



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **02.10.2013**

(41) Data publicării cererii:  
**29.05.2015** BOPI nr. **5/2015**

(71) Solicitant:  
• **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;*  
• **IODACHE ȘTEFAN MARIAN,**  
*STR. BUZOENI, BL. M43, SC. 1, ET. 6,*  
*AP. 28, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO*

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

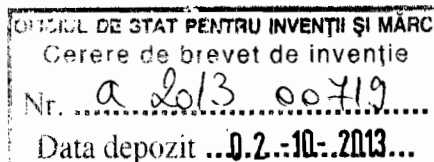
(57) Rezumat:

Invenția se referă la xerogeluri carbonice compozite și la un procedeu pentru obținerea acestora, utilizate în domeniul convertorilor electrochimici. Xerogelurile conform invenției prezintă o rezistivitate de 15...20  $\Omega$ .cm, o structură reticulată având o dimensiune a porilor de 5...50 nm, o rugozitate de 300...350 nm, o densitate de 0,30...0,33 g/cmc, o capacitate de retenție a apei de 15...20% și o arie specifică de 3000...800 mp/g. Procedeu conform invenției constă în ultrasonarea unui

amestec de rezorcinol dizolvat în apă deionizată cu oxid de grafene, timp de 15...20 min, se adaugă formaldehidă sub agitare magnetică, după care urmează etapele de gelifiere, maturare, uscare și carbonizare la o temperatură de 700...800°C, timp de 8...10 h, rezultând xerogel carbonic compozit cu oxid de grafene.

Revendicări: 3





## XEROGELURI CARBONICE COMPOZITE CU OXID DE GRAFENE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

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

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

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

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

Condițiile de sinteză și procesare a xerogelurilor organice influențează nanostructura finală și proprietățile fizice, chimice și electrochimice ale acestor geluri: porozitate mare (80 - 98 %), controlul structurii poroase, suprafață de contact mare (400 – 1100  $m^2 \cdot g^{-1}$ ), conductivitate electrică de 25 – 100  $S \cdot cm^{-1}$ , densitate scăzută (0.01 – 0.03  $g \cdot cm^{-3}$ ).

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 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 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 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.

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, 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.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se obțin xerogeluri carbonice compozite cu oxid de grafene lipsite de impurități, printr-un procedeu special conceput, prin sinteză sol-gel, în care oxidul de grafene, datorită caracterului amfoter stabilizează pH-ul mediului de reacție, ceea ce permite eliminarea inconvenientelor menționate.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele produselor prin aceea ca sunt lipsite de impurități, oxidul de grafene stabilizează pH-ul mediului de reacție în metoda de sinteză sol-gel, proprietăți 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, arie specifică și conductivitate electrică.

Procedeul 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 minute, 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 uscarea 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 ore, rezultând xerogel carbonic compozit cu oxid de grafene.

Avantajele produsului conform invenției constau în aceea că prezintă rezistivitate scăzută, densitate, capacitate de retenție și aria specifică ridicate, comparativ cu produsele existente.

Avantajele procedeeului 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 metoda de sinteză originală în care oxidul de grafenă îndeplinește simultan atât funcție de catalizator, cât și de component aditiv care îmbunătățește proprietățile xerogelului.

Rezultatele investigații fizico-chimice a xerogelurilor carbonice compozite cu oxid de grafene realizate în urma elaborării procedeeului 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.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

## **Sinteza sol-gel**

### **Mod de lucru:**

10 g rezorcinol se dizolvă în 8...10 ml apă deionizată, se adaugă 80...100 mg oxid de grafene, amestecul este supus procesului de ultrasonare timp de 15...20 minute, se adaugă 12...18 mL formaldehidă sub agitare magnetică, după care se realizează procesele de gelifiere în recipiente etanș 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 uscarea 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 ore.

Proprietăți 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.

Spectroscopia de impedanță electrochimică a pus în evidență valori ale rezistivității cuprinse între 15...20  $\Omega$ .cm. Microscopia de forțe atomice a evidențiat o structură reticulată cu dimensiunea porilor cuprinsă între 5...50 nm și o rugozitate de 300...350 nm. Xerogelul carbonic compozit cu oxid de grafene prezintă caracteristici optime de densitate 0.30...0.33g/cm<sup>3</sup>, o capacitate de retenție a apei de 15...20% și aria specifică de 300...800 m<sup>2</sup>/g.

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.

## REVENDICĂRI

1. Produsul xerogel carbonic compozit, **caracterizat prin aceea că** prezintă rezistivitate cuprinsă între 15...20  $\Omega$ .cm, structură reticulată cu dimensiunea porilor cuprinsă între 5...50 nm, rugozitate de 300...350nm, densitate 0.30...0.33g/cm<sup>3</sup> capacitate de retenție a apei de 15...20% și arie specifică 300...800 m<sup>2</sup>/g.
2. Produsul 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.
3. Procedul de obținere a xerogelului carbonic compozit cu oxid de grafene prin metoda sol-gel, **caracterizat 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 minute, se adaugă formaldehidă sub agitare magnetică, după care se realizează procesele de gelifiere în recipiente etanș 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 ore, rezultând xerogel carbonic compozit cu oxid de grafene.