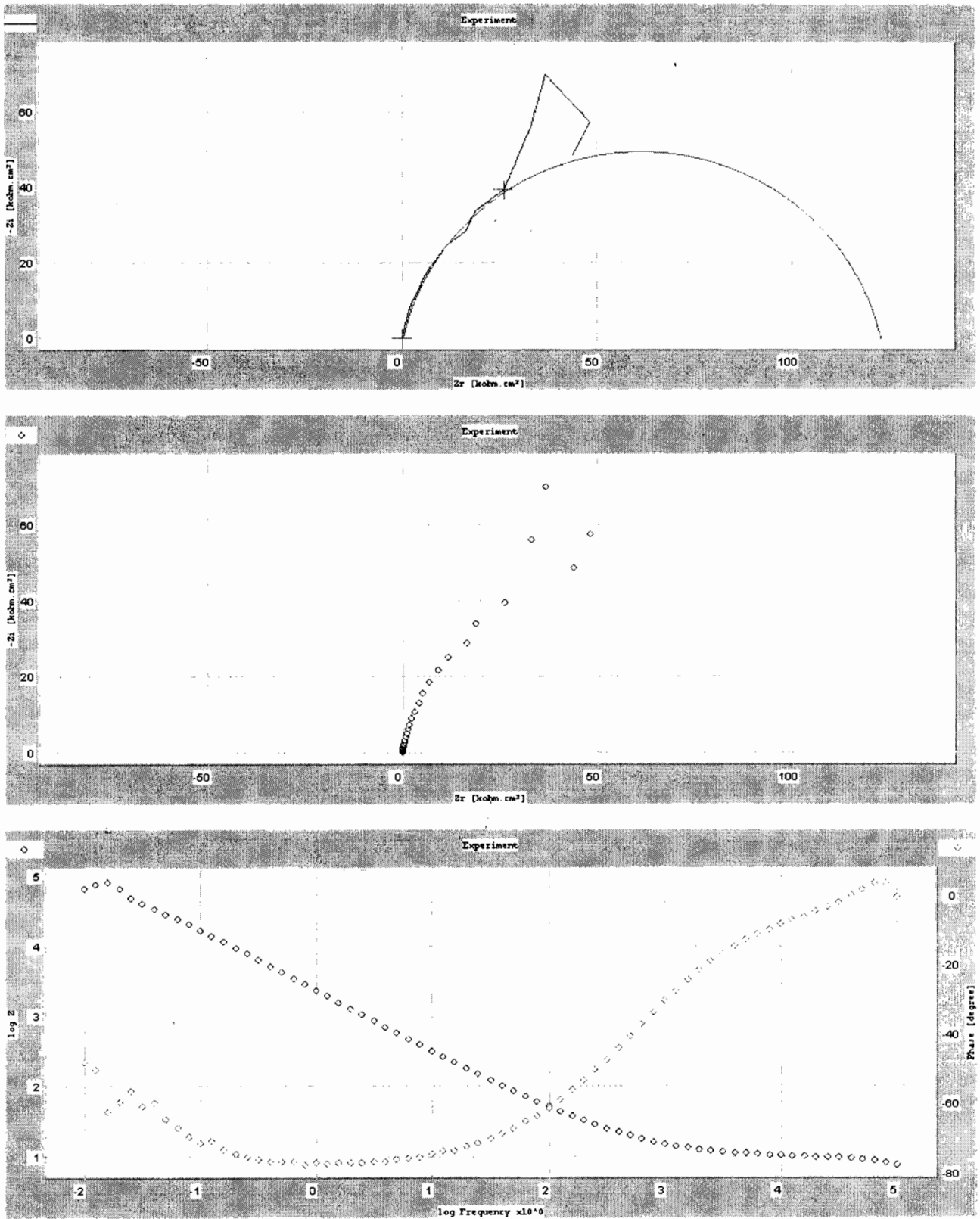


Fig.2 .

R1 : 6.852 ohm.cm²
R2 : 122.7 kohm.cm²

C (capacitate electrochimica) : 51.84 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$