



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00904**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2022** BOPI nr. **9/2022**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**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, VOL. 7, PP.
6944-6956, 2015; 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., VOL.
6, PP. 15010-15026, 2018; L. MAGERUȘAN,
F. POGĂCEAN, 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.,
VOL. 283, PP. 578-589, 2018**

(54) **SISTEM DE CONTROL CONTINUU, AUTOMAT AL
PROCESULUI DE EXFOLIERE ELECTROCHIMICĂ A
BARELOR DE GRAFIT ÎN PULSURI DE CURENT PENTRU
OBTINEREA GRAFENELOR**



1 Invenția se referă la un sistem de control continuu, automat al procesului de exfoliere
2 electrochimică a barelor de grafit în pulsuri de curent. Spre deosebire de exfolierea
3 electrochimică în curent continuu, se propune un sistem nou de obținere a grafenelor în
4 pulsuri de curent. Acest sistem permite utilizarea de densități de curent mai mari în timpul
5 exfolierii, fără a se produce încălzirea soluției de electrolit. Avantajul sistemului propus
6 constă în folosirea a trei celule electrochimice independente, fiecare dintre acestea având
7 setați parametrii proprii de lucru, precum durata pulsurilor de curent sau timpul de exfoliere.
8 Acest lucru permite optimizarea procesului de exfoliere și găsirea mai rapidă a condițiilor în
9 care exfolierea are loc cel mai eficient.

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

13 Este cunoscută din articolul **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** obținerea grafenelor prin exfoliere electrochimică, diferența de potențial se aplică între un anod/catod de grafit în prezența unui mediu care conține electroliti.

14 De asemenea este cunoscută din articolul **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** sinteza grafenului și legăturile puternice dintre aranjamentele hexagonale ale atomilor de carbon care alcatuiesc grafenul și care poate fi produs sub mai multe forme și dimensiuni.

15 Sunt cunoscute din articolul **L. Magerușan, F. Pogăcean, 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** materialele pe baza de carbon cu proprietăți fizice, mecanice și electrice remarcabile, cu activități catalitice și capacitatea de a dispersa în diferite matrice polimerice ducând la o nouă clasă de nanocompozite polimerice cu o gamă largă de aplicabilitate (de exemplu, ambalaje alimentare, biosenzori, tratarea apei sau livrarea de medicamente). 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 [**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**]. 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 [**R. Muzyka, M. Kwoka, L. Smedowski, N. Diez, G. Gryglewicz, *Oxidation of graphite by different modified Hummers methods*, *New Carbon Mater.*, 32, (2017), 15-20**]. A doua metodă constă în exfolierea directă a grafitului, mecanic sau electrochimic. Exfolierea electrochimică a grafitului este o metodă relativ ușoară, ieftină care se bazează pe intercalarea diverșilor ioni între foile grafitice ceea ce duce la expansiunea acestora facilitând astfel procesul de

RO 133496 B1

exfoliere [M. Coroş, F. Pogăcean, M.-C. Roşu, C. Socaci, G. Borodi, L. Mageruşan, et al., ***Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods***, *RSC Adv.*, **6**, (2016), 2651-2661]. Exfolierea electrochimică poate de fi de 1
două feluri: anodică, respectiv catodică. În cazul exfolierii la catod s-au utilizat ca şi electroliţi 3
solvenţi organici cu săruri de litiu sau alchilamoniu, ori lichide ionice. Exfolierea anodică, în 5
schimb, are loc în soluţii apoase ceea ce este un avantaj atât din punct de vedere practic cât 7
şi al protecţiei mediului. Fiecare metodă menţionată are limitările sale, ceea ce impune 9
dezvoltarea de noi strategii în scopul producerii de grafene de înaltă calitate, cu randamente 9

Problema tehnică pe care o rezolvă invenţia, aşa cum reiese din prezentarea 11
descrierii şi a revendicării constă în utilizarea unei densităţi mai mari de curent în timpul 11
exfolierii grafitului fără a produce încălzirea soluţiei de electrolit, prin folosirea a trei celule 13
electrochimice independente. 13

Sistemul de control continuu, automat al procesului de exfoliere electrochimică a 15
barelor de grafit conform invenţiei permite alegerea în mod digital a unei game de frecvenţe 15
de înaltă stabilitate, de la 1 Hz până la 150 kHz. Tensiunea se poate regla între 3,3 şi 30 V 17
din sursa auxiliară, exterioară. Elementele de comutare din etajele aferente celor 3 celule 17
permit curenţi de până la 10 A pe fiecare celulă. Raportul dat de perioada de conducţie/ 19
pauza curentului prin cele trei celule poate fi setat între 0 şi 100%, independent pe fiecare 19
celulă. Toţi parametrii ce ţin de frecvenţă, factor de conducţie/pauză sunt uşor de vizualizat/ 21
controlat prin intermediul afişajului digital şi a celor 8 taste. La oprirea/repornirea montajului 21
se păstrează ultimele setări folosite. Schema bloc a sistemului de control continuu, automat 23
a procesului de exfoliere a grafitului în pulsuri de curent este prezentată în fig. 1. 23

Fiecare celulă de exfoliere este formată dintr-un vas de tip Berzelius în care se pune 25
soluţia de electrolit (100 mL) şi barele de grafit, având rol de anod respectiv catod. În cadrul 25
experimentelor de exfoliere cu pulsuri de curent s-au folosit bare de grafit cu diametrul de 27
6 mm şi puritate de 99,9995%. În funcţie de tipul de electrolit utilizat, procesul de exfoliere 27
a barei de grafit anodice a început pentru tensiuni de alimentare mai mari de 4 V. Durata 29
pulsurilor de curent a fost setată la 0,8 s iar pauza dintre două pulsuri succesive a fost de 29
0,2 s.

Invenţia se referă la un sistem de control continuu, automat a procesului de exfoliere 31
electrochimică a barelor de grafit în pulsuri de curent. Acest sistem permite utilizarea de 31
densităţi de curent mai mari în timpul exfolierii, fără a se produce încălzirea soluţiei de 33
electrolit. Avantajul sistemului propus constă în folosirea a trei celule electrochimice 33
independente la care parametrii electrici ce definesc procesul de exfoliere sunt controlaţi 35
independent, de un montaj coordonat cu ajutorul unui microcontroler (fig. 2). Parametrii 35
celulelor de exfoliere pot fi programaţi foarte simplu, prin intermediul a 8 taste sau prin 37
cuplarea la un calculator. Domeniul de frecvenţă poate fi ales între 1 şi 150 kHz. Frecvenţa 37
este afişată pe patru domenii cu comutare automată. Primul domeniu, în format XXX (fără 39
punct zecimal), acoperă frecvenţele între 1 Hz şi 999 Hz cu increment de 1 Hz. Al doilea 39
domeniu, în format X.XX (cu punct zecimal pe poziţia sutelor), acoperă frecvenţele între 1,00 41
kHz şi 9,99 kHz cu increment de 0,01 kHz. Al treilea domeniu, în format XX.X (cu punct 41
zecimal pe poziţia zecilor), acoperă frecvenţele între 10,0 kHz şi 99,9 kHz cu increment de 43
0,1 kHz. Al patrulea domeniu, în format X.X.X (cu punct zecimal pe poziţia sutelor şi a 43
zecilor), acoperă frecvenţele între 1,0 kHz şi 150 kHz cu increment de 1 kHz. La fiecare 45
oprire (chiar şi accidentală) a montajului, parametrii setaţi se memorează automat astfel că 45
la repornire ei apar afişaţi. 47

RO 133496 B1

1 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
3 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
5 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%.

7 Precizia parametrilor asigurați de montajul propus este de 2% pentru domeniul de
temperaturi ambiante cuprinse între -20°C și +70°C. Utilizarea celor trei celule independente
9 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
11 modulară permite o flexibilitate mai mare a metodei, prin simpla înlocuire a unor module,
precum sursa de alimentare sau a elementelor de comutare.

13 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
15 sodiu, NaCl (100 mL volumul total al soluției). Durata pulsurilor de curent a fost setată la
0,8 s iar pauza dintre pulsuri a fost de 0,2 s.

17 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
19 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
21 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 h, materialul exfoliat a fost lăsat în soluția
23 de electrolit timp de 12 h, 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
25 a fi aceea de filtrare printr-o membrană de nylon (diametrul porilor de 0,45 μm) inclusă într-
un sistem de filtrare din sticlă, legat în prealabil la o pompă de vid preliminar. După filtrare,
27 materialul dispersat în aproximativ 200 mL de apă a fost ultrasonat timp de 1 h, pentru a
favoriza dispersarea particulelor mai mari de grafit și formarea grafenelor. În continuare,
29 soluția ultrasonată s-a filtrat pe o hârtie de filtru ce reține particule cu dimensiuni cuprinse
între 4-9 μm (bandă albă) pentru îndepărtarea acestora. Uscarea prin liofilizare a reprezentat
31 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
33 (70 straturi; MLG) în procent de 32%.

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

Obținerea de materiale pe bază de grafene printr-un procedeu electrochimic simplu,
39 eficient și cu randament mare de producție conform invenției constituie noutatea invenției,
iar avantajul sistemului propus constă în folosirea a trei celule electrochimice la care
41 parametrii electrici ce definesc procesul de exfoliere sunt controlați independent, prin
intermediul unui microcontroler.

RO 133496 B1

Revendicare

	1
Sistem de control continuu, automat al procesului de exfoliere electrochimică a barelor de grafit în pulsuri de curent pentru obținerea grafenelor, caracterizat prin aceea că , cuprinde trei celule electrochimice la care parametrii electrici ce definesc procesul de exfoliere sunt controlați independent, de un montaj coordonat cu ajutorul unui 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 trei celule de exfoliere, frecvența și raportul în procente de conducție pe fiecare celulă de exfoliere fiind reglabile prin intermediul unor taste ale microcontrolerului și ușor de vizualizat prin intermediul unui afișaj digital, domeniul de frecvență poate fi ales între 1 și 150 kHz.	3 5 7 9 11

(51) Int.Cl.

C01B 32/19 (2017.01);

C25B 15/02 (2006.01)

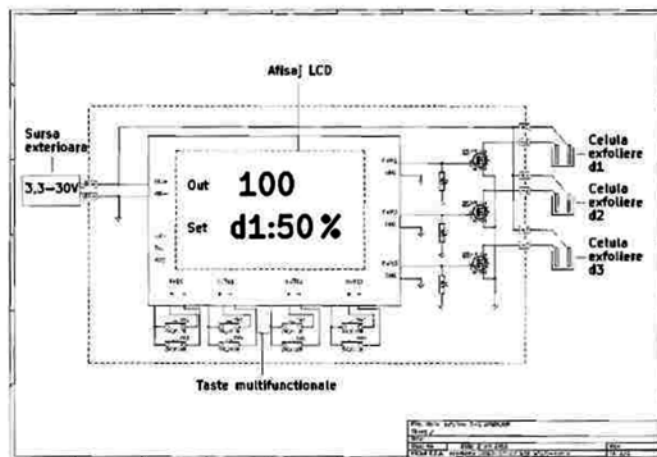


Fig. 1

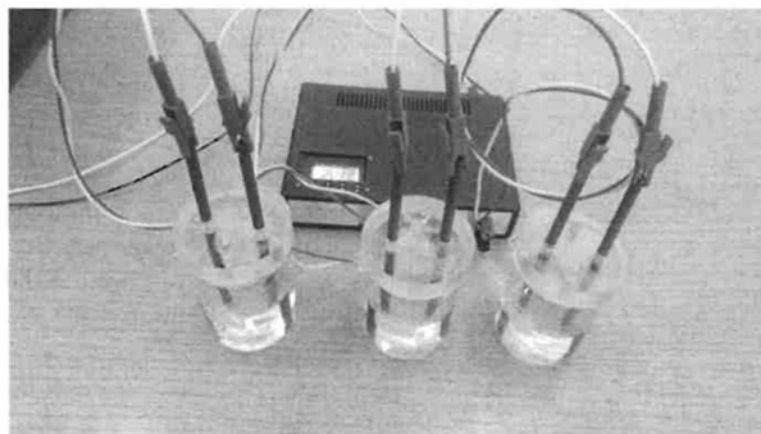


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C01B 32/19 (2017.01);

C25B 15/02 (2006.01)

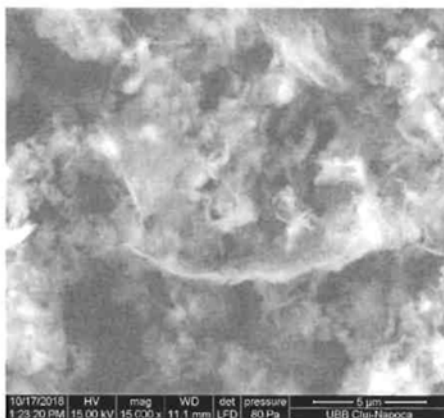


Fig. 3

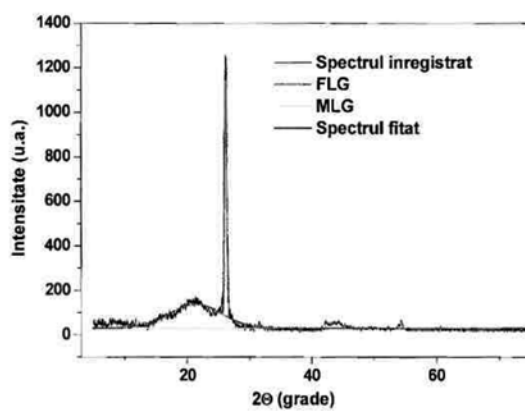


Fig. 4

