



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00049

(22) Data de depozit: 29/01/2018

(41) Data publicării cererii:  
30/07/2018 BOPI nr. 7/2018

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII  
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE,  
STR. DONAT NR. 67-103, CLUJ NAPOCA,  
CJ, RO

(72) Inventatori:  
• COROȘ MARIA, STR. VIDRARU NR. 1,  
BL. 98, AP. 4, ET. 1, MEDIAȘ, SB, RO;  
• BOT ADRIAN, STR. BUSUIOCULUI  
NR. 45, CASA B, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• TUDORAN CRISTIAN,  
STR. ARON DENSUȘIANU NR. 16, AP. 1,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) INSTALAȚIE PENTRU OBTINEREA RAPIDĂ A GRAFENELOR  
PRIN EXFOLIEREA ELECTROCHIMICĂ A GRAFITULUI  
ÎN CURENȚI DE ÎNALTĂ FRECVENȚĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o instalație pentru obținerea rapidă a grafenelor prin exfolierea electrochimică a grafitului. Instalația, conform invenției, cuprinde un generator de semnal primar (1) care furnizează un semnal de tip undă dreptunghiulară cu frecvență și factor de umplere reglabile, un modul (2) care preia semnalul primar și furnizează, la ieșirea sa, unde dreptunghiulare în contrastimp, care formează semnalul de comandă al unui etaj final de putere (7), separarea optică a semnalelor fiind realizată în modulele (3, 4) ce conțin niște circuite integrate de tip optocuplor, iar amplificarea semnalelor până la valori ale tensiunii și intensității curentului necesare pentru comanda etajului final (7) fiind realizată în niște module (5, 6) bazate pe circuite integrate specializate de tip "driver MOSFET".

Revendicări: 4  
Figuri: 7

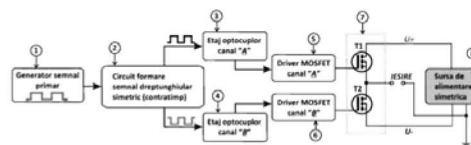
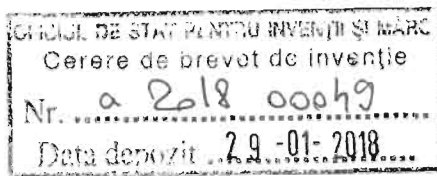


Fig. 4





a) Titlu:

**INSTALAȚIE PENTRU OBTINEREA RAPIDĂ A GRAFENELOR PRIN EXFOLIEREA ELECTROCHIMICĂ A GRAFITULUI ÎN CURENȚI DE ÎNALTĂ FRECVENȚĂ**

b) Precizarea domeniului tehnic în care poate fi folosită invenția.

Invenția se referă la o instalație utilizată pentru obținerea rapidă a grafenelor prin exfolierea electrochimică a grafitului utilizând curenți de înaltă frecvență, cu formă de undă dreptunghiulară. Scopul principal al acestei instalații este obținerea mult mai rapidă a grafenelor (majorarea cantității de grafene generate per oră) comparativ cu metoda tradițională bazată pe utilizarea curentului continuu redresat. Mărirea continuă a cantităților necesare de grafene este impusă de utilizarea pe scară tot mai largă a acestui material nou. Datorită modului de funcționare al instalației descrise de prezenta invenție, aceasta poate fi utilizată oriunde se impune fabricarea grafenelor pe cale electrochimică, ex. în laboratoare de chimie, știința materialelor, laboratoare medicale, centre de microproducție, etc.

c) Indicarea stadiului anterior al tehnicii și indicarea documentelor care stau la baza acestuia.

Obținerea grafenelor cu număr redus de defecte și grupări funcționale este o problemă importantă pentru aplicațiile practice ale acestui material. În scopul obținerii grafenelor de înaltă calitate, pentru diverse aplicații, s-au dezvoltat noi metode de sinteză ale acestora, utilizând surse ieftine de grafit. Prin exfoliere micromecanică [1] sunt produse grafene cu straturi puține, dar productivitatea acestei metode este scăzută, neputând fi aplicată la utilizarea pe scară largă. Reducerea și exfolierea oxidului de grafit [2] pare a fi o abordare mai eficientă pentru producerea cu randamente bune a grafenelor. Depunerea chimică în fază de vapori, folosind drept catalizatori metale tranzitionale [3] este o altă metodă folosită la obținerea grafenelor de înaltă calitate, dezavantajul principal fiind costul ridicat asociat acestei metode.

Exfolierea electrochimică a grafitului [4] s-a dovedit a fi o metodă rapidă și ecologică, realizabilă într-o singură etapă, în cadrul căreia se folosesc reactivi ieftini, iar reacțiile au loc la temperatura camerei și la presiune atmosferică. Ca și electroliți s-au folosit preponderent lichidele ionice și soluțiile acide [5, 6].

Prepararea electrochimică a grafenelor în condiții blânde a fost raportată mai rar [7]. Exfolierea electrochimică a grafitului în scopul obținerii de grafene este o tehnică relativ ieftină, comparativ cu alte metode de preparare. Factorii limitatori ai metodei sunt reprezentați de randamentul relativ scăzut cu care se obțin aceste materiale și de interacțiunile  $\pi-\pi$  dintre straturi care duc la reformarea grafitului.

Importante sunt, de asemenea, dimensiunea și proprietățile grafenelor, fiind cunoscută dependența acestor proprietăți de metodele de preparare a grafenelor. Metodele de sinteză

existente permit un control slab asupra dimensiunii, formei și numărului straturilor de grafene datorită proceselor aleatoare de creștere sau exfoliere.

Conform studiului de literatură realizat de noi recent, pentru exfolierea electrochimică a grafitului în vederea obținerii grafenelor, în prezent se utilizează în mod exclusiv curentul continuu redresat (se lucrează cu tensiuni de alimentare în domeniul + 3...10V). Se cunosc variante de inversare a polarității pentru durate de timp de ordinul minutelor (+10V / -10V) pentru rafinarea și controlul funcționării reacției de exfoliere electrochimică.

Singura aplicație unde se utilizează în prezent forma de undă dreptunghiulară este detecția anumitor ioni de metale grele utilizând senzori electrochimici pe baza de grafene. În acest caz se utilizează tehnica voltametriei ciclice în undă dreptunghiulară variabilă în trepte.

Conform datelor pe care le avem în acest moment, utilizarea unor curenți de înaltă frecvență cu formă de undă dreptunghiulară, cu frecvențe de ordinul zecilor de KHz, pentru exfolierea pe cale electrochimică a grafitului în vederea obținerii grafenelor, **reprezintă o noutate la nivel mondial.**

**d) Expunerea invenției în termeni care să permită înțelegerea problemei tehnice și a soluției așa cum este revendicată precum și avantajele invenției în raport cu stadiul actual al tehnicii**

Scopul proiectării și construcției instalației descrise de prezenta invenție este obținerea cu randament superior a grafenelor prin exfoliere electrochimică (majorarea cantității de grafene obținute pe oră).

Până recent, pentru obținerea grafenelor prin exfoliere electrochimică s-a utilizat în mod exclusiv curentul continuu redresat.

Noutatea instalației o reprezintă utilizarea unui semnal de putere având formă de undă dreptunghiulară simetrică, având posibilitatea de a lucra cu frecvențe de ordinul zecilor de KHz. Ideea din spatele utilizării undei dreptunghiulare de înaltă frecvență provine de la modul în care moleculele de electrolit reușesc să urmărească (sau nu) variația rapidă a câmpului electric generat între cei doi electrozi ai celulei de exfoliere.

Spre deosebire de utilizarea curentului continuu redresat, unde sensul este întotdeauna cel stabilit prin conectarea sursei de alimentare, în cazul funcționării la înaltă frecvență, datorită mobilității relative a moleculelor din soluția de electrolit, acestea vor fi puternic accelerate datorită formei de undă dreptunghiulară cu fronturi abrupte (apare în acest caz un efect de "pulverizare" a grafitului, provocat de interacțiunile moleculare și reacțiile de exfoliere accelerate). Până la o anumită valoare a frecvenței, moleculele vor reuși să urmărească variația rapidă a semnalului, efectul de exfoliere fiind puternic majorat în acest caz datorită desfășurării reacțiilor chimice brusco / sacadat / în impulsuri. Însă peste frecvența limită, datorită mobilității reduse, moleculele de electrolit nu vor mai reuși să urmărească forma de undă, randamentul reacției de exfoliere scăzând foarte mult în acest caz.

Avantajul major al instalației descrise de prezenta invenție, în raport cu stadiul actual al tehnicii, se referă la posibilitatea "acordării" precise a condițiilor / parametrilor în care se desfășoară reacția de exfoliere electrochimică a grafitului pentru obținerea grafenelor. Mai precis, instalația permite desfășurarea reacției de exfoliere la o anumită frecvență, la care randamentul și procesele de exfoliere se desfășoară cu viteză maximă. Această frecvență

depinzând bineînțeles de tipul de molecule prezente în soluția-electrolit și de geometria electrozilor de grafit utilizați.

**Noutatea** adusă de prezenta invenție constă în:

- Utilizarea curenților de înaltă frecvență (formă de undă dreptunghiulară) pentru exfolierea electrochimică a grafitului, cu scopul majorării cantității de grafene generate pe oră (comparativ cu utilizarea curentului continuu redresat).

#### e) Prezentarea pe scurt a desenelor explicative

**Figura 1.** Această figură prezintă schema electronică completă a instalației pentru obținerea rapidă a grafenelor prin exfolierea grafitului în curenți de înaltă frecvență, varianta realizată la *INCDTIM* Cluj-Napoca (exemplu de realizare).

**Figura 2.** Această figură prezintă schema logică a programului care rulează în memoria microcontrolerului **U1** (**Figura 1**). Această secvență de cod generează semnalul primar de comandă al instalației.

**Figura 3.** Această figură prezintă schema logică a programului care rulează în memoria microcontrolerului **U2** (**Figura 1**). Această secvență de cod formează semnalul dreptunghiular simetric (2 canale) pentru comanda etajului final al instalației.

**Figura 4.** Această figură prezintă schema bloc generală a circuitului pentru obținerea rapidă a grafenelor prin exfolierea electrochimică a grafitului în curenți de înaltă frecvență. Notațiile de pe **Figura 4** se referă la: **1** – generatorul de semnal primar (undă dreptunghiulară). **2** – circuit de formare a semnalului dreptunghiular simetric (în contratimp). **3, 4** – etaje optocuploare pentru cele două canale (notate în acest caz cu **A** și **B**). **5, 6** – etaje de comandă (driver) ale tranzistoarelor etajului final (MOSFET). **7** – etaj final de putere, conectat în configurație de tip "semipunte" (*half-bridge*) (tranzistoarele **T1** și **T2**). **8** – sursă de alimentare cu tensiune simetrică (**U+**, **U-**, **GND**).

**Figura 5.** Aspectul interfeței instalației pentru obținerea grafenelor prin exfoliere în curenți de înaltă frecvență (undă dreptunghiulară), exemplu de realizare construit la *INCDTIM* Cluj-Napoca.

**Figura 6.** Exemplu de formă de undă generată cu instalația descrisă la capitolul "**Exemplu de realizare**". (Figurile **1, 2** și **3**).

**Figura 7.** Difractogramă de raze-X realizată pe pulberea de grafene obținută cu instalația descrisă de prezenta invenție.

#### f) Expunerea detaliată a invenției pentru care se solicită protecția

Ca principiu de bază de funcționare, instalația descrisă de prezenta invenție este un invertor de înaltă frecvență având etajul final conectat în configurație de tip "semipunte" (half-bridge). Schema bloc generală a instalației pentru obținerea rapidă a grafenelor prin exfolierea electrochimică a grafitului în curenți de înaltă frecvență, este prezentată pe diagrama din **Figura 4**. Circuitul conține un generator de semnal primar (**1**) care furnizează un semnal de tip undă dreptunghiulară cu frecvență și factor de umplere reglabile. Modulul următor notat pe diagramă cu (**2**) preia semnalul primar și furnizează la ieșirea sa două unde dreptunghiulare în contratimp (câte un semnal pentru fiecare canal). Aceste două semnale vor forma apoi semnalul de comandă al etajului final de putere (**7**). Datorită modului specific de alimentare cu tensiune simetrică a etajului final, este nevoie de separarea optică a semnalelor pe cele două căi (notate aici cu "canal **A**" și "canal **B**"). Separarea optică se realizează în modulele (**3**) și (**4**), ce conțin circuite integrate de tip optocuplor. În etajele următoare (**5**) și (**6**) se obține amplificarea semnalelor până la valori ale tensiunii și intensității curentului necesare pentru comanda etajului final (**7**). Aceste două etaje sunt bazate pe circuite integrate specializate, de tip "driver MOSFET". Sursa de alimentare (**8**) a etajului final (**7**) furnizează două tensiuni simetrice (**U+** și **U-**), conectate la ramurile corespunzătoare ale semipunții formate din tranzistoarele **T1** și **T2**. Sursa de alimentare (**8**) poate fi un alimentator de laborator, cu două canale, având parametri de ieșire reglabili în domeniul  $U=0...30V$ ,  $I=0...5A$ . Celula de exfoliere electrochimică (care pentru început poate fi un simplu pahar Berzelius cu două bare de grafit imersate în soluția de electrolit) se conectează între punctul median al etajului final (notat simbolic pe **Figura 4** cu "**IEȘIRE**") și masa comună a sursei de alimentare (**8**).

Circuitele (**1**) și (**2**) de pe **Figura 4** pot fi realizate folosind componente semiconductoare discrete sau circuite integrate.

Varianta de realizare a instalației descrise de prezenta invenție, proiectată și construită la **INCDTIM Cluj-Napoca**, se bazează pe comandă-program pentru realizarea funcțiilor celor două module (**1** și **2**). S-a ales această variantă din motivul obținerii unui control facil al parametrilor semnalelor de comandă (frecvență, factor de umplere, durată impuls, etc.).

În paragraful următor (**Exemplu de realizare**) există o descriere completă și detaliată a întregii instalații, iar figurile **1**, **2** și **3** prezintă schema electrică a instalației și diagramele logice de funcționare a programelor care rulează în memoriile microcontrolerelor care comandă circuitele echivalente (**1**) și (**2**) pentru formarea semnalelor primare.

#### Exemplu de realizare

Instalația utilizată pentru obținerea grafenelor prin exfolierea grafitului în curenți de înaltă frecvență, descrisă de prezenta invenție (varianta realizată la **INCDTIM Cluj-Napoca**), este bazată pe un circuit invertor conectat în configurație de tip semi-punte (half-bridge). Circuitul electronic cuprinde un generator de semnal primar, construit în jurul unui microcontroler (frecvența și factorul de umplere al semnalului fiind controlați software), un al doilea modul care formează în timp real semialternanțele negative (fiind vorba de undă dreptunghiulară simetrică), un etaj de separare optică și formare a fronturilor abrupte și un etaj driver MOSFET care comandă etajul final de putere.

În cazul acestui circuit-exemplu, semnalul primar este generat prin program, în microcontrolerul notat pe **Figura 1** cu **U1**. Acest microcontroler posedă o interfață de

comunicare cu utilizatorul compusă dintr-un afișaj LCD (**AFISAJ #1**) și patru butoane cu revenire, notate pe schema din **Figura 1** cu **BUTON\_1...BUTON\_4**. Utilizatorul instalației setează frecvența semnalului primar și factorul de umplere, semnalul dreptunghiular primar astfel obținut este furnizat la pinul 40 al microcontrolerului. Semialternanțele negative ale undei dreptunghiulare simetrice, sunt formate de cel de-al doilea microcontroler (**U2**). Acesta preia semnalul de la pinul 40 al acestuia, detectează frontul crescător al undei și generează semialternanțele negative corespunzătoare. Și în acest caz, utilizatorul setează factorul de umplere al semnalului, din interfața formată de afișajul **AFISAJ #2** și butoanele **BUTON\_5** și **BUTON\_6**.

Cele două semnale primare (în fază) sunt furnizate la ieșirile 34 și 35 ale microcontrolerului **U2** (notate pe circuitul electronic cu **SEMNAL\_CANAL\_A** și **SEMNAL\_CANAL\_B**). Aceste două semnale sunt trecute prin etajele de separare optică realizate cu optocuploarele **OK1** și **OK2**. La ieșirea celor două optocuploare se obțin semnalele separate ca referință a masei. Acest lucru este necesar datorită alimentării etajului final cu două tensiuni simetrice (**U\_PLUS**, **U\_MINUS**). Formarea fronturilor abrupte ale undei dreptunghiulare simetrice precum și rotirea cu  $180^\circ$  a semnalului semialternanțelor negative se realizează cu tranzistoarele **Q4** (Canalul\_A) și **Q5** și **Q8** pentru Canalul\_B. Aceste două semnale sunt conectate apoi la circuitele integrate driver MOSFET notate pe schemă cu **DRVMOSFET1** și **DRVMOSFET2**. Aceste două circuite integrate preamplifică semnalele până la valorile necesare pentru comanda porților tranzistoarelor finale **Q6** și **Q7**.

Întregul circuit electronic este alimentat cu tensiune stabilizată și filtrată, având 3 mase flotante. Cele două microcontrolere sunt alimentate de circuitul format de transformatorul **TR1**, stabilizatorul **IC1** și condensatoarele aferente, iar circuitele de separare optică și etajele driver sunt alimentate de transformatorul **TR2** cu două înfășurări secundare și circuitele stabilizatoare **IC2** și **IC3**.

Alimentarea etajului final (**Q6** și **Q7**) se realizează cu tensiune simetrică, dintr-o sursă multicanal de laborator (0...30V, 0..5A) sau din două surse separate. Celula de exfoliere a barelor de grafit se conectează între punctul median al semipunții (notat cu **M**) și masa comună a sursei (surselor) de alimentare (notată cu **AGND**).

Din cauza faptului că pe piață există o diversitate foarte mare de microcontrolere, vom reda pe **Figurile 2** și **3** schemele logice de funcționare a programelor înscrise în memoriile microcontrolerelor **U1** și **U2**, rămânând la latitudinea constructorului alegerea unui anumit tip de chip și a unui anumit limbaj de programare preferat.

Celula de exfoliere este formată dintr-un pahar Berzelius care se umple până la 2/3 din volum cu o soluție de electrolit, un amestec de acid sulfuric și acid azotic ( $H_2SO_4$  și  $HNO_3$ ) în raport 3:1, concentrație 1M. Noi am folosit în cadrul experimentelor bare de grafit de 6 mm diametru, imersate în electrolit pe lungimea de 30 mm. Începerea procesului de exfoliere a barei de grafit anodice s-a observat pentru tensiuni de alimentare mai mari de 4V.

Utilizând același dispozitiv experimental, dar alimentat în curent continuu redresat, am obținut o cantitate de **850 mg** de grafene pe oră de funcționare.

Cu ajutorul instalației descrise de prezenta invenție, în aceleași condiții, am obținut o cantitate de **2000 mg** de grafene pe oră. Pentru condițiile experimentale descrise mai sus (electrolit, bare de grafit, volum, tensiune de alimentare), frecvența de lucru optimă a fost găsită a fi de 8.33 KHz, iar factorul de umplere 50%.

Studiul morfologiei și structurii grafenelor obținute s-a realizat prin tehnica difractometriei de raze-X, utilizând echipamentul aflat în dotarea *INCDTIM* Cluj-Napoca. **Figura 7** prezintă un exemplu de difractogramă obținută pe o probă de grafene generată cu instalația descrisă de prezenta invenție. Din calculele de număr de straturi realizate din difractogramă, s-a obținut un număr de  $N=3$  straturi (grafenă cu 3 straturi).

### Bibliografie

- [1] K. S. Novoselov, *et al.*, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science 2004, 306, 666–669
- [2] D. R. Dreyer, *et al.*, *The chemistry of graphene oxide*, Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 228–240
- [3] A. R. Biriș, *et al.*, *Synthesis of Ag-decorated, few-layer graphene structures over a novel Ag/MgO catalytic system by radio-frequency chemical vapor deposition*, Materials Chemistry and Physics 2013, 138, 454–461
- [4] T. J. Low, *et al.*, *Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications*, Carbon 2013, 54, 1–21
- [5] K. Chen, D. Xue, *Preparation of colloidal graphene in quantity by electrochemical exfoliation*, J Colloid Interface Sci 2014, 436, 41–46
- [6] M. Coroș, *et al.*, *Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods*, RSC Adv 2016, 6, 2651–2661
- [7] K. Parvez, *et al.*, *Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts*, J Am Chem Soc 2014, 136, 6083–6091

## Revendicări

- 1) *Instalație pentru obținerea rapidă a grafenelor prin exfolierea electrochimică a grafitului în curenți de înaltă frecvență **caracterizată prin aceea că** aceasta se bazează pe utilizarea unui semnal dreptunghiular simetric de înaltă frecvență de putere, pentru accelerarea proceselor electrochimice de exfoliere a grafitului în vederea obținerii grafenelor.*
- 2) *Instalație pentru obținerea rapidă a grafenelor prin exfolierea electrochimică a grafitului în curenți de înaltă frecvență, conform revendicării **1)**, **caracterizată prin aceea că** circuitul electronic al acesteia se bazează pe utilizarea componentelor semiconductoare pentru generarea, formarea și amplificarea semnalului de înaltă frecvență având formă de undă dreptunghiulară.*
- 3) *Instalație pentru obținerea rapidă a grafenelor prin exfolierea electrochimică a grafitului în curenți de înaltă frecvență, conform revendicărilor **1)** și **2)**, **caracterizată prin aceea că** etajul final de putere este realizat cu tranzistoare de tip bipolar, MOSFET sau IGBT (*Insulated Gate Bipolar Transistor*) conectate în configurație simplă (un transistor final), semi-punte (două tranzistoare finale) sau punte de tip "H" (patru tranzistoare finale).*
- 4) *Instalație pentru obținerea rapidă a grafenelor prin exfolierea electrochimică a grafitului în curenți de înaltă frecvență, conform revendicărilor **1)**, **2)** și **3)**, **caracterizată prin aceea că** etajul final de putere este alimentat cu curent continuu cu tensiune simetrică.*



Desene explicative:

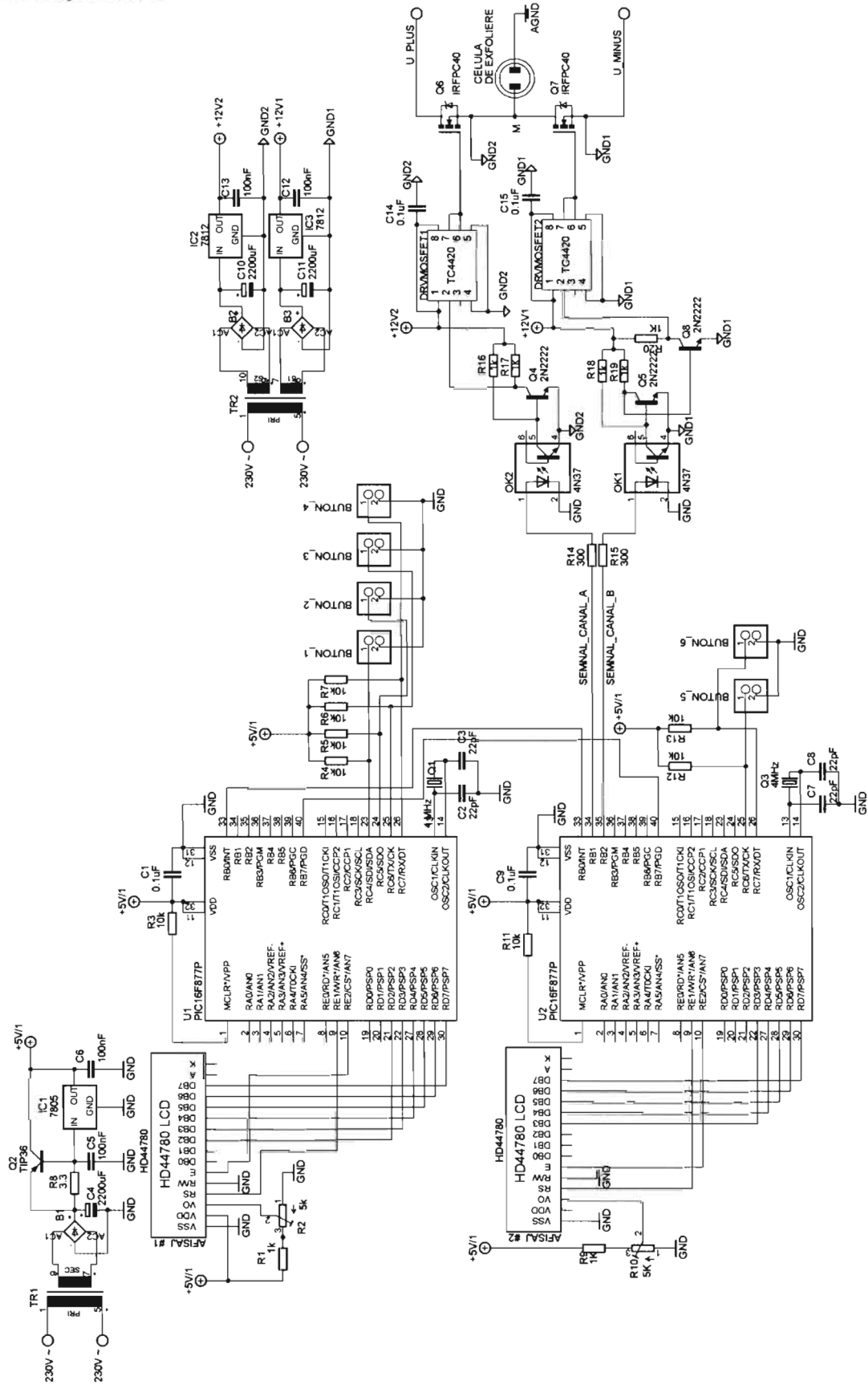


Figura 1

F = frecventa  
 I = impuls  
 P = pauza  
 T = perioada  
 D = factor de umplere  
 Buton\_1 = incrementare variabila  
 Buton\_2 = decrementare variabila  
 Buton\_3 = OK / START  
 Buton\_4 = EXIT

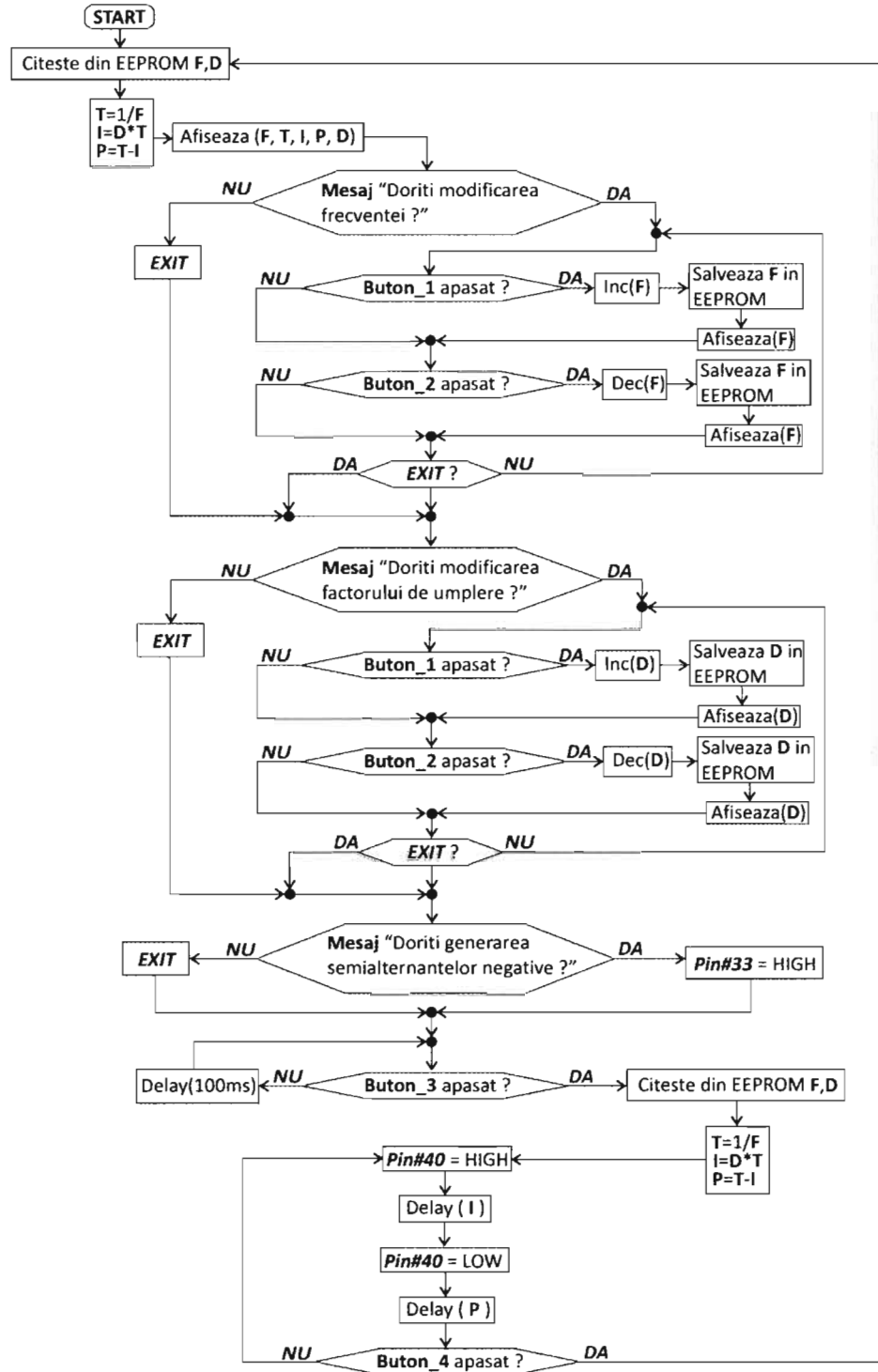


Figura 2

*[Handwritten signature]*

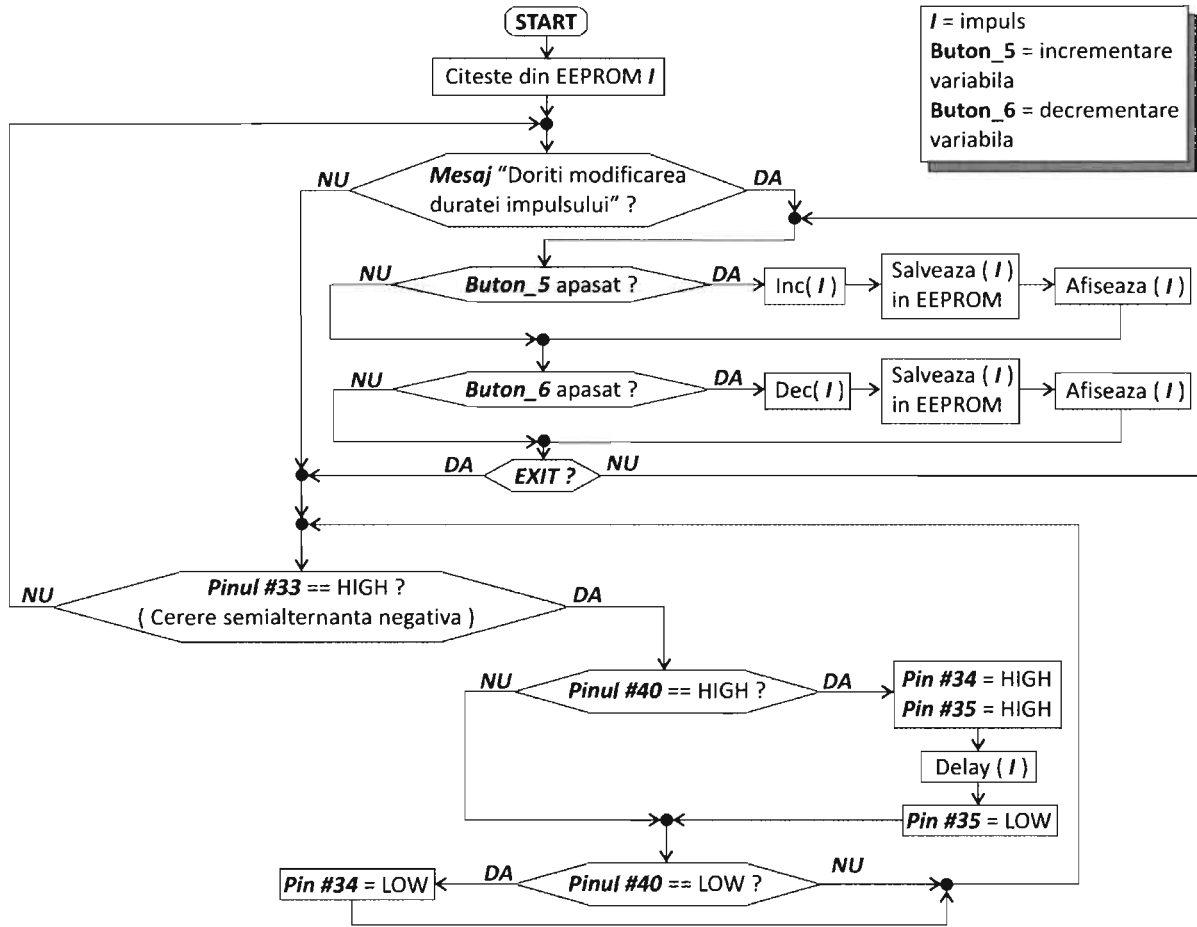


Figura 3

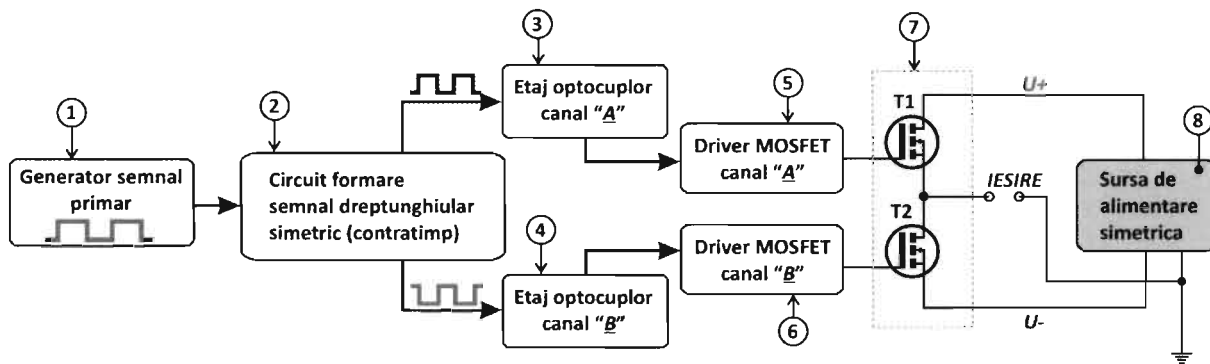


Figura 4



Figura 5



Figura 6

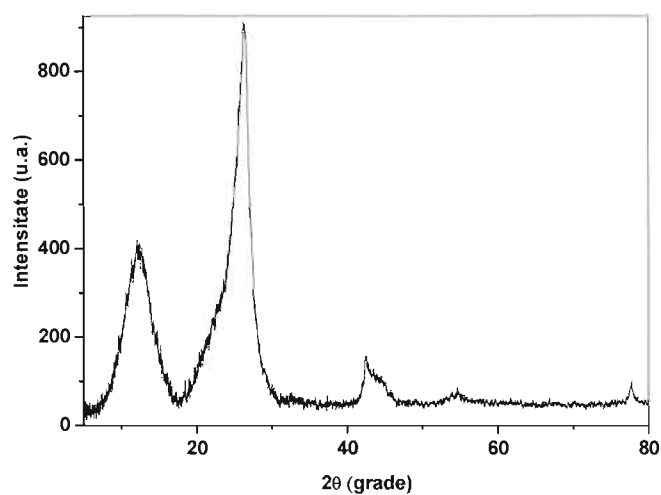


Figura 7