

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00904

(22) Data de depozit: 16/11/2018

(41) Data publicării cererii:  
30/07/2019 BOPI nr. 7/2019

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

(72) Inventatori:  
• MIREL VALENTIN-RAUL,  
STR.NICOLAE PASCALY, NR.9, AP.43,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• POGĂCEAN FLORINA,  
STR. CALISTRAT HOGAȘ NR. 4, AP. 1,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• COROȘ MARIA, STR. VIDRARU NR. 1,  
BL. 98, AP. 4, ET.1, MEDIAȘ, SB, RO;  
• PRUNEANU STELA-MARIA, STR. HOREA  
NR. 37-39, AP. 43, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) SISTEM DE CONTROL AL PROCESULUI DE EXFOLIERE  
ELECTROCHIMICĂ A GRAFITULUI ÎN SCOPUL OBȚINERII  
DE GRAFENE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un sistem de control continuu al procesului de exfoliere electrochimică a barelor de grafit, pentru obținerea grafenelor. Sistemul conform invenției cuprinde trei celule electrochimice la care parametrii electrici care definesc procesul de exfoliere sunt controlați independent, prin intermediul unui montaj coordonat de un microcontroler, montajul incluzând un generator de impulsuri dreptunghiulare cu frecvență reglabilă și factor de umplere ce poate fi reglat independent, etaje de ieșire de putere pentru cele trei celule de exfoliere, frecvența și raportul în procente de conducție/pauză pe fiecare celulă de exfoliere fiind reglabile prin intermediul unor taste ale microcontrolerului, și ușor de vizualizat prin intermediul unui afișaj digital.

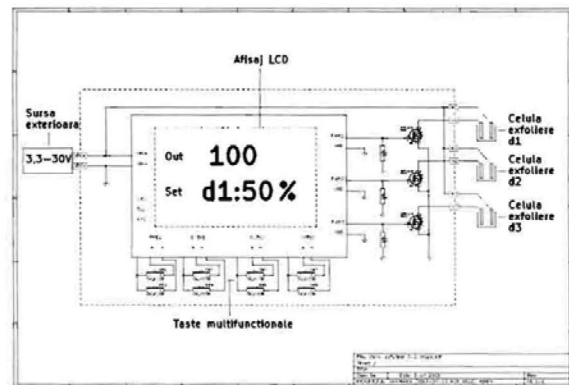
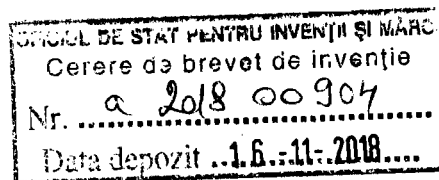


Fig. 1

Revendicări: 1  
Figuri: 4

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).





24

**a) Titlu**

**Sistem de control al procesului de exfoliere electrochimică a grafitului în scopul obținerii de grafene**

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

Invenția este legată de domeniul ingineriei cu aplicație în sinteza de nanomateriale, având ca scop monitorizarea și îmbunătățirea procesului de exfoliere electrochimică a barelor de grafit pentru obținerea de grafene.

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

Grafenele sunt materiale bi-dimensionale formate din atomi de carbon hibridizați  $sp^2$  aranjați într-o rețea cristalină hexagonală, având proprietăți electrice și mecanice deosebite, stabilitate chimică crescută și suprafețe specifice mari. Până în prezent, sinteza grafenelor s-a realizat prin numeroase metode și pe diferite substraturi [1]. Există două metode principale de producere a grafenelor din grafit: metoda Hummers modificată prin care se obține oxidul de grafenă care ulterior poate fi redus chimic sau termic pentru a se prepara oxidul de grafenă redus. Acesta conține însă grupări funcționale cu oxigen (carbonil, carboxil) și defecte de rețea [2]. A doua metodă constă în exfolierea directă a grafitului, mecanic sau electrochimic [3]. Exfolierea electrochimică a grafitului este o metodă relativ ușoară, ieftină care se bazează pe intercalarea diversilor ioni între foile grafitice ceea ce duce la expansiunea acestora facilitând astfel procesul de exfoliere [4]. Exfolierea electrochimică poate de fi de două feluri: anodică, respectiv catodică. În cazul exfolierii la catod s-au utilizat ca și electroliți solvenți organici cu săruri de litiu sau alchilamoniu, ori lichide ionice. Exfolierea anodică, în schimb, are loc în soluții apoase ceea ce este un avantaj atât din punct de vedere practic cât și al protecției mediului [5]. Fiecare metodă menționată are limitările sale, ceea ce impune dezvoltarea de noi strategii în scopul producerii de grafene de înaltă calitate, cu randamente mari.

**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**

Invenția se referă la un sistem de control continuu, automat al procesului de exfoliere electrochimică a barelor de grafit în pulsuri de curent. Spre deosebire de exfolierea electrochimică în curent continuu, se propune un sistem nou de obținere a grafenelor în pulsuri de curent. Acest sistem permite utilizarea de densități de curent mai mari în timpul exfolierii, fără a se produce încălzirea soluției de electrolit. Avantajul sistemului propus constă în folosirea a trei celule electrochimice independente, fiecare dintre acestea având setați parametrii proprii de lucru, precum durata pulsurilor de curent sau timpul de exfoliere. Acest lucru permite

optimizarea procesului de exfoliere și găsirea mai rapidă a condițiilor în care exfolierea are loc cel mai eficient.

Montajul propus permite alegerea în mod digital a unei game de frecvențe de înaltă stabilitate, de la 1 Hz până la 150 kHz. Tensiunea se poate regla între 3.3 și 30 V din sursa auxiliară, exterioară. Elementele de comutare din etajele aferente celor 3 celule permit curenți de până la 10 A pe fiecare celulă. Raportul dat de perioada de conducție/pauza curentului prin cele trei celule poate fi setat între 0 și 100%, independent pe fiecare celulă. Toți parametrii ce țin de frecvență, factor de conducție/pauză sunt ușor de vizualizat/controlat prin intermediul afișajului digital și a celor 8 taste. La oprirea/repornirea montajului se păstrează ultimele setări folosite. Schema bloc a sistemului de control continuu, automat a procesului de exfoliere a grafitului în pulsuri de curent este prezentată în Fig. 1.

Fiecare celulă de exfoliere este formată dintr-un vas de tip Berzelius în care se pune soluția de electrolit (100 mL) și barele de grafit, având rol de anod respectiv catod. În cadrul experimentelor de exfoliere cu pulsuri de curent s-au folosit bare de grafit cu diametrul de 6 mm și puritate de 99.9995% (furnizor Sigma-Aldrich, Germania). În funcție de tipul de electrolit utilizat, procesul de exfoliere a barei de grafit anodice a început pentru tensiuni de alimentare mai mari de 4 V. Durata pulsurilor de curent a fost setată la 0.8 secunde iar pauza dintre două pulsuri succesive a fost de 0.2 secunde.

#### ***e) Expunerea detaliată a invenției pentru care se solicită protecția***

Invenția se referă la un sistem de control continuu, automat a procesului de exfoliere electrochimică a barelor de grafit în pulsuri de curent. Acest sistem permite utilizarea de densități de curent mai mari în timpul exfolierii, fără a se produce încălzirea soluției de electrolit. Avantajul sistemului propus constă în folosirea a trei celule electrochimice independente la care parametrii electrici ce definesc procesul de exfoliere sunt controlați independent, de un montaj coordonat cu ajutorul unui microcontroler (Figura 2). Parametrii celulelor de exfoliere pot fi programați foarte simplu, prin intermediul a 8 taste sau prin cuplarea la un calculator. Domeniul de frecvență poate fi ales între 1 și 150 kHz. Frecvența este afișată pe patru domenii cu comutare automată. Primul domeniu, în format XXX (fără punct zecimal), acoperă frecvențele între 1 Hz și 999 Hz cu increment de 1 Hz. Al doilea domeniu, în format X.XX (cu punct zecimal pe poziția sutelor), acoperă frecvențele între 1.00 kHz și 9.99 kHz cu increment de 0.01 kHz. Al treilea domeniu, în format XX.X (cu punct zecimal pe poziția zecilor), acoperă frecvențele între 10.0 kHz și 99.9 kHz cu increment de 0.1 kHz. Al patrulea domeniu, în format X.X.X (cu punct zecimal pe poziția sutelor și a zecilor), acoperă frecvențele între 1.0 kHz și 150 kHz cu increment de 1 kHz. La fiecare oprire (chiar și accidentală) a montajului, parametrii setați se memorează automat astfel că la repornire ei apar afișați.

Setarea parametrilor se realizează simplu prin intermediul a 4 grupuri de taste și a unui afișaj cu cristale lichide. Primul grup de taste (+,-) realizează alegerea frecvenței. La o apăsare scurtă se obține creșterea sau descreșterea frecvenței cu o unitate. La o apăsare mai lungă se obține

creșterea respectiv descreșterea rapidă a frecvenței. Al doilea, al treilea și al patrulea grup de taste (+,-) asigură reglarea în procente a raportului conducție/pauză, pe fiecare celulă de exfoliere. Raportul poate fi reglat între 0 și 100%.

Precizia parametrilor asigurați de montajul propus este de 2% pentru domeniul de temperaturi ambiante cuprinse între  $-20^{\circ}\text{C}$  și  $+70^{\circ}\text{C}$ . Utilizarea celor trei celule independente de exfoliere permite găsirea mai eficientă a condițiilor optime de exfoliere precum și creșterea de trei ori a eficienței prin cantitatea mai mare de produs obținut. În plus, realizarea modulară permite o flexibilitate mai mare a metodei, prin simpla înlocuire a unor module, precum sursa de alimentare sau a elementelor de comutare.

Sistemul utilizat la exfolierea barelor de grafit în pulsuri de curent a fost testat într-o soluție slab acidă (pH 5) formată dintr-un amestec de 0.05 M acid boric cu 0.05 M clorură de sodiu, NaCl (100 mL volumul total al soluției). Durata pulsurilor de curent a fost setată la 0.8 secunde iar pauza dintre pulsuri a fost de 0.2 secunde.

Acidul boric este un acid monobazic foarte slab (constanta de disociere,  $K_a = 3.8 \times 10^{-10}$ ) și din acest motiv este necesară adăugarea de clorură de sodiu, cu rolul de a mări gradul de disociere și de a crește conductibilitatea electrică a soluției de electrolit. A fost necesară aplicarea unei tensiuni de 19 V pentru ca exfolierea barei de grafit (anod) să aibă loc, culoarea soluției de electrolit schimbându-se de la incolor la negru, o dată cu creșterea timpului de reacție. După un timp de reacție de 7 ore, materialul exfoliat a fost lăsat în soluția de electrolit timp de 12 ore, după care a fost spălat pentru îndepărtarea acidului boric și a clorurii de sodiu utilizate în timpul exfolierii. Cea mai eficientă metodă de spălare s-a dovedit a fi aceea de filtrare printr-o membrană de nylon (diametrul porilor de  $0.45 \mu\text{m}$ ) inclusă într-un sistem de filtrare din sticlă, legat în prealabil la o pompă de vid preliminar. După filtrare, materialul dispersat în aproximativ 200 mL de apă a fost ultrasonat timp de 1 oră, pentru a favoriza dispersarea particulelor mai mari de grafit și formarea grafenelor. În continuare, soluția ultrasonată s-a filtrat pe o hârtie de filtru ce reține particule cu dimensiuni cuprinse între  $4-9 \mu\text{m}$  (bandă albă) pentru îndepărtarea acestora. Uscarea prin liofilizare a reprezentat ultima etapă în obținerea materialului final. Materialul obținut în acest electrolit a fost alcătuit dintr-un amestec de grafene cu 2 straturi (FLG) în procent de 68% și grafene multi-strat (70 straturi; MLG) în procent de 32%.

Grafenele obținute prin exfoliere electrochimică au fost caracterizate cu ajutorul microscopiei electronice de scanare (SEM- Figura 3), a difracției de raze X pe pulbere (Figura 4) și a spectroscopiei UV-Vis confirmându-se astfel morfologia acestora, natura cristalină și puritatea.

**Noutatea** adusă de prezenta invenție constă în posibilitatea obținerii de materiale pe bază de grafene printr-un procedeu electrochimic simplu, eficient, și cu randament mare de producție. Avantajul sistemului propus constă în folosirea a trei celule electrochimice la care parametrii electrici ce definesc procesul de exfoliere sunt controlați independent, prin intermediul unui microcontroler.

**Mulumiri**

Acest brevet a fost finanțat de către Ministerul Cercetării și Inovării (MCI), Program Nucleu, Proiect PN 18 03 02 02.

**Bibliografie**

- [1] M.I. Kairi, S. Dayou, N.I. Kairi, S.A. Bakar, B. Vigolo, A.R. Mohamed, Toward high production of graphene flakes-a review on recent developments in their synthesis methods and scalability, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 15010–15026.
- [2] R. Muzyka, M. Kwoka, Ł. Smędowski, N. Dzię, G. Gryglewicz, Oxidation of graphite by different modified Hummers methods, *New Carbon Mater.* 32 (2017) 15–20.
- [3] A.M. Abdelkader, A.J. Cooper, R.A.W. Dryfe, I.A. Kinloch, How to get between the sheets: a review of recent works on the electrochemical exfoliation of graphene materials from bulk graphite, *Nanoscale*. 7 (2015) 6944–6956.
- [4] M. Coroș, F. Pogăcean, M.-C. Roșu, C. Socaci, G. Borodi, L. Magerușan, et al., Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods, *RSC Adv.* 6 (2016) 2651–2661.
- [5] L. Magerusan, F. Pogacean, M. Coros, C. Socaci, S. Pruneanu, C. Leostean, et al., Green methodology for the preparation of chitosan/graphene nanomaterial through electrochemical exfoliation and its applicability in Sunset Yellow detection, *Electrochim. Acta*. 283 (2018) 578–589.

### Revendicări

Sistem de control continuu, automat al procesului de exfoliere a barelor de grafit în pulsuri de curent **caracterizat prin aceea că** este alcătuit din: Generator de impulsuri dreptunghiulare pe trei canale PWM cu frecvență reglabilă și factor de umplere ce poate fi reglat independent; Etaje de ieșire, de putere, pentru trei celule de exfoliere electrochimică; Ecran LCD, controlat prin intermediul unui microcontroler, pe care se afișează informațiile legate de frecvență și factorul de umplere pentru cele trei celule.

## Desene

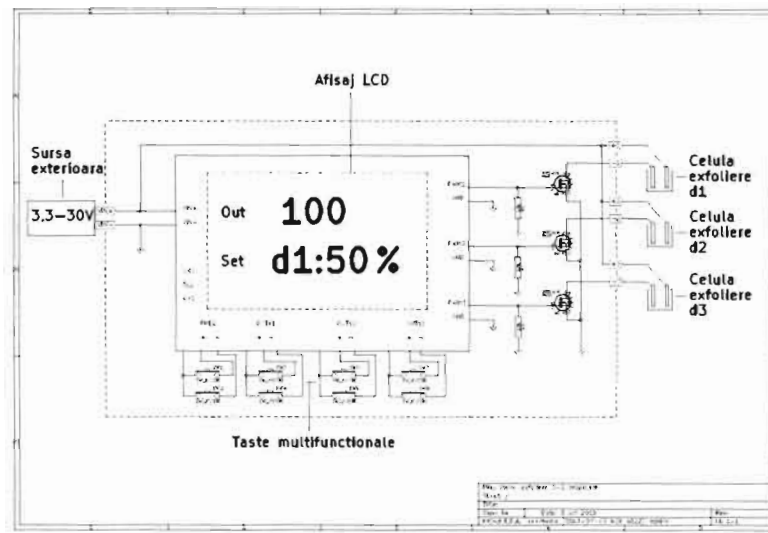


Figura 1. Schema bloc a sistemului de control continuu, automat a procesului de exfoliere a grafitului în pulsuri de curent

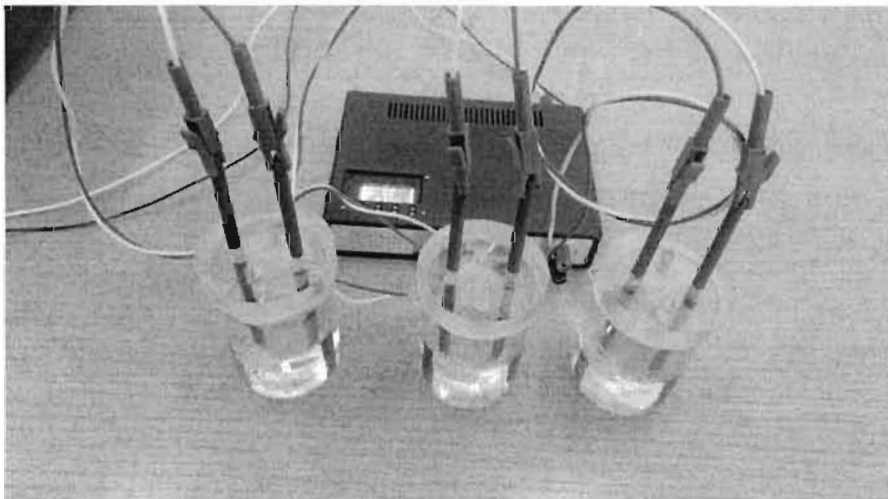


Figura 2. Sistem de control continuu, automat al procesului de exfoliere a grafitului în pulsuri de curent

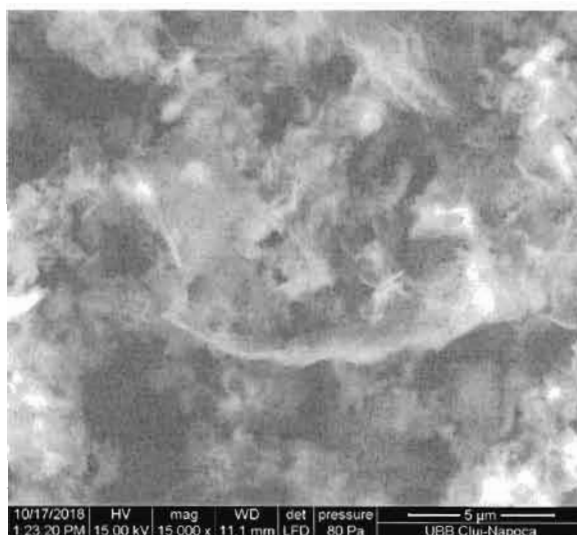


Figura 3. Imagine SEM a grafenelor obținute prin exfolierea electrochimică a barelor de grafit

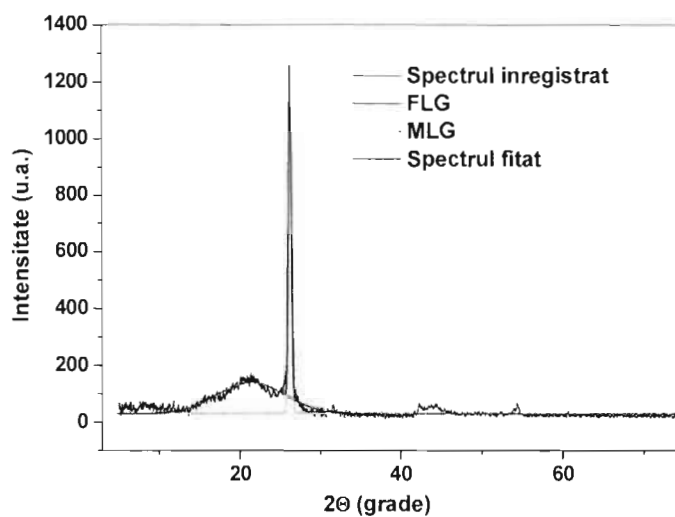


Figura 4. Spectrul de difracție de raze X a grafenei obținută prin exfolierea electrochimică a barelor de grafit