



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00787**

(22) Data de depozit: **04.08.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.06.2015** BOPI nr. **6/2015**

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

(73) Titular:
• **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, BL.A 17, SC.D,
ET.1, AP.50, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **LEONAT LUCIA NICOLETA,
ȘOS.MIHAI BRAVU NR.33, BL.P 12, AP.34,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2009/0017339 A1; RO 125703 A2

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



RO 128203 B1

1 Invenția se referă la un material carbonic pentru deionizarea capacitivă a apei, pe
bază de xerogel carbonic și la procedeul de obținere a acestuia, destinat tratamentelor de
3 desalinizare a apei de mare. Materialul carbonic, conform invenției, se utilizează ca material
de electrod în dispozitive de deionizare capacitivă a apei.

5 Se cunosc **aerogeluri carbonice** - materiale similare xerogelurilor carbonice, cu
destinație în tratamente de desalinizare a apei de mare; aceste materiale sunt utilizate drept
7 electrozi în dispozitive de tip deionizare capacitivă (CDI); tot în acest sens, pentru
desalinizarea apei de mare, au fost utilizați electrozi realizați din carbon activ (pulbere);

9 **Deionizarea capacitivă** (*CDT capacitive deionization technology*, conform M.D.
Andelman, "The flow through capacitor: a new tool in wastewater purification", Filtr. Separat.,
11 35 (1998) 354-348) a fost identificată și testată ca o potențială metodă alternativă de
desalinizare masivă în laboratoarele Lawrence Livermore (Berkeley SUA). *Principiul*
13 *tehnologiei CDI*: electrozi cu suprafața specifică mare încărcăți electric pot adsorbi cantitativ
diferite componente ionice din apă. Până în prezent, în ciuda activității considerabile de
15 cercetare relativ la sistemele CDI nu s-a depășit stadiul de stație pilot, instalație de laborator
sau unități demonstrative pentru a se ajunge la nivelul comercializării. Cel mai important
17 aspect al acestei tehnologii îl constituie materialul de electrod. Companii care activează în
domeniul CDI: *Biosource Inc. și Sabrex of Texas, Capacitive Deionization Technology*
19 *Systems Inc., ENPAR Technologies Inc. Ontario Canada*. Se menționează că toate
tehnologiile amintite fac uz de aerogeluri carbonice ca material de electrod.

21 **Celule electrochimice** cu electrozi de aerogel carbonic; astfel de celule
electrochimice constau în stive de electrozi (perechi de electrozi dispuși față în față) și care
23 sub o încărcare de potențial funcționează în mod capacitiv (pentru îndepărtarea diversilor
contaminanți dintr-un efluent lichid). Electrodializa cu membrane bipolare poate fi utilizată
25 pentru îndepărtarea sărurilor neutre în componentele lor acide sau bazice astfel încât
reciclarea să devină posibilă cu minime riscuri pentru mediu. Electrodializa însă nu este un
27 proces 100% eficient, generând curenți de apă cu diluții diferite de NaNO_3 pe lângă HNO_3
și NaOH . Electrozii de aerogel carbonic pot fi utilizați pentru îndepărtarea NaNO_3 dintr-un
29 efluent, concentrându-l pentru reciclare într-o celulă de electrodializă. Soluțiile (apă de tratat)
sunt trecute prin stive de electrozi de aerogel carbonic, fiecare având o suprafața specifică
31 mare ($400 \dots 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) și o rezistivitate electrică scăzută ($< 40 \text{ m}\Omega\text{cm}$). După polarizare,
ionii de Na^+ și NO_3^- sunt îndepărtați din electrolit de către câmpul electric impus și menținuți
33 în stratul dublu electric format la suprafața electrozilor. Acest proces este capabil să
îndepărteze și alte impurități, ca de exemplu: metale grele dizolvate sau coloizi în suspensie.

35 Stadiul tehnicii menționează prezența aerogelurilor și a xerogelurilor organice,
utilizate în diferite domenii. Astfel, cererea de brevet **US 2009/0017339 A1** se referă la o
37 metodă pentru formarea unui anod rigid, ranforsat, monolit, care cuprinde furnizarea unei
soluții de aerogel sau xerogel organic, constituit din cel puțin un fenol și o aldehydă, și un
39 catalizator carbonat alcalin, la care se adugă un material de ranforsare pe bază de carbon,
după care amestecul se gelificază, pentru a se forma un gel care se usucă și se supune
41 pirolizei, pentru a se forma un aerogel sau xerogel care poate fi folosit drept anod în pile de
combustie pentru producerea curentului electric. De asemenea, **RO 125703 A2** se referă la
43 un material xerogel carbonic, dopat cu platină, utilizat ca electrod pentru pile de combustie
pe bază de geluri organice de tip rezorcină-formaldehidă, care se obține printr-un procedeul
45 de obținere care constă în obținerea hidrogelului din rezorcină și formaldehydă în prezența
unui catalizator bazic, urmată de uscare prin liofilizare la -30°C și tratare termică la
47 $850 \dots 900^\circ\text{C}$, xerogelul pulbere obținut fiind apoi dopat prin imersare în soluție de H_2PtCl_6 ,
urmată de reducere cu Na_2BH_4 .

RO 128203 B1

Materialele cunoscute și utilizate până în prezent ca electrozi în dispozitive cu tehnologie de tip deionizare capacitivă a apei prezintă următoarele dezavantaje: carbonul activ, carbonul sticlos, spumele carbonice, diferitele tipuri de grafit sintetic și recent, aerogelurile carbonice se comportă diferit în raport cu structura și proprietățile lor atunci când sunt folosite ca electrozi în dispozitive de tratare a apei. Carbonul activ este ieftin, dar conductivitatea sa electrică este nesatisfăcătoare (aproape non-conductiv). Carbonul tratat între 600 și 800°C (așa numitul carbonul "soft" manifestă o capacitate electrochimică raportată la greutate de 2 sau 3 ori mai mare decât a grafitului, dar dezavantajul major îl reprezintă ireversibilitatea capacității electrochimice (ca valoare) și instabilitatea la revenire (poor cycle stability). Aerogelurile carbonice, deși elimină o serie dintre dezavantajele enumerate mai sus, presupun o *tehnologie costisitoare* ce implică uscarea supercritică - la temperatura CO₂ lichid (raportat la un modul de desalinizare capacitiv - dintre toate elementele modului, prețul electrodului este cel mai mare) și un *timp îndelungat de procesare* (2 săptămâni cu tehnologia existentă pentru obținerea de masă activă la nivelul sutelor de grame). Ca tehnologie, deionizarea capacitivă are ca dezavantaje majore: 1. inexistența datelor operaționale pe termen lung (necesare pentru sisteme de dimensiuni industriale) și 2. dificultatea de a preconiza durata de viață a electrodului și/sau efectul de colmatare a electrodului, datorat condițiilor biologice/chimice - din aceleași considerente expuse la pct. 1.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în îmbunătățirea caracteristicilor fizico-chimice, a morfologiei și a structurii materialelor de tip xerogel carbonic, pentru a facilita adsorbția sărurilor din apa de mare, respectiv, a ionilor ca: Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁺, Fe₂⁺, NH₄⁻.

Materialul carbonic pentru deionizarea capacitivă a apei, de tip xerogel carbonic, pe bază de geluri organice de tip rezorcină-formaldehidă, conform invenției, înlătură dezavantajele mai sus menționate, prin aceea că are o structură monolitică, cu o densitate aparentă de 0,14...0,80 g/cm³, cu un sistem de pori majoritar microporos, cu pori mai mici de 2 nm și cu o suprafață S_{BET} de 100...650 m²/g, o conductivitate electrică de 0,5...10 Ω, o capacitate electrochimică de 25 ...700 mF/cm².

Procedeele de obținere a materialului carbonic definit mai sus constă în obținerea unui hidrogel organic în urma policondensării rezorcinei cu formaldehida, într-un raport molar de 1:2, în prezența unui catalizator bazic, cum ar fi carbonat de sodiu, la un raport molar rezorcină:catalizator selectat dintre 1:10, 1:200 și 1:500, urmată de impregnarea hidrogelului în proporție de 1% într-o împâslitură carbonică prin autoclavare la 40°C și 80 bari, după care materialul compozit rezultat este supus uscării la 50°C, timp de 24 h, și 90°C, timp de 48 h și pirolizei la o temperatură cuprinsă între 800 și 950°C în atmosferă controlată, iar în final, materialul rezultat este activat chimic prin atac acid.

Conform invenției, se urmărește obținerea unui material xerogel carbonic cu un sistem de pori controlabil în domeniul nanometrilor, să prezinte stabilitate chimică și fizică, conductivitate electrică, la plafonul cerut de aplicație, robustețe și manevrabilitate.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- obținerea unei dimensiuni de pori controlabilă în domeniul mezo și microporilor (1...50 nm);

- controlul dimensiunii de pori prin schimbarea concentrației reactanților;

- tehnologie necostisitoare (ceea ce implică un cost redus de obținere a materialului de electrod);

- datorită caracterului redox, suprafața xerogelurilor obținute conform invenției prezintă centrii activi (catalitic);

- chimia complexă a suprafeței oferă posibilități de funcționalizare.

RO 128203 B1

1 Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1 și 2,
care reprezintă:

3 - fig. 1, izoterma de adsorbție - desorbție material carbonic compozit pe bază de
xerogel carbonic;

5 - fig. 2, diagramele Bode și Nyquist pentru material carbonic pe bază de xerogel
carbonic testat în NaCl 0,5 M.

7 **Exemplu.** Conform invenției, pentru realizarea materialului carbonic pe bază de
xerogel carbonic utilizat ca material de electrod, se folosesc următoarele materii prime:

9 - rezorcină, 99% (*Alpha Aesar*);

- formaldehidă 37% - p. a;

11 - Na₂CO₃ 99,8% anhidru;

- împăslitură carbonică (6,35 mm grosime, 99%).

13 Pentru obținerea materialului carbonic conform invenției, materiile prime se dozează
și se prelucrează printr-un procedeu constituit din următoarea succesiune de etape:

15 Etapa 1. POLICONDENSARE

17 Rezorcina (R) solidă împreună cu soluția de formaldehidă (F) se introduc într-un
recipient de sticlă prevăzut cu agitare; se pornește agitarea timp de 2 h până la
19 dizolvarea completă a rezorcinolului. După dizolvare, în amestecul de reacție, este introdus
Na₂CO₃ (C), amestecându-se în continuare. Amestecul de sinteză este lăsat la temperatura
camerei 24 h în vid. Raportul molar R:F folosit este de 1:2, iar raportul molar C:R utilizat a
21 fost de 1:50; 1:200; 1:500.

23 Etapa 2. IMPREGNARE

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

25 Etapa 3. USCARE

27 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 prima etapă, materialul rezultat este introdus în etuvă la 50°C ±5°C, timp
29 de 24 h, după care temperatura este crescută la 90°C, timp de 48 h.

31 Materialul rezultat în urma uscării are consistență solidă/monolitică și formă
geometrică bine definită.

33 Etapa 4. PIROLIZA

Materialul compozit rezultat în etapa 3 este supus pirolizei: tratament termic în
atmosferă controlată. Temperatura maximă de tratament a fost de 850...900°C. Procesul
35 pirolitic a urmat schema de tratament: 100...350°C viteza de încălzire 5°C/min, palier de 1/2
oră la 350°C; 350...500°C viteza de 5°C/min, palier 1/2 oră; 900 - Tmax. cu viteza de
37 10°C/min, palier 4 h. Gazul utilizat ca atmosferă protectoare: Ar. Gelul organic impregnat în
pâslă carbonică devine la finalul acestui tratament termic un **xerogel carbonic**.

39 Etapa 5. ACTIVARE

41 Produsul de policondensare din etapa 4 se activează prin tratament cu soluții acide.
Compozitul pe bază de *xerogel carbonic* este imersat într-o soluție 0,1 M de HNO₃ și este
menținut timp de 3 h la 90°C.

43 În continuare, se prezintă caracteristici ale materialului obținut conform procedurii
descris. Materialele carbonice obținute conform invenției, pe bază de xerogel carbonic, au
45 următoarele caracteristici:

- densitate aparentă: 0,14...0,80 g/cm³;

47 - S_{BET}: 100...650 m²/g, sistem de pori majoritar microporos (pori mai mici de 2 nm),

- conductivitate electrică, rezistența electrică: 0,5...10 Ω.;

49 - capacitate electrochimică: 25...700 mF/cm²;

- formă monolitică, aspect sticlos;

51 - culoare: neagră.

RO 128203 B1

Revendicări

1. Material carbonic pentru deionizare capacitivă a apei de tip xerogel carbonic, pe bază de gel organic de tip rezorcină-formaldehidă, **caracterizat prin aceea că** are o structură monolitică, cu o densitate aparentă de $0,14...0,80 \text{ g/cm}^3$, cu un sistem de pori majoritar microporos, cu pori mai mici de 2 nm și cu o suprafață S_{BET} de $100...650 \text{ m}^2/\text{g}$, o conductivitate electrică de $0,5...10 \Omega$, o capacitate electrochimică de $25...700 \text{ mF/cm}^2$.
2. Procedeu de obținere a materialului carbonic definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** este constituit din următoarele etape: obținerea unui hidrogel organic în urma policondensării rezorcinei cu formaldehida, într-un raport molar de 1:2, în prezența unui catalizator bazic, cum ar fi carbonat de sodiu, la un raport molar rezorcină:catalizator selectat dintre 1:10, 1:200 și 1:500, urmată de impregnarea hidrogelului în proporție de 1% într-o împâslitură carbonică prin autoclavare la 40°C și 80 bari, după care materialul compozit rezultat este supus uscării la 50°C timp de 24 h și 90°C timp de 48 h, și pirolizei la o temperatură cuprinsă între 800 și 950°C , în atmosferă controlată, iar în final, materialul rezultat este activat chimic prin atac acid.

(51) Int.Cl.
C02F 1/28 (2006.01),
B01J 13/00 (2006.01)

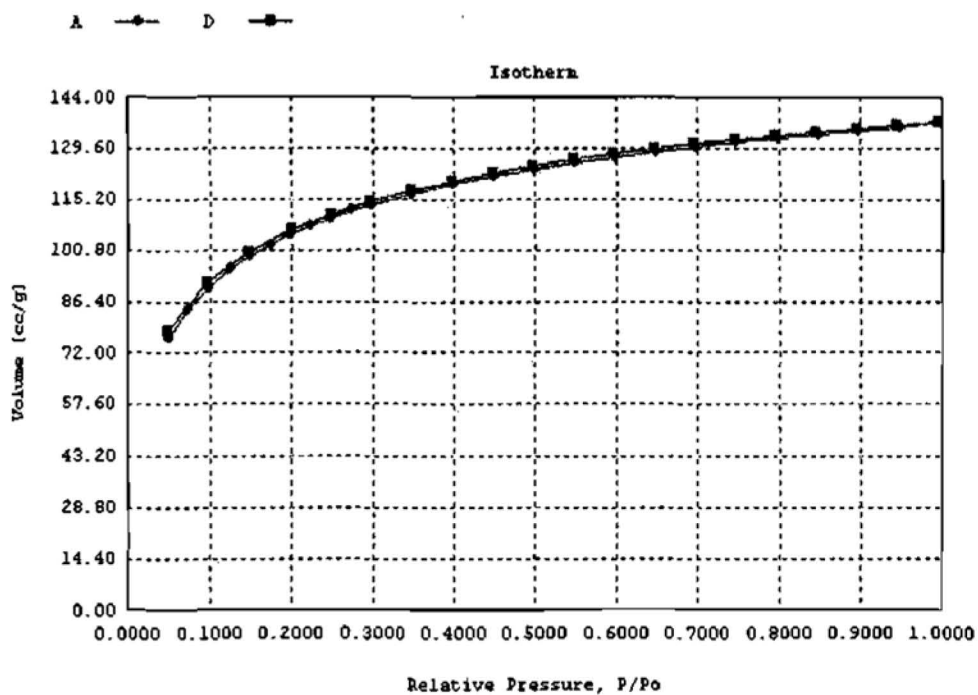


Fig. 1

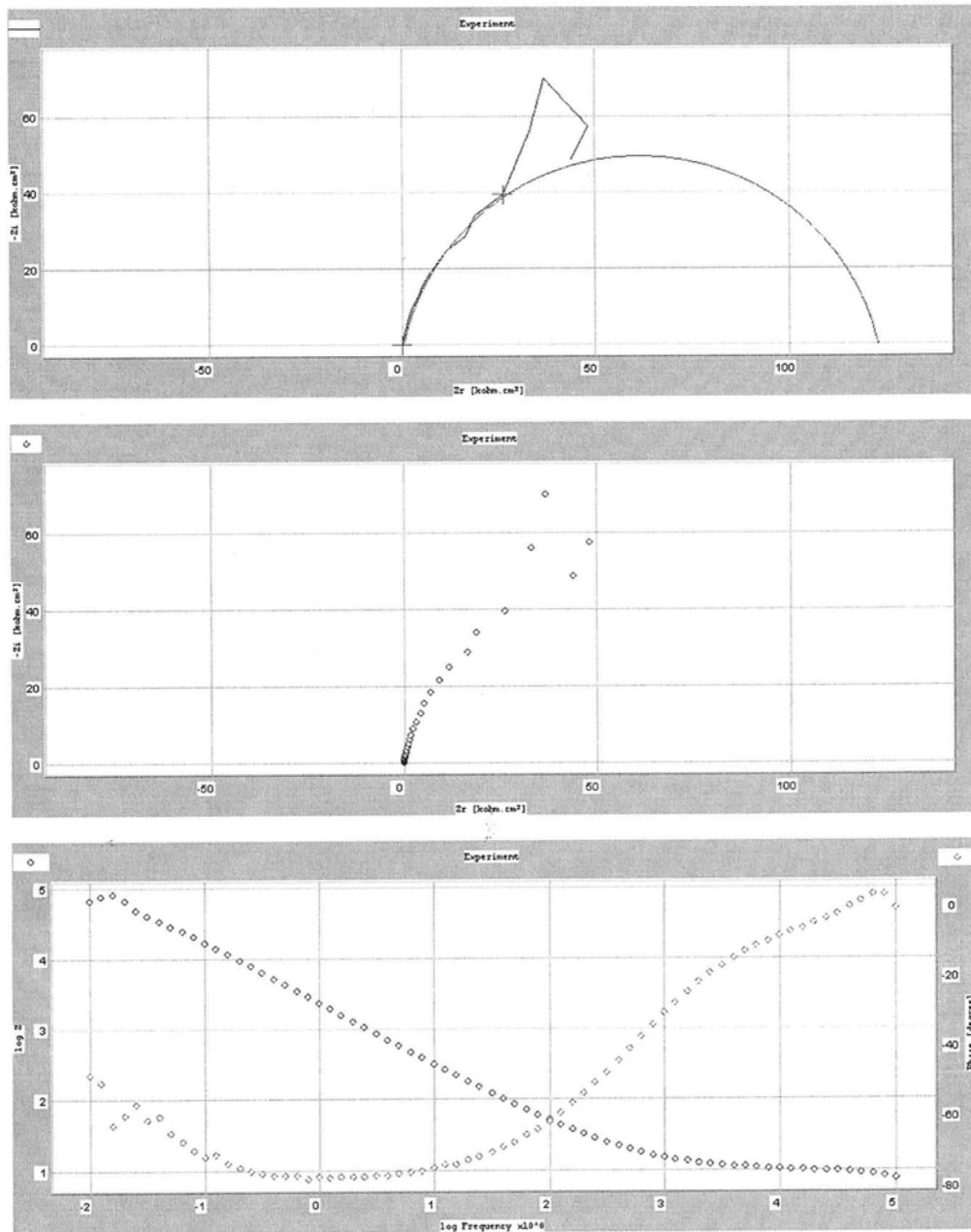


Fig. 2

