



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00719**

(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;*  
• **TREILOV ALEXANDRA MARIA ISABEL,**  
*STR. G. ENESCU NR. 33, ET. 3, AP. 8,*  
*SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;*

• **BĂLAN ADRIANA ELENA,**  
*STR. FIZICIENILOR NR. 16, BL. N3, SC. 1,*  
*ET. 2, AP. 17, MĂGURELE, IF, RO;*  
• **NICHITA CORNELIA,** *STR. ȘTIRBEI VODĂ*  
*NR. 107, BL. C14, SC. 1, ET. 8, AP. 29,*  
*SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;*  
• **IORDACHE ȘTEFAN MARIAN,**  
*STR. BUZOENI, BL. M43, SC. 1, ET. 6,*  
*AP. 28, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 103274384**

(54) **XEROGELURI CARBONICE COMPOZITE CU OXID  
DE GRAFENE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA**



# RO 130237 B1

1 Inventția se referă la un nou tip de xerogel carbonic compozit cu oxid de grafene, și  
la procedeul de obținere a acestuia. Produsul prezintă rezistivitate scăzută, rugozitate,  
3 densitate, capacitate de retenție și arie specifică ridicate, fiind superior materialelor utilizate  
în prezent în domeniul convertorilor electrochimici, cum ar fi: pile de combustie,  
5 supercapacitori, baterii reîncărcabile Li-ion, materialelor absorbante, izolatoare termice,  
materiale stocatoare de hidrogen, chemosenzorilor și biosenzorilor.

7 Literatura de specialitate menționează importanța xerogelurilor carbonice datorită  
proprietăților fizico-chimice remarcabile, cum ar fi arie specifică, porozitate, adsorbție de ioni,  
9 catalizator, arie specifică și conductivitate electrică ridicate.

În mod curent, aerogelurile rezorcinol-formaldehidă se sintetizează prin  
11 policondensarea catalitică a rezorcinolului (1,3-dihidroxibenzen;  $C_6H_4(OH)_2$ ) cu formaldehida  
(HCHO), într-un mediu apos, utilizând un catalizator bazic (de exemplu,  $Na_2CO_3$ ) sau acid  
13 (de exemplu, HCl;  $CH_3C_6H_4SO_3H$ ). Concentrația de catalizator controlează dimensiunea  
particulei, iar gradul de diluție determină densitatea gelului. Catalizatorul bazic cel mai utilizat  
15 în reacția rezorcinolului cu formaldehida este carbonatul de sodiu ( $Na_2CO_3$ ), rolul său  
principal fiind acela de creștere a pH-ului soluției apoase rezorcinol-formaldehidă, prin  
17 creșterea raportului  $OH^-/H^+$ . În plus, cationii de sodiu nu au un rol direct în reacția de  
polimerizare, spre deosebire de anionii carbonat ( $CO_3$ )<sup>2-</sup>, care cresc alcalinitatea soluției.

19 Sinteza gelurilor rezorcinol-formaldehidă se realizează prin următoarele etape:  
prepararea aerogelului - sinteza solului, gelifierea și maturarea gelului într-o incintă vidată  
21 la diferite temperaturi (0...80°C); uscarea aerogelului; piroliza (carbonizarea) și activarea  
aerogelului carbonic.

23 Condițiile de sinteză și procesare a xerogelurilor organice influențează nanostructura  
finală și proprietățile fizice, chimice și electrochimice ale acestor geluri: porozitate mare  
25 (80...98%), controlul structurii poroase, suprafață de contact mare ( $400...1100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  
conductivitate electrică de  $25-100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , densitate scăzută ( $0,01...0,03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

27 Pe de altă parte, oxidului de grafene este forma oxidată a grafenei produsă prin  
tratarea chimică a grafitului într-un amestec de acid sulfuric, azotat de sodiu și permanganat  
29 de potasiu (metoda Hummers). Din punct de vedere structural, oxidul de grafene poate fi  
considerat un strat de grafenă decorat cu grupări funcționale, cum ar fi: hidroxil, epoxid și  
31 carboxil. Grupările funcționale atașate pe suprafața stratului de oxid de grafene îmbunătățesc  
interacția la interfața acestuia cu matricea în care se introduce, rezultatul fiind un material  
33 compozit cu suprafață specifică mare. Oxidul de grafene, prin grupările funcționale, are o  
comportare acido-bazică cu mare capacitate de a schimba protoni și electroni.

35 Xerogelurile cunoscute și procedeele de obținere a acestora prezintă o serie de  
dezavantaje cum ar fi: prezența impurităților provenite de la catalizatori bazici sau acizi,  
37 sensibilitatea la pH-ul mediului în care are loc procesul de sinteză, ceea ce influențează, în  
mod negativ, structura și, implicit, proprietățile fizico-chimice ale acestuia.

39 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că prin procedeul  
conform invenției se obțin xerogeluri carbonice compozite cu oxid de grafene lipsite de  
41 impurități, ceea ce permite eliminarea inconvenientelor menționate.

Produsul conform invenției înlătură dezavantajele produselor cunoscute din stadiul  
43 tehnicii prin aceea că sunt lipsite de impurități, oxidul de grafene stabilizează pH-ul mediului  
de reacție în metoda de sinteză sol-gel, au proprietăți demonstrate prin investigații de  
45 spectroscopie de impedanță electrochimică, microscopie de forțe atomice și determinări ale  
indicatorilor fizico-chimici specifici, cum ar fi densitate, capacitate de retenție a apei, arie  
47 specifică și conductivitate electrică îmbunătățite, în comparație cu cele ale produselor  
similare cunoscute.

# RO 130237 B1

Procedeele conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că rezorcinolul se dizolvă în apa deionizată, se adaugă catalizator oxid de grafene, amestecul este supus procesului de ultrasonare timp de 15...20 min, se adaugă formaldehidă sub agitare magnetică, după care se realizează procesele de gelifiere în recipiente etanșe, la temperatura camerei, timp de 3 zile, de maturare în etuvă, la o temperatură de 45...50°C, timp de 4 zile, urmate de uscare la o temperatură de 50...60°C, timp de 12...24 h, și carbonizare realizată la o temperatură de 700...800°C, timp de 8...10 h, rezultând xerogel carbonic compozit cu oxid de grafene.	1 3 5 7
Avantajele produsului conform invenției constau în aceea că prezintă rezistivitate scăzută, densitate, capacitate de retenție și arie specifică ridicate, comparativ cu produsele existente.	9 11
Avantajele procedeei de obținere a xerogelului carbonic compozit cu oxid de grafene, conform invenției, constau în aceea că produsul este obținut din rezorcinol, formaldehidă și oxid de grafene printr-o metodă de sinteză originală, în care oxidul de grafenă îndeplinește simultan atât funcție de catalizator, cât și de component aditiv, ceea ce îmbunătățește proprietățile xerogelului.	13 15
Rezultatele investigațiilor fizico-chimice a xerogelurilor carbonice compozite cu oxid de grafene, realizate în urma elaborării procedeei de sinteză, permit utilizarea acestora ca electrod și suport de catalizator pentru convertori electrochimici, cum ar fi: pile de combustie, supercapacitori, baterii reîncărcabile Li-ion, ca material absorbant, izolator termic, materiale stocatoare de hidrogen și strat senzitiv pentru chemosenzori și biosenzori.	17 19 21
Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției.	23
<b>Exemplu</b>	23
<i>Sinteza sol-gel. Mod de lucru:</i>	
10 g rezorcinol s-a dizolvat în 8...10 ml apă deionizată, s-au adăugat 80...100 mg oxid de grafene, amestecul s-a supus procesului de ultrasonare timp de 15...20 min, s-au adăugat 12...18 ml formaldehidă sub agitare magnetică, după care s-au realizat procesele de gelifiere în recipiente etanșe, la temperatura camerei, timp de 3 zile, apoi de maturare, în etuvă, la o temperatură de 45...50°C, timp de 4 zile, urmate de uscare la o temperatură de 50...60°C, timp de 12...24 h, și carbonizare realizată la o temperatură de 700...800°C, timp de 8...10 h.	25 27 29
Proprietățile produsului conform invenției au fost demonstrate prin investigații de spectroscopie de impedanță electrochimică, microscopie de forțe atomice și determinări ale indicatorilor fizico-chimici specifici, cum ar fi: densitate, capacitate de retenție a apei și arie specifică.	31 33
Spectroscopia de impedanță electrochimică a pus în evidență valori ale rezistivității cuprinse în intervalul 15...20 $\Omega \cdot \text{cm}$ . Microscopia de forțe atomice a evidențiat o structură reticulată cu dimensiunea porilor de 5...50 nm și o rugozitate de 300...350 nm. Xerogelul carbonic compozit cu oxid de grafene prezintă caracteristici optime de densitate 0,30...0,33 $\text{g/cm}^3$ , o capacitate de retenție a apei de 15...20% și aria specifică de 300...800 $\text{m}^2/\text{g}$ .	35 37 39
Produsul are o largă aplicabilitate ca electrod și suport de catalizator pentru convertori electrochimici, cum ar fi: pile de combustie, supercapacitori, baterii reîncărcabile Li-ion, ca material absorbant, izolator termic, materiale stocatoare de hidrogen și strat senzitiv pentru chemosenzori și biosenzori.	41 43

## Revendicări

1

3

1. Xerogel carbonic compozit cu oxid de grafene, **caracterizat prin aceea că** prezintă o rezistivitate cuprinsă în intervalul 15...20  $\Omega \cdot \text{cm}$ , o structură reticulată cu dimensiunea porilor de 5...50 nm, o rugozitate de 300...350 nm, o densitate 0,30...0,33  $\text{g/cm}^3$ , o capacitate de retenție a apei de 15...20% și o arie specifică de 300...800  $\text{m}^2/\text{g}$ .

7

2. Xerogel carbonic compozit, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** oxidul de grafenă îndeplinește simultan atât funcție de catalizator, cât și de component aditiv care îmbunătățește proprietățile xerogelului.

9

11

3. Procedeu de obținere a xerogelului carbonic compozit cu oxid de grafene definit în revendicarea 1, prin metoda sol-gel, **caracterizat prin aceea că** se dizolvă rezorcinolul în apa deionizată, se adaugă catalizator, oxid de grafene, amestecul obținut este supus procesului de ultrasonare timp de 15...20 min, se adaugă formaldehidă, sub agitare magnetică, după care se realizează procesele de gelifiere în recipiente etanșe, la temperatura camerei, timp de 3 zile, de maturare în etuvă, la o temperatură de 45...50°C, timp de 4 zile, urmate de uscare la o temperatură de 50...60°C, timp de 12...24 h, și carbonizare ce are loc la o temperatură de 700...800°C, timp de 8...10 h, rezultând xerogel carbonic compozit cu oxid de grafene.

13

15

17

19

21

4. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** oxidul de grafenă îndeplinește, simultan, atât funcția de catalizator, cât și de component aditiv care îmbunătățește proprietățile xerogelului.

