



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00718**

(22) Data de depozit: **02/10/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2018** BOPI nr. **7/2018**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2015 BOPI nr. **5/2015**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,**
BD. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 36-46,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **STAMATIN IOAN,** *STR. LACUL PLOPULUI*
NR. 2, BL. P65, AP. 13, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **CEAUS CĂTĂLIN,** *STR. ATOMIȘTILOR,*
NR. 236, BL. 17, SC. 1, ET. 1, AP. 5,
MĂGURELE, IF, RO;
• **BĂLAN ADRIANA ELENA,**
STR. FIZICIENILOR NR. 16, BL. N3, SC. 1,
ET. 2, AP. 17, MĂGURELE, IF, RO;

• **IORDACHE ȘTEFAN MARIAN,**
STR. BUZOENI, BL. M43, SC. 1, ET. 6,
AP. 28, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• **NICHITA CORNELIA,** *STR. ȘTIRBEI VODĂ*
NR. 107, BL. C14, SC. 1, ET. 8, AP. 29,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
Y. HERNANDEZ Ș.A., "HIGH-YIELD
PRODUCTION OF GRAPHENE BY
LIQUID-PHASE EXFOLIATION OF
GRAPHITE", NATURE
NANOTECHNOLOGY, VOL. 3, PP. 563-568,
2008; DAN LI Ș.A., "PROCESSABLE
AQUEOUS DISPERSION OF GRAPHENE
NANOSHEETS", NATURE
NANOTECHNOLOGY, VOL. 3, PP. 101-105,
2008

(54) **GRAFENE MULTI-STRAT ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE**
A ACESTORA



RO 130236 B1

1 Inventția se referă la un nou tip de grafene multi-strat și la procedeul de obținere a
acestora. Produsul prezintă proprietăți optice de absorbantă a radiației solare, hidrofobicitate,
3 conductivitate electrică și termică specifice proprietăților bidimensionale ale planurilor bazale
ale grafitului. Aceste proprietăți sunt superioare materialelor utilizate în prezent în domeniul
5 absorbantelor de radiații din panourile termosolare, celule solare, materiale nanocompozite,
convertori electrochimici de energie, senzori.

7 Literatura de specialitate menționează importanța grafenelor multi-strat datorită
proprietăților fizico-chimice remarcabile, cum ar fi conductivitate termică și electrică,
9 proprietățile optice, rezistența electrică și impermeabilitate ridicate.

11 Grafena reprezintă monostratul de atomi de carbon, împachetați hexagonal într-o
matrice bidimensională sub formă de fagure. Grafena derivă din monostratul bazal al
13 grafitului, fiind elementul de bază în materialele grafitice de toate dimensiunile. Ca element
de bază al tuturor formelor grafitice, grafena este fundația pentru materialele carbonice, ea
putând fi modelată atât în fulerene OD, cât și în nanotuburi 1D, iar aranjamentul vertical al
15 lor duce la formarea grafitului 3D. Grafena este formată din atomi de carbon hibridizați sp^2 ,
încadrându-se în rețeaua hexagonală din cele cinci tipuri bidimensionale de rețele Bravais.

17 Sunt cunoscute procedee de obținere a grafenelor în monostrat prin exfolierea fulgilor
de grafit pe bandă adezivă, respectiv, descompunerea termică în vid înaintat a filmelor de
19 SiC, sau prin depunerea chimică din fază de vapori din precursori carbonici (etilenă, benzen,
dioxid de carbon). Grafenele multi-strat (2-10 straturi) sunt obținute prin procedeul de
21 reducere chimică a oxidului de grafit (GO), exfoliere prin agitare ultrasonică sau mecanică,
exfolierea cu dioxid de carbon (CO_2), în condiții supercritice.

23 Produsele cunoscute și procedeele de obținere a acestora prezintă o serie de
dezavantaje cum ar fi: prezența impurităților, a defectelor structurale și de hibridizare în cazul
25 produselor, și existența unor aspecte legate de toxicitatea solvenților utilizați, și costurile
extrem de ridicate, în cazul procedeelelor. Un alt dezavantaj îl reprezintă metoda de oxidare
27 chimică prin care se obține oxidul de grafit, cum ar fi tratarea fulgilor de grafit natural sau
coloidal cu soluții puternic oxidante, formate din acid sulfuric și permanganat de potasiu,
29 urmată de procedee repetate de spălare și filtrare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se obțin grafene
31 multi-strat lipsite de impurități, fără defecte structurale și de hibridizare, printr-un procedeu
special conceput, prin sinteza în fluide supercritice, într-o singură etapă, care permite
33 eliminarea inconvenientelor menționate.

35 Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele produselor prin aceea că sunt
lipsite de impurități și defecte structurale și de hibridizare, proprietăți demonstrate prin
investigații de spectroscopie Raman, voltametrie ciclică, analiză termo-gravimetrică (TGA),
37 microscopie de forțe atomice (AFM) și microscopie electronică de baleiaj (SEM).

39 Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea
că folosește ca materie primă de exfoliere fulgi de grafit natural sau grafit intumescent
(cunoscut ca și grafit expandabil), și o etapă pregătitoare de ultrasonare într-un amestec de
41 apă distilată și alcool etilic, în rapoarte diferite, cuprinse în intervalul 10/90...95/5 (v/v), timp
de 5...30 min. Ultrasonarea are loc în câmpuri de densitate ultrasonică apropiată de cavitație,
43 unde are loc o preexfoliere. Sinteza sau exfolierea finală are loc într-o singură etapă, în
condiții supercritice, într-un reactor de înaltă presiune, la o temperatură de 300...350°C și
45 presiune cuprinsă în intervalul 150...400 bar, timp de 60...90 min, la o agitare continuă de
90...120 rpm, urmată de etapele de filtrare la vid, spălare cu etanol și uscare în etuva cu vid,
47 la temperatură de 70...100°C, rezultând grafene multi-strat cu un număr de straturi cuprins
între 1 și 5.

RO 130236 B1

Avantajele produsului conform invenției constau în aceea că prezintă conductivitate termică și electrică, proprietăți optice, rezistență electrică și hidrofobicitate ridicate, comparativ cu produsele existente.	1 3
Avantajele procedurii de obținere a grafenelor multi-strat, conform invenției, constau în aceea că produsul este obținut din grafit expandat (intumescent) sau fulgi de grafit natural, printr-o metodă de exfoliere directă, realizată într-o singură etapă, nepoluantă, economică, eficientă și flexibilă.	5 7
Rezultatele investigației fizico-chimice a grafenelor multi-strat realizate în urma elaborării procedurii de sinteză permit utilizarea acestora în obținerea de convertori electrochimici de energie (pile de combustie, supercapacitori, baterii), biosenzori, chemosenzori, tranzistori cu efect de câmp (FET), celule solare, straturi absorbante pentru panourile termosolare, materiale nanocompozite.	9 11
Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției.	13
Sinteza în fluide supercritice	
Mod de lucru:	15
1 gram de grafit expandat a fost imersat în 250...300 ml amestec etanol/apă în rapoarte diferite, cuprinse în intervalul 10/90...95/5 (v/v) și supus procesului de ultrasonare timp de 5...30 min, după care a fost realizată sinteza în reactorul de fluide supercritice la o temperatură de 300...350°C și presiune de 150...400 bar, timp de 60...90 min, la o turație de 90...120 rpm, urmată de etapele de filtrare la vid, spălare cu etanol și uscare în etuva cu vid la temperatura de 70...100°C.	17 19 21
Prin spectroscopie Raman au fost puse în evidență semnale specifice grafenelor multi-strat, prin identificarea benzilor specifice: banda G localizată la 1580 cm ⁻¹ , banda 2D localizată la 2700 cm ⁻¹ , banda D localizată la 1350 cm ⁻¹ .	23
Conductivitatea electrică măsurată pe pulberea de grafene prin metoda comprimării într-o matriță de teflon, în funcție de presiune, ajunge la valori de 1500...2500 S/m. Măsurătorile efectuate pe grafit natural și grafit expandat în aceleași condiții de presiune aplicată au arătat valori ale conductivității de 2300...2500 S/m. Conductivitatea unui singur strat de grafene se situează în domeniul de valori 10 ⁴ S/m, iar a grafenelor multi-strat ajunge la valori de ~1000...3000 S/m.	25 27 29
Voltmetria ciclică și analiza capacității electrice au condus la valori de 3...60 F/g, în comparație cu datele din literatură, care menționează valori ale capacității electrice de 100...120 F/g, ceea ce demonstrează o conductivitate electrică superioară a produselor obținute prin această metodă.	31 33
Stabilitatea termică determinată prin analiza termo-gravimetrică se situează în domeniul de valori de 600...700°C, în atmosferă de azot, iar absorbția de apă determinată prin tehnici de tensiune superficială este sub limita de 0,01%.	35 37
Microscopia de forțe atomice și microscopia electronică de baleiaj au evidențiat straturi de grafene cu diametre cuprinse în intervalul 4...400 μm și un număr de 1...5 straturi.	39
Grafenele multi-strat prezintă caracteristici optime de conductivitate termică, electrică, transmitanță optică, rezistență electrică și hidrofobicitate.	41
Produsul are o largă aplicabilitate în convertori electrochimici de energie, cum ar fi strat suport pe catalizator în pile de combustie, electrozi pentru stocarea energiei în baterii și supercapacitori și strat senzitiv pentru chemosenzori și biosenzori, materiale nanocompozite.	43 45

RO 130236 B1

Revendicări

1

3

1. Grafene multi-strat, **caracterizate prin aceea că** sunt constituite din 1...5 straturi cu diametre cuprinse în intervalul 4...400 μm , au o conductivitate electrică de 1500...2500 S/m, o stabilitate termică de 600...700°C, o hidrofobicitate sub limita de 0,01% la absorbția de apă, și o capacitate electrică de 3...60 F/g.

7

2. Procedeu de obținere a grafenelor multi-strat prin metoda fluidelor supercritice, **caracterizat prin aceea că** grafitul natural sau grafitul întumescenț se ultrasonează într-un amestec de apă distilată și alcool etilic în rapoarte diferite, cuprinse în intervalul 10/90...95/5 (v/v), timp de 5...30 min, apoi are loc sinteza într-o singură etapă, într-un reactor de fluide supercritice la o temperatură de 300...350°C și o presiune de 150...400 bar, timp de 60...90 min, la o turație de 90...120 rpm, urmată de etapele de filtrare la vid, spălare cu etanol și uscare în etuva cu vid la o temperatură de 70...100°C, rezultând grafene multi-strat.

11

13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 331/2018