



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00681

(22) Data de depozit: 14/09/2018

(41) Data publicării cererii:  
30/05/2019 BOPI nr. 5/2019

(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) REACTOR UNIVERSAL CU CELULE MULTIPLE  
PENTRU OBTINEREA RAPIDĂ A GRAFENELOR  
PRIN EXFOLIEREA ELECTROCHIMICĂ A GRAFITULUI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un reactor universal cu celule multiple pentru obținerea rapidă la scară mare a grafenelor prin metoda exfolierii electrochimice a barelor de grafit. Reactorul conform invenției este constituit dintr-un suport format din trei piese (1, 2a și 2b), în care este montat vasul (4) de reacție care conține soluția de electrolit, un capac (3) port electrozi montat la partea superioară a vasului (4) de reacție care conține electrozii (6) de grafit sub formă de bare, susținuți de pensetele-conector (8) cu dublu rol, de pensetă și de conector, electrozii (6) de grafit fiind montați radial în capacul (3) în jurul unui electrod (5) central, nefuzibil, executat dintr-un metal rezistent la coroziune, cum este oțelul inoxidabil, pensetele-conector (8) având un corp interior de tip pensetă, peste care se montează, prin înfiletare, un capac exterior, prin acțiunea căruia strânge electrodul (6) de grafit, contactul cu sursa de energie realizându-se prin intermediul filetelui executat în partea inferioară a corpului interior de tip pensetă.

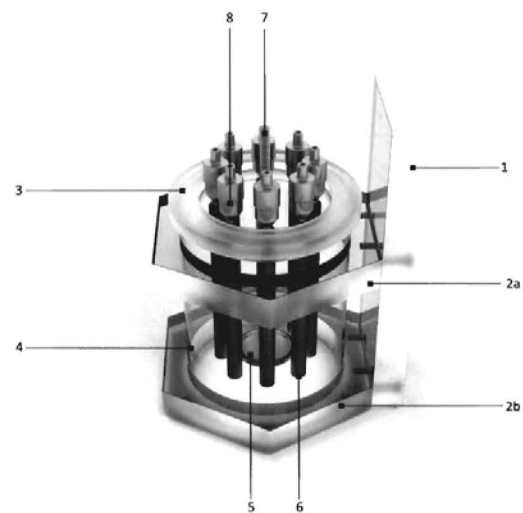
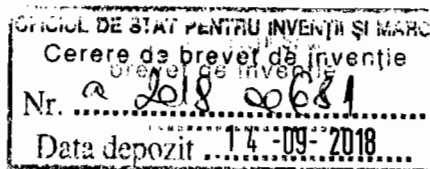


Fig. 1

Revendicări: 4  
Figuri: 5

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





a) Titlu:

**REACTOR UNIVERSAL CU CELULE MULTIPLE PENTRU OBTINEREA RAPIDĂ A GRAFENELOR PRIN EXFOLIEREA ELECTROCHIMICĂ A GRAFITULUI**

**Autori (INCDTIM) : Maria Coroș, Adrian Bot, Cristian Tudoran**

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

Invenția se referă la un reactor ( dispozitiv electrochimic ) pentru obținerea rapidă la scară mare a grafenelor prin metoda exfolierii electrochimice a barelor de grafit. Design-ul acestui reactor permite utilizarea simultană a unui număr foarte mare de bare de grafit (în funcție de situația impusă) conectate la sursa de energie electrică, reacția de exfoliere decurgând în paralel pe fiecare bară de grafit față de un electrod de referință nefuzibil construit din oțel inoxidabil, astfel cantitatea de grafenă obținută pe oră este mult superioară oricărei celule de exfoliere existente în momentul actual.

Mărirea continuă a cantităților necesare de grafene este impusă de utilizarea pe scară tot mai largă a acestui material nou.

Datorită modului de funcționare și design-ului unic al reactorului descris de prezenta invenție, acesta poate fi utilizat oriunde se impune fabricarea grafenelor pe cale electrochimică, ex. în laboratoare de chimie, știința materialelor, laboratoare medicale, centre de microproducție, etc. De asemenea, acest model de reactor poate fi construit la scară mare pentru utilizare industrială (fie ca reactor singular, fie sub formă de bloc de reactoare conectate în paralel).

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 grafenă [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 tranziționale [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

reprezențați 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.

**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**

Reactorul universal de exfoliere a grafitului pentru obținerea rapidă a grafenelor, descris de prezenta invenție, a fost proiectat și construit cu scopul majorării semnificative a cantității de grafene obținute pe oră, prin utilizarea metodelor electrochimice de exfoliere.

**Problema** tehnică care exista înainte de realizarea acestui reactor, este următoarea: pentru obținerea grafenelor pe cale electrochimică prin metoda exfolierii, se utilizau "celule de exfoliere", ex. pahare Berzelius cu soluția de electrolit în care erau imersate două bare de grafit, numite generic "anod" și "catod" în funcție de polul sursei de energie electrică la care erau conectate.

Datorită modului în care decurge reacția electrochimică de exfoliere, grafenele se obțineau numai la "anod", electrodul "catod" rămânând intact. Astfel, cantitatea de grafenă obținută pe oră, era mică, în majoritatea cazurilor de ordinul sutelor de miligrame.

Majorarea cantităților de grafenă obținute prin această metodă de exfoliere electrochimică a fost încercată prin utilizarea mai multor "celule de exfoliere" conectate în paralel, și de asemenea s-a propus utilizarea unei instalații inovative bazate pe tehnologia inverter [8], care realizează exfolierea barelor de grafit cu semnal dreptunghiular simetric de înaltă frecvență. Însă nici una dintre metodele amintite, nu realizează creșterea semnificativă a cantității de grafenă obținută pe oră.

**Soluția** pe care o oferă reactorul descris de prezenta invenție este următoarea:

se utilizează un număr mare de bare de grafit dispuse radial, conectate simultan la "anod", (astfel încât fenomenul de exfoliere electrochimică funcționează la toate barele de grafit) iar electrodul "catod" așezat central, este un electrod nefuzibil realizat dintr-un material conductiv și rezistent la coroziune (ex. oțel inoxidabil).

În acest mod, cantitatea de grafenă obținută pe oră este:  $2N \cdot m_g$ , unde:  $N$  este numărul de electrozi (bare) de grafit utilizate în celula de exfoliere electrochimică, iar  $m_g$  este cantitatea de grafenă obținută prin utilizarea aceluiași tip de bară de grafit, însă cu metoda tradițională (anod și catod bare de grafit). Ca și sursă de energie electrică se utilizează instalația descrisă în referința [8], deoarece utilizarea unui semnal de tip undă dreptunghiulară de înaltă frecvență prezintă avantajul majorării suplimentare a cantității de grafenă obținută pe oră, datorită modului în care decurge reacția electrochimică de exfoliere sub efectul fronturilor abrupte ale undei dreptunghiulare.

**Avantajul** major al reactorului de exfoliere descris de prezenta invenție rezidă în posibilitatea utilizării simultane a mai multor bare de grafit în procesul electrochimic de obținere a grafenelor, fiecare bară de grafit fiind activă (produce grafene). Astfel se pot obține cantități mult mai mari de grafene pe oră cu acest reactor decât cu orice "celulă de exfoliere" existentă în prezent.

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

- Utilizarea unui design inovativ pentru geometria reactorului de exfoliere electrochimică a grafitului pentru obținerea rapidă a cantităților mari de grafene pe oră, reacția de exfoliere fiind prezentă simultan la fiecare dintre electrozii de grafit utilizați.
- Posibilitatea utilizării simultane a unui număr mare de bare de grafit dispuse radial în jurul unui electrod central nefuzibil, fiecare bară de grafit producând grafene.

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

**Figurile 1A, 1B și 1C.** Aceste figuri prezintă imaginea randată a reactorului universal de exfoliere a grafitului descris de prezenta invenție.

Notațiile de pe aceste figuri se referă la: **1** – placă suport verticală; **2a** și **2b** – suporti orizontali ai vasului de reacție; **3** – capac superior port electrozi; **4** – vasul de reacție; **5** – electrodul central nefuzibil; **6** – bare de grafit; **7** – conectorul electrodului central nefuzibil; **8** – conectoarele electrice ale barelor de grafit.

**Figura 2.** Această figură prezintă detalii referitoare la capacul superior **3** al reactorului și la componentele care formează electrodul central nefuzibil **5**.

Notațiile de pe această figură se referă la: **5a** – tija filetată a electrodului central; **5b** – piuliță randalinată; **5c** – electrodul central în formă de disc; **5d** – inel de protecție a electrodului central **5c**.

**Figura 3.** Această figură prezintă în detaliu electrodul central realizat fizic.

**Figura 4.** Această figură prezintă în detaliu clema de strângere și contact (conector) **8** a electrozilor (bare) de grafit **6**.

Notațiile de pe această figură se referă la: **4-1** – corpul interior al conectorului de strângere a barelor de grafit; **4-2** – corpul exterior de strângere al conectorului; **4-3** – bara de grafit prinsă în conector; **4-4** – decupaj radial al corpului interior (de tip pensetă).

**Figura 5.** Această figură prezintă varianta de reactor proiectată și construită la INCDTIM Cluj-Napoca.

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

Reactorul universal de exfoliere a grafitului pentru obținerea rapidă a grafenelor, descris de prezenta invenție, a fost proiectat și construit cu scopul majorării semnificative a cantității de grafene obținute pe oră, prin utilizarea metodelor electrochimice de exfoliere.

Varianta constructivă aleasă de noi pentru acest tip de reactor conține un suport (piesele **1**, **2a** și **2b**, **Figura 1**) în care este montat vasul de reacție **4** care conține soluția de electrolit. Pe partea superioară a vasului de reacție **4** este montat un capac superior port electrozi **3**, care conține electrozii de grafit sub formă de bare **6** montați în conectorii **8**. Conectorii **8** au rol de pensetă de strângere și de conector electric. Electrozii de grafit **6** sunt montați radial în jurul unui electrod central **5**, nefuzibil, executat dintr-un metal rezistent la coroziune (oțel inoxidabil).

Electrodul central este construit dintr-o tijă filetată **5a** (**Figura 2**) care are sudată pe partea inferioară un disc (electrodul nefuzibil) **5c**. Pentru a feri muchia electrodului disc **5c** de contactul cu barele de grafit **6** (**Figura 1**), acesta are un inel de protecție **5d** realizat dintr-un material izolator electric (poliamidă, plexiglass, etc.). Ansamblul tijă filetată **5a** și electrod disc **5c** se montează pe capacul port electrod **3** prin intermediul unor piulițe **5b**.

Pentru conectorii **8** s-a ales varianta constructivă prezentată pe **Figura 4** din două motive: *i)* barele de grafit necesită un contact electric ferm, cu o suprafață de contact cât mai mare pentru a asigura o rezistență de contact minimă și pentru a disipa căldura care se degajă prin efect Joule (datorită intensității curentului pe durata procesului de exfoliere).

Conectorii de tip "crocodil" care se utilizează în acest moment în laboratoarele de electrochimie nu asigură un contact electric ferm și reproductibil.

*ii)* Conectorii **8** trebuie să reziste la acțiunea corozivă a soluției de electrolit din vasul de reacție **4**.

Astfel, conectorii **8** sunt bazate pe un corp interior de tip "pensetă" **4-1** (**Figura 4**) peste care se montează prin înfiletare un capac exterior **4-2**, sub acțiunea căruia, penseta **4-1** strânge bara de grafit **4-3**. Contactul cu sursa de energie electrică se realizează prin intermediul filetelui M5 executat în partea inferioară a corpului-pensetă **4-1**.

Toate piesele componente ale conectorului **8** se execută din oțel inoxidabil.

Înălțimea vasului de reacție **4** este aleasă astfel încât între partea inferioară a barelor de grafit **6** imersate în soluția de electrolit și partea inferioară a vasului **4** să existe o distanță de ordinul zecilor de milimetri (10...15 mm), pentru a evita producerea unui "scurtcircuit" când nivelul grafenelor exfoliate de pe barele de grafit ajunge să atingă electrodul central.

#### Exemplu de realizare

Reactorul universal de exfoliere a grafitului descris de prezenta invenție a fost proiectat și construit la INCDTIM Cluj-Napoca sub forma prezentată pe imaginile din **Figura 5A** și **5B**.

Pentru vasul de reacție **4** s-a ales un pahar Berzelius cu volumul de 500 ml.

Acesta 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.

Ca sursă de energie electrică pentru alimentarea reactorului de exfoliere am utilizat instalația bazată pe tehnologia inverter de înaltă frecvență, descrisă pe larg în referința [8] (*Instalație pentru obținerea rapidă a grafenelor prin exfolierea electrochimică a grafitului în curenți de înaltă frecvență*). Am ales această variantă datorită avantajelor clare pe care le oferă utilizarea curenților de înaltă frecvență cu formă de undă dreptunghiulară, în cazul reacțiilor electrochimice 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, apărând în acest mod un efect de “pulverizare” a grafitului, provocat de interacțiunile moleculare și reacțiile de exfoliere accelerate.

Cu ajutorul reactorului de exfoliere descris de prezenta invenție alimentat de instalația descrisă în referința [8], am obținut o cantitate de **16000 mg** de grafene pe oră, față de **850 mg/oră** obținute prin utilizarea unei celule tradiționale de exfoliere cu 2 electrozi.

Datorită design-ului acestui reactor de exfoliere cu celule multiple și a principiului de funcționare, acesta poate fi construit la scară mult mai mare, pentru funcționare cu mai multe bare de grafit (inclusiv la scară industrială). De exemplu, cu 4 reactoare de acest tip (8 electrozi de grafit / reactor), se poate obține o cantitate de **1 kg (!)** de grafene în 7 zile. Pentru a oferi o idee rapidă asupra acestei cantități, menționăm că 1 kg de grafene liofilizate ocupă în spațiu un volum echivalent cu cel al unui butoi de 40 litri [9].

## 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, 6083–609
- [8] “Instalație pentru obținerea rapidă a grafenelor prin exfolierea electrochimică a grafitului în curenți de înaltă frecvență”, M. Coroș, A. Bot, C. Tudoran, cerere de brevet de invenție OSIM, nr. A/00049 din 29 Ian. 2018.
- [9] <https://www.indiamart.com/proddetail/premium-graphene-oxide-1kg-16120687273.html>

**Revendicări**

- 1) *Reactor universal cu celule multiple pentru obținerea rapidă a grafenelor prin exfolierea electrochimică a grafitului*  
**caracterizat prin aceea că** acesta este compus dintr-un suport (piesele **1**, **2a** și **2b**, *Figura 1*) în care este montat vasul de reacție **4** care conține soluția de electrolit, pe partea superioară a vasului de reacție **4** fiind montat un capac superior port electrozi **3**, care conține electrozii de grafit sub formă de bare **6** susținuți de conecatoarele **8**, acestea având rol dublu de pensetă de strângere și de conector electric.
- 2) *Reactor universal cu celule multiple pentru obținerea rapidă a grafenelor prin exfolierea electrochimică a grafitului, conform revendicării 1)*  
**caracterizat prin aceea că** electrozii de grafit **6** sunt montați radial în capacul **3** în jurul unui electrod central **5**, nefuzibil, executat dintr-un metal rezistent la coroziune.
- 3) *Reactor universal cu celule multiple pentru obținerea rapidă a grafenelor prin exfolierea electrochimică a grafitului, conform revendicărilor 1) și 2)*  
**caracterizat prin aceea că** pensetele-conector **8** sunt bazate pe un corp interior de tip "pensetă" **4-1** (*Figura 4*) peste care se montează prin înfiletare un capac exterior **4-2**, prin acțiunea căruia penseta **4-1** strânge bara de grafit **4-3**, contactul cu sursa de energie electrică realizându-se prin intermediul filetelui executat în partea inferioară a corpului-pensetă **4-1**.
- 4) *Reactor universal cu celule multiple pentru obținerea rapidă a grafenelor prin exfolierea electrochimică a grafitului, conform revendicărilor 1) , 2) și 3)*  
**caracterizat prin aceea că** sursa de energie electrică care alimentează procesul de exfoliere a barelor de grafit, generează un curent având formă de undă dreptunghiulară de înaltă frecvență, până în domeniul sutelor de kHz.

Desene explicative:

Figura 1A

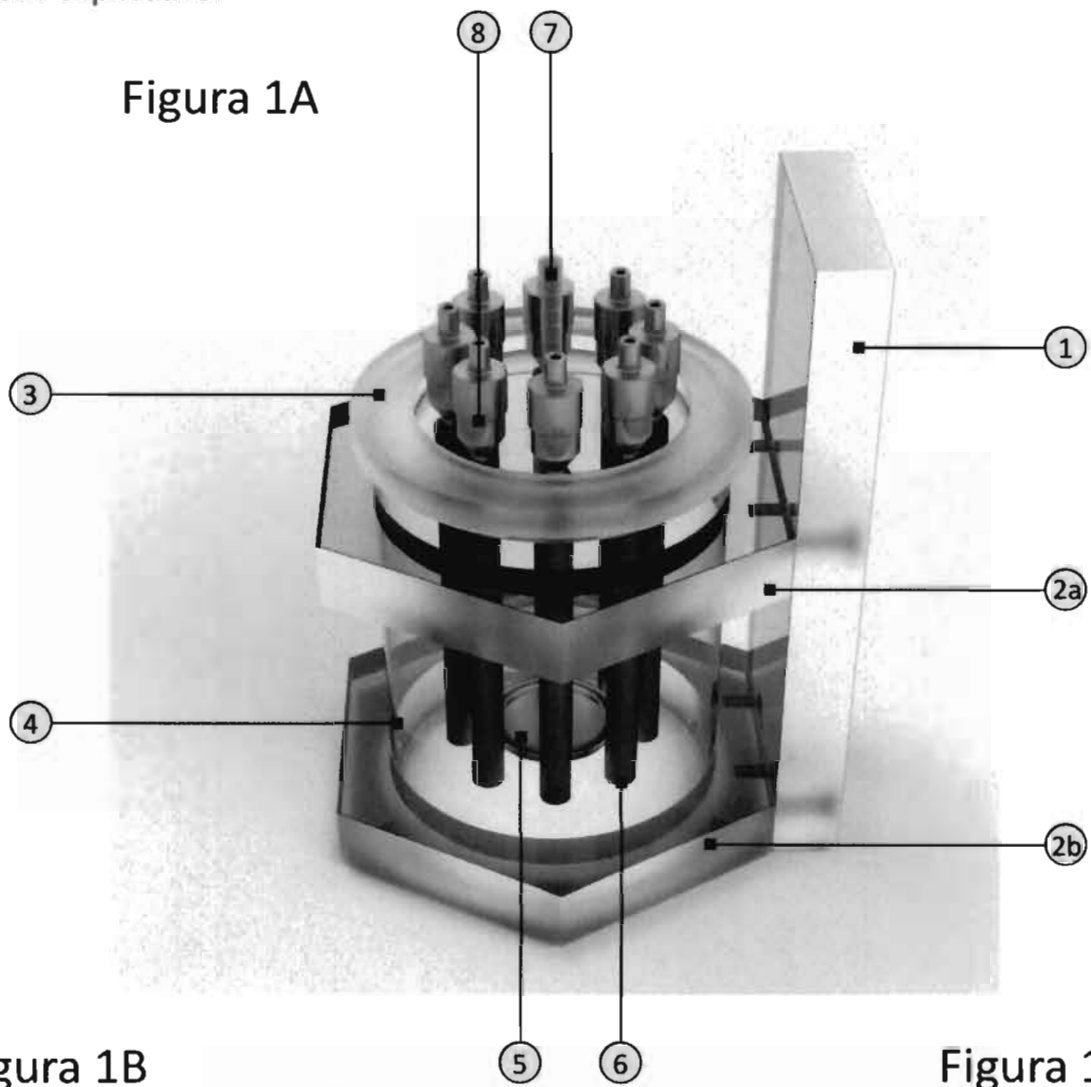
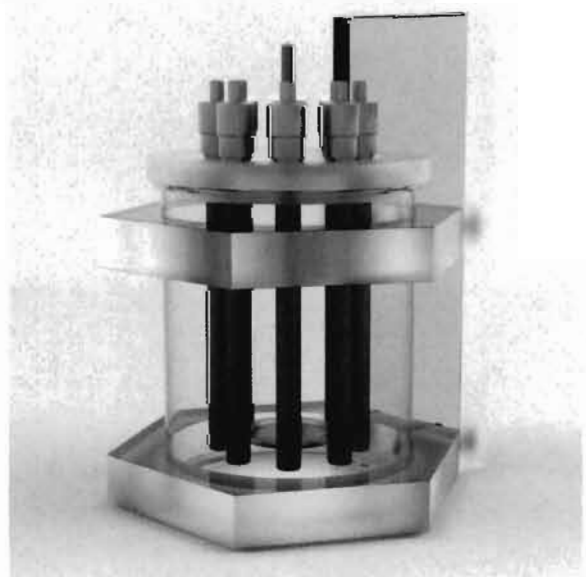


Figura 1B



Figura 1C





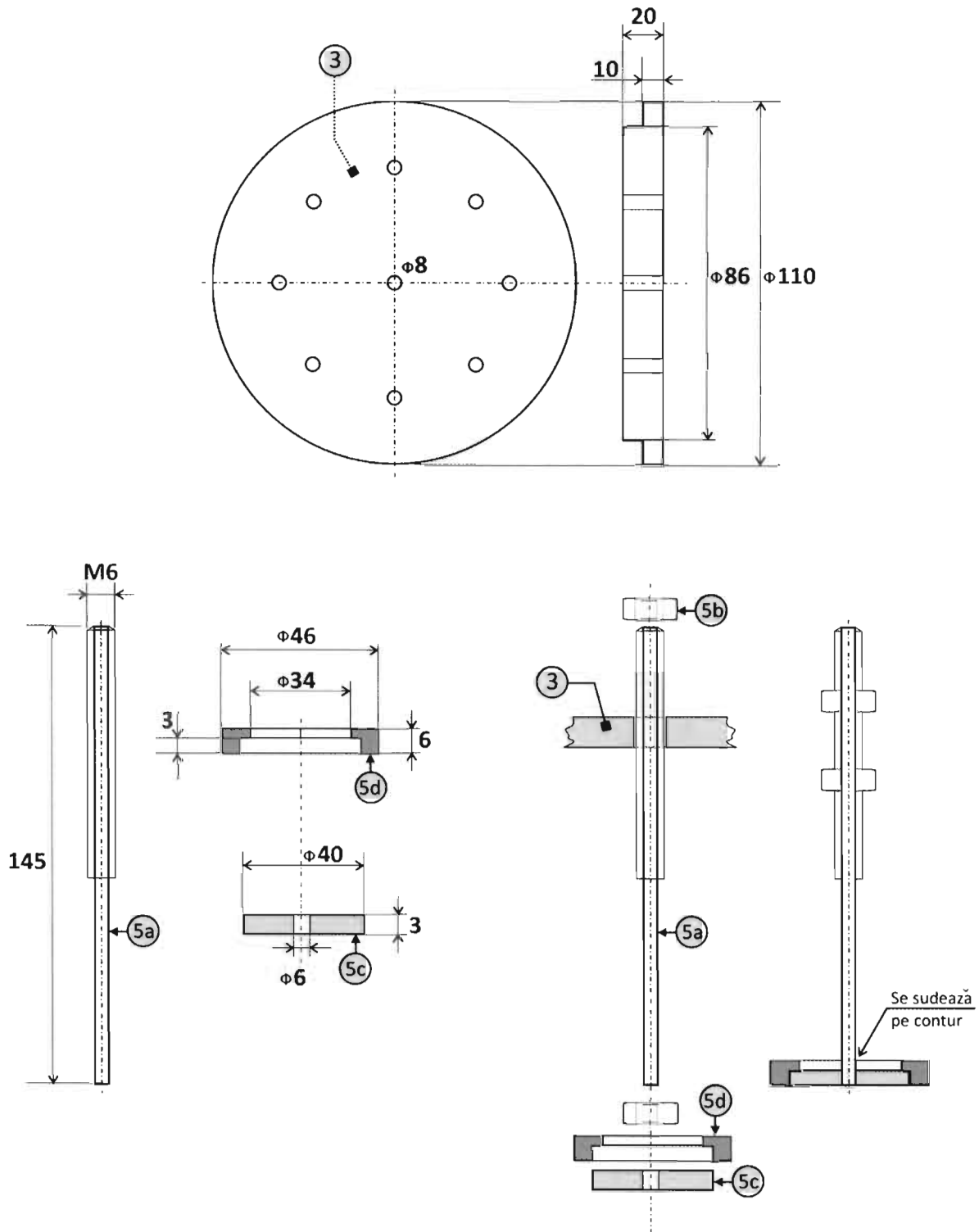
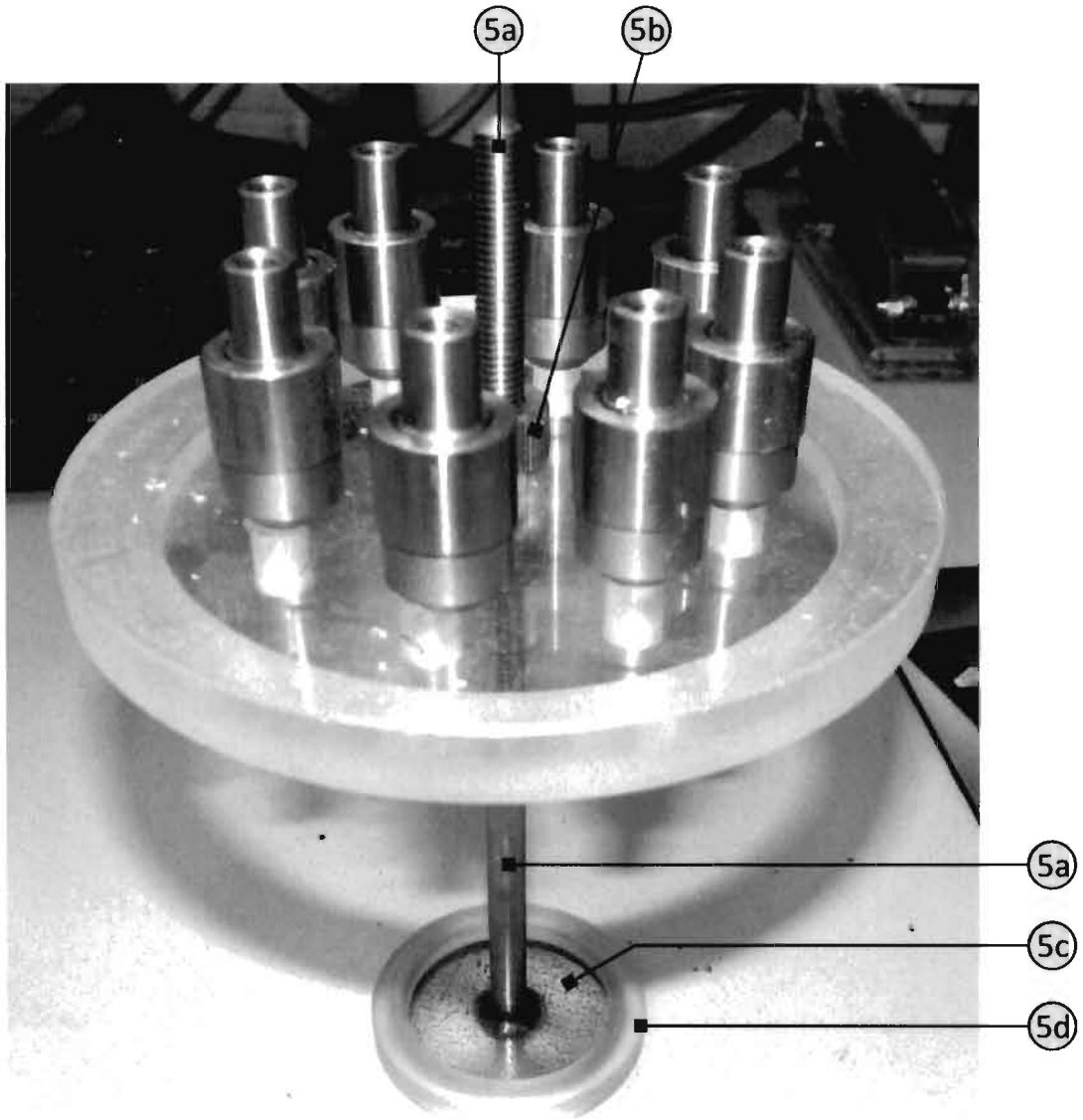


Figura 2



**Figura 3**

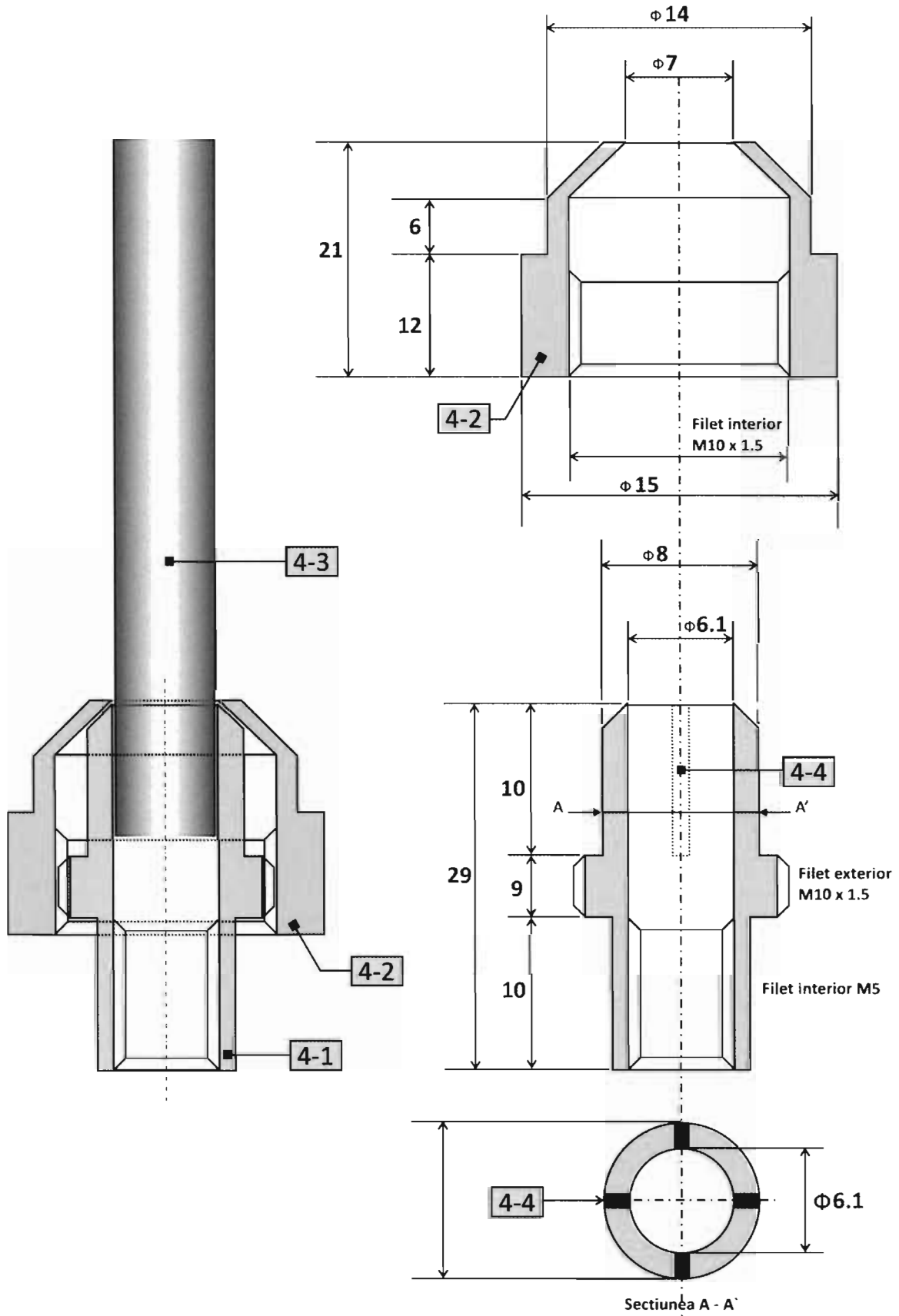


Figura 4

