



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00075

(22) Data de depozit: 09/02/2018

(41) Data publicării cererii:
30/08/2019 BOPI nr. 8/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• MARIN LAURENȚIU, ALEEA GIURGENI
NR. 4, BL. F13, SC. 5, AP. 59, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A FORMAȚIUNILOR SPAȚIALE
ALCĂTUIITE DIN ATOMI DE CARBON DE TIPUL
FULERENELOR, PRIN DESCĂRCĂRI ELECTRICE ÎN IMPULS
ÎN REGIM DE SUBEXCITARE, UTILIZÂND CATOD
DE GRAFIT PIROLITIC**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a formațiunilor spațiale alcătuite din atomi de carbon de tipul fulerenelor, destinat a fi utilizat în domeniul medical și în domeniul celulelor fotovoltaice. Procedeu conform invenției constă în aplicarea unor descărcări electrice discontinue, pulsate, generate de un condensator cu o capacitate de 200...600 μ F, încărcat de un dispozitiv generator de înaltă tensiune, descărcările electrice discontinue fiind realizate între un catod de grafit pirolitic, sub forma unei baghete cu vârf teșit semi-

rotund, și un anod metalic de OL 37, rezultând o pată de grafit, și determinând apariția pe suprafața anodului a unui film subțire de grafit, care este recoltat prin raclare, și supus unei analize termogravimetrice, microscopiei electronice și, ulterior, unor analize chimice specifice fulerenelor.

Revendicări: 1
Figuri: 9



PROCEDEU DE OBTINERE A FORMATIUNILOR SPATIALE ALCATUITE DIN ATOMI DE CARBON DE TIPUL FULERENELOR PRIN DESCARCARI ELECTRICE IN IMPULS IN REGIM DE SUBEXCITARE UTILIZAND CATOD DE GRAFIT PIROLITIC

Inventia se refera la un procedeu de obtinere al unor compusi cu molecula spatiala alcatuita din atomi de carbon hibridizati sp^2 de tipul fulerenelor C60-C80, care consta in aplicarea unor descarcari electrice discontinue, pulsate, generate de un condensator cu o capacitate de 200-600 μF incarcat de un dispozitiv generator de inalta tensiune. Descarcările electrice discontinue pulsate se realizeaza intre un catod de grafit pirolitic si un anod metalic de OL 37.

Fulerele sunt compusi cu molecula spatiala avand 20-80 atomi de carbon alcatuite din cicluri de 5 si 6 atomi de carbon hibridizati sp^2 condensate. Acestea se deosebesc de nanotuburile de carbon care sunt tot formatiuni spatiale alcatuite din cicluri condensate de 5 si 6 atomi de carbon hibridizati sp^2 dar spre deosebire de fulerene sunt specii chimice macromoleculare.

Fulerele se utilizeaza in domeniu medical ca purtator de atomi marcati – avand in vedere proprietatea sa de a ingloba atomi sau molecule mici – in special pentru heliu. S-a mai constatat ca fulerele inhiba virusul HIV. In particular fulerena C₆₀ inhiba o enzima cheie a virusului imunodeficientei umane HIV – 1 proteaza, ceea ce determina inhibarea reproducerii virusului HIV in celulele tinta. Proprietatile optice de absorptie a radiatiilor solare ale fulerenelor C₆₀ le recomanda pentru aplicatii in domeniul celulelor fotovoltaice. Pentru celule fotovoltaice ce contin compusi fulerene C₆₀ /polimer s-au raportat eficienta a conversiei de peste 5,7 %.

In United States Patent 7,067,098 June 27, 2006 Colbert , Method for forming an array of single -wall carbon nanotubes and compositions thereof - Metodă pentru formarea unei matrice de nanotuburi de carbon cu un singur perete și a compozițiilor acestora se refera la obtinerea unor nanotuburi de carbon cu un singur perete (SWNT) din alte materiale ce contin fascicule de nanotuburi Ansamblurile de nanotuburi pot fi fabricate prin modificarea fizică a materialelor care conțin nanotuburi, prin auto-asamblarea grupurilor de nanotuburi sau prin comportamentul chimic, fizic sau biologic al fragmentelor atașate la capete sau la laturile nanotuburilor sau fasciculelor de nanotuburi .

Spre deosebire de solutia tehnica prezentata in **United States Patent 7,067,098**, inventia prezinta deosebiri in sensul ca este vorba de formatiuni spatiale de carbon de tipul fulerenelor si nu al nanotuburilor si prezinta avantajul ca aceste formatiuni spatiale sunt sintetizate la fata locului printr-un nou procedeu si nu este obtinuta prin modificarea unor alte formatiuni asemenea ca structura deja existente in sistem.

In United States Patent 7,300,958, November 27, 2007 Kataoka , et al “Ultra-dispersed nanocarbon and method for preparing the same “Nano-carbon ultra-dispersat și metoda de preparare a acestuia”

se prezinta o metoda de obtinere a acestor particule prin aplicarea unei metode de macinare umeda si / sau a unei metode de dispersie umeda ce actioneaza asupra unei structuri agregate de particule primare de carbon, pentru a invinge fortele van der Waals care le tin aglomerate . Particulele primare sunt obtinute intr-o dispersie coloidală pe scară largă cu costuri reduse fără a utiliza nici un aditiv. Metoda de macinare umeda se efectuează într-o moară cu bile, de preferință însoțită și de acțiunea unei surse de ultrasunete de energie înaltă.

Spre deosebire de solutia tehnica prezentata in **United States Patent 7,300,958**, inventia prezinta deosebiri in sensul ca este vorba de formatiuni spatiale de carbon molecular de tipul fulerenelor si nu al particulelor de carbon. De asemenea inventia nu utilizeaza nici un procedeu mecanic de dispersare a particulelor de carbon ce alcatuiesc electrodul pentru a dispersa carbonul si a-l transforma in carbon molecular legat in molecule de tipul fulerenelor.

In **United States Patent 8,435,601 May 7, 2013, Noda et al "Method for forming carbon nanotube - Metoda de obtinere a nanotubului de carbon** ,, se prezinta o metoda de obtinere a nanotuburilor de carbon pe un material conductor sub forma de plasa, realizat din Mo sau ceva asemanator, care acopera o portiune a unui substrat facut din sticla sau ceva asemanator pentru a forma un suport de catalizator, cum ar fi Al_2O_3 , sau Fe sau Co pe elementul conductiv, apoi plasarea substratului intr-o atmosfera de gaz drept sursa de carbon, incalzirea acestuia pentru o perioada scurta de timp pentru a genera formarea nanotuburilor evitand in acelasi timp deteriorarea substratului.

Spre deosebire de solutia tehnica prezentata in **United States Patent 8.435.601**. inventia prezinta deosebiri in sensul ca este vorba de formatiuni spatiale de carbon monomoleculare de tipul fulerenelor C60-C80 si nu al nanotuburilor polimerice de carbon. De asemenea inventia se deosebeste de solutia tehnica prezentata in **United States Patent 8,435,601** ca nu presupune atmosfera sursa generatoare de carbon – sursa de carbon pentru formatiunile spatiale monomoleculare fiind catodul de grafit si nu presupune incalzirea mediului de reactie pentru formarea nanotuburilor de carbon.

In **United States Patent 9,771,265, September 26, 2017, Wei , et al Methods for manufacturing fullerenes – Metode de obtinere a fulerenelor** - sunt prezentate metode pentru fabricarea unor microbaghete de carbon din resturi de lignina si utilizarea acestora pentru fabricarea nanotuburilor de carbon in urma unui proces de descarcare proces de descarcare in arc electric. Metoda presupune urmasorii pasi: vaporizarea unei solutii sau suspensii de lignina continand sulf pentru a genera un reziduu; combinarea reziduuului cu un catalizator pentru a forma un amestec; comprimarea amestecului pentru a forma una sau mai multe tije; uscarea tijei; si carbonizarea barelor uscate pentru a produce tije de carbon.

Catalizatorul utilizat în metoda descrisă pentru producerea tijelor de carbon poate fi unul sau mai multe dintre elementele următoare Fe, Co, Ni, Yb, Cu, Au, Al, Si, Rh, Mn, Zn, Mg, Mo, Ru, Ti sau un oxid al acestora. Baghetele de carbon pot avea diametrul secțiunii transversale de la aproximativ 5 milimetri până la aproximativ 5 centimetri și lungimi de la aproximativ 5 milimetri până la aproximativ 1 metru. Tijele de carbon produse prin metodele descrise pot include cel puțin aproximativ 0,01% până la aproximativ 30% în greutate sulf. Într-o altă formă este prezentată o metodă pentru fabricarea fulerenelor cu ajutorul tijelor de carbon. Doua tije de carbon obținute din carbonizarea ligninei din care cel puțin una conține sulf sunt utilizate astfel: prima bagheta de carbon se cuplează la un catod al unei camere de descărcare electrică; cea de a doua bagheta de carbon se cuplează la anodul camerei de descărcare electrică. Presiunea din camera de descărcare este reglată între 10^{-5} Pa și 10^5 Pa de gaz inert. Se aplică un curent electric continuu suficient pentru a crea arc electric între cele două baghete de carbon. Prima bagheta de carbon legată la catod trebuie să aibă dimensiuni mai mari decât cea de a doua bagheta legată la anod și care conține lignina sulfuroasă. Pe prima bagheta se depun formațiuni spațiale de tipul fulerenelor.

Spre deosebire de soluția tehnică prezentată în United States Patent **9,771,265**, invenția prezintă deosebiri astfel ca pentru obținerea formațiunilor spațiale de carbon de tipul fulerenelor se utilizează descărcări electrice pulsate – impulsuri – și nu curent electric continuu. Catodul care este electrodul ce conține carbon și care generează descărcarea electrică este din grafit pirolitic nu provine din carbonizarea baghetelor de lignină și nu conține sulf în nici o proporție. Anodul este reprezentat de o placă metalică. Formațiunile spațiale de carbon s-au identificat pe suprafața metalică a anodului și nu pe cea a catodului.

In United States Patent 9,776,140, October 03, 2017, Atieh, et Al. Fabrication of carbon nanotube membranes – Obținerea membranelor din nanotuburi de carbon – se prezintă un procedeu de utilizare a nanotuburilor de carbon. Astfel este prezentat un procedeu de obținere a unor particule de oxid de fier impregnate cu formațiuni spațiale de carbon, respectiv nanotuburi de carbon. În acest proces, nanoparticulele de fier sunt dispersate omogen pe suprafața nanotuburilor de carbon, fără liant, prin impregnarea umedă. Cantitatea de nanoparticule de oxid de fier încărcate pe nanotuburi de carbon variază în intervalul de 0,25-80% în parte de greutate pe greutatea totală a nanotuburilor de carbon dopate. Aceste structuri sunt posibil să fie utilizate în procesul de tratare a apelor pentru desalinizare precum și în vederea asigurării acestora de atribut de potabilitate.

Spre deosebire de soluția tehnică prezentată în United States Patent **9,776,140** invenția se referă la sinteza unui compus cu moleculă spațială de carbon de tipul fulerenelor și nu la modalități de utilizare a acestora. De asemenea în invenție este vorba de formațiuni spațiale micromoleculare de atomi de carbon C₂₀- C₈₀ de tipul fulerenelor și nu de formațiuni macromoleculare C_n.

Inventia consta intr-un procedeu de obtinere a formatiunilor spatiale alcatuite din atomi de carbon hibridizati sp^2 prin aplicarea descarcarii electrice pulsate. Descarcarii electrice se obtin intr-un generator de impulsuri si au loc intre un anod de otel OL 37 si un catod de grafit. Anodul de otel este sub forma unei placute cu dimensiunile de 100x25x2 mm. Tensiunea de lucru este de 250 V, iar capacitatea condensatorului care asigura descarcarea electrice pulsate este de 600 μ F. Distanța dintre anod si catod se regleaza la 1,5 mm. După ce se realizeaza montajul electric generator de impulsuri-condensator-anod de otel-catod din grafit pirolitic, se regleaza distanta dintre anodul fix de OL37 prezentat sub forma unei placi cu dimensiunile 100 x 25 x 2 mm si catodul reglabil din grafit pirolitic sub forma unei baghete de lungime 100 mm si diametru de 5 mm cu varf tesit semirotond la o valoare de 1,5 mm. După efectuarea acestui reglaj se incepe efectuarea descarcarii electrice pulsate intre anodul metalic si catodul de grafit la un interval de 0.5 s. Parametri tehnici ai procedeuului de descarcare electrice in impuls in regim de subexcitare au fost urmatorii: tensiunea de incarcare a condensatorului 200-250 V, cu modificare din 10 in 10 volti. Capacitatea condensatorului generator de impulsuri electrice 200 – 600 μ F cu variatie din 50 in 50 μ F. Distanța dintre anodul metalic si catodul de grafit pirolitic 1,5 mm, se mentine constanta pe tot parcursul procedurii. Numarul de descarcari efectuate intr-un punct sunt de 5-10. Timpul dintre doua descarcari succesive 0.5 secunde. După efectuarea 5-10 descarcari electrice intr-un punct, se modifica pozitia relativa a catodului fata de anod printr-o deplasare liniara, in acelasi plan, pentru a nu modifica distanta catod/anod de 1,5 mm pe o distanta egala cu diametrul petei de grafit rezultata in urma procedurii anterioare, astfel incat cea de a doua pata de grafit sa se suprapuna partial peste precedent. Se repeta procedura pana la acoperirea intregii suprafete a anodului cu film de grafit. Se obtin esantioane pe a caror suprafata s-a depus un strat de grafit pe o portiune de 25x25 mm conform fig. 1. De pe aceasta suprafata se recolteaza prin raclare o portiune de ordinul mg din filmul de grafit depus. Raclarea portiunii de grafit se efectueaza cu grija pentru a nu antrena si microspan metalic de pe suprafata anodului. Praful de grafit astfel recoltat a fost supus unei analize termogravimetrice in paralel cu o proba de grafit recoltata din electrodul catod inainte de inceperea procedurii. Pelicula de grafit depusa pe suprafata epruvetelor metalice a fost supusa unor analize termogravimetrice –TGA (termogravimetrie), microscopiei electronice SEM si ulterior unor analize chimice specifice fullerenelor. Pentru a se analiza din punct de vedere al compozitiei chimice pelicula de grafit rezultata in urma aplicarii tratamentului de electrodepunere prin descarcari electrice, s-au efectuat in paralel determinari termogravimetrice pentru o proba martor de grafit recoltat din electrodul de depunere si o proba din materialul recoltat de pe suprafata unei epruvete supusa tratamentului de electrodepunere prin descarcari electrice in impuls. Analizele termogravimetrice s-au efectuat cu ajutorul aparatului DuPont Instruments Termic Alalizer 951, prezentat in fig. 2, in atmosfera de azot pentru a nu induce erori de masa cauzate de procese de oxidare. Diagrama termogravimetrica pentru proba de grafit recoltata din electrodul de depunere este prezentata in fig. 3. Diagrama termogravimetrica pentru proba de grafit recoltata din pelicula de grafit depusa in urma descarcarii electrice in impuls este prezentata in fig.4.

Inregistrarea analizei esantionului prezinta o alura complet diferita de a celei caracteristice grafitului pur. Graficul prezinta o serie de aspecte deosebit de interesante ceea ce denota faptul ca pelicula de grafit depusa prin descarcari electrice in impuls are o structura complet diferita de aceea a grafitului pur sau ca in afara de grafit se mai obtin si alti compusi chimici ai carbonului. Din inregistrarea grafica a termogravimetriei esantionului recoltat de pe anodul metalic rezulta urmatoarele observatii:

1. In intervalul de temperatura 200 – 300 °C (la 222,99 °C) se produce o aditie de masa intr-un procent important 1,999 %. Acest lucru arata ca proba de grafit in loc sa piarda masa ca urmare a descompunerii sau pierderii de volatile castiga masa – ceea ce denota o adsorptie de materie in structura peliculei de grafit.

2. Fenomenul este reversibil – in jurul valorii de 300 °C castigul de masa este anulat;

3. In intervalul de temperatura 450 – 550 °C (la 476,12 °C) se produce o noua aditie de masa intr-un procent important 1,365 %. Acest lucru arata ca proba de grafit in loc sa piarda masa ca urmare a descompunerii sau pierderii de volatile castiga masa – ceea ce denota o adsorptie de materie in structura peliculei de grafit. Temperatura deosebit de ridicata anuleaza presupunerea unei erori a aparatului, fenomenul de aditie de masa fiind concret si real.

4. Fenomenul este reversibil – in jurul valorii de 550 °C castigul de masa este anulat;

5. In intervalul de temperatura 600 – 750 °C (la 614,73 °C) se produce o noua aditie de masa intr-un procent important 2,769 %. Acest lucru arata ca proba de grafit in loc sa piarda masa ca urmare a descompunerii sau pierderii de volatile castiga masa – ceea ce denota o adsorptie de materie in structura peliculei de grafit. Temperatura deosebit de ridicata anuleaza presupunerea unei erori a aparatului, fenomenul de aditie de masa fiind concret si real.

6. Aditiile reversibile de masa produse in intervalurile 200-300 °C, 450-550 °C, 600-700 °C au valori suficient de ridicate pentru a nu fi considerate erori ale aparatului (max. 0,1 %) . Fenomenul de adsorptie urmat de desorptie (reversibilitate) este foarte asemanator cu fenomenul de adsorptie/desorptie care se produce in cazul zeolitilor.

Zeolitii sunt structuri moleculare spatiale alcatuite din atomi de Si, O, Al, care pot inchide in interiorul lor molecule mai mici pe care ulterior le pot elibera. Fenomenul asemanator care are loc in cazul peliculei de grafit, conduce la concluzia ca se obtin, pe langa grafit si structuri spatiale alcatuite de asta data din atomi de carbon denumite fullerene. Aceste structuri sunt molecule spatiale alcatuite din 40 – 70 atomi de carbon de dimensiuni 20-40 nm. Deoarece mediul in care se efectueaza analiza termogravimetrica este azotul, procesul chimic de oxidare, care eventual ar fi putut aduce aport de masa este exclus.

Singura explicatie stiintifica este prezenta unor structuri spatiale care sa inmagazineze molecule mici (N_2) pe care le elibereaza ulterior. Aparitia fenomenului de adsorptie/desorptie la diferite temperaturi si procente de asemenea diferite denota faptul ca eventualele structuri spatiale din atomi de carbon au dimensiuni diferite.

7. Pe portiunea 20-750 °C pelicula de grafit nu sufera nici un fel de modificari generate de degradarea termica.

Literatura de specialitate arata ca structurile spatiale continand atomi de carbon de tipul fullerenele se gasesc in particulele de carbon rezultate din arderile incomplete ale hidrocarburilor si in general in tot ceea ce presupune arderi violente – combustii in motoarele cu ardere interna. Analiza esantioanelor prin procedeul SEM (Scanning electronic microscope) a identificat o serie de imagini deosebit de sugestive (fig.5 ,6). Astfel in urma analizelor de microscopie electronica SEM s-au identificat o serie de formatiuni sferice de dimensiuni diferite prezente pe suprafata de grafit depusa prin descarcari electrice in impuls. Imaginile luate prin microscopie electronica cu baleiaj SEM sunt similare cu imaginile unor fulerene iar dimensiunile formatiunilor identificate in cadrul inventiei si ale celor prezentate in imaginea fig.8 sunt comparabile.

Esantionul de grafit depus prin descarcari electrice in impuls a fost supus unor analize de solvare selectiv cu un solvent adecvat pentru fulerene. Dupa actiunea solventului α Cl naftalina asupra peliculelor de grafit depuse prin descarcari electrice in impuls s-au efectuat o noua serie de analize termogravimetrice TGA fig.7 si microscopie electronica fig.9 a si b. S-a constatat in urma acestor actiuni ca o mare parte din elementele spatiale au disparut ca urmare a dizolvării.

45

REVENICARI

PROCEDEU DE OBTINERE A FORMATIUNILOR SPATIALE ALCATUITE DIN ATOMI DE CARBON DE TIPUL FULERENELOR PRIN DESCARCARI ELECTRICE IN IMPULS IN REGIM DE SUBEXCITARE UTILIZAND CATOD DE GRAFIT PIROLITIC

Caracterizat prin aceea ca in urma aplicarii unor descarcari electrice pulsate produse intre un anod de forma unei placi de otel de dimensiuni 100 x 25 x2 mm din material OL 37 si un catod reglabil de grafit de forma unei baghete cu varful tesit semirotund avand dimensiunile lungime 100 mm si diametru de 5 mm, care se translateaza in plan, raportat la anodul de OL 37 pastrandu-si distanta de 1,5 mm fata de acesta, dupa efectuarea a 5-10 descarcari electrice intr-un punct, pe o distanta egala cu diametrul petei de grafit rezultata in urma descarcarilor electrice in impuls, ceea ce determina aparitia pe suprafata anodului a unui film subtire de grafit de dimensiune 25x25 mm, generate de un condensator cu capacitate 200 – 600 μ F, cu variatie din 50 in 50 μ F incarcat la un generator sub o tensiune de 200-250 V, cu modificare din 10 in 10 volti, efectuate la un interval de 0,5 s, se obtin compusi de carbon cu molecula spatiaala de tipul fulerene

44

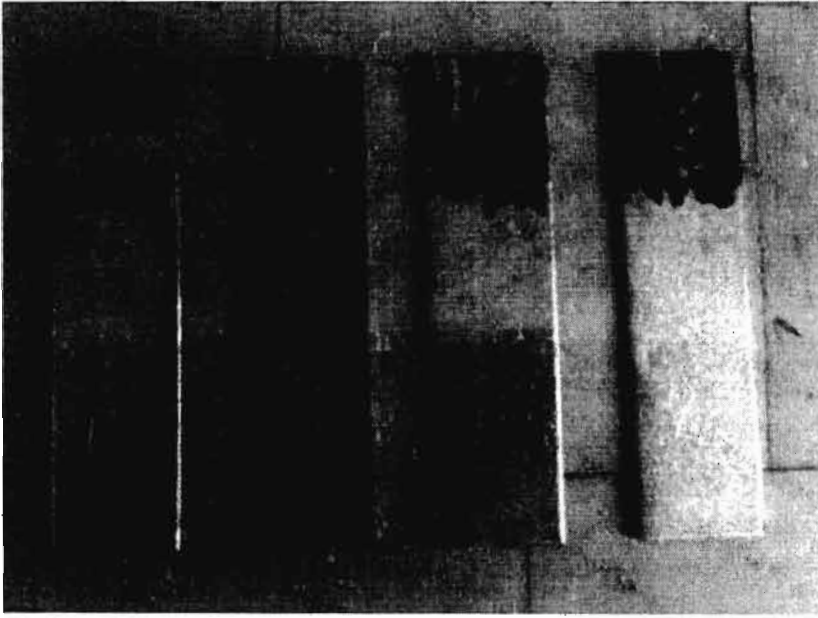


Fig.1 Esantioane cu pelicula de grafit depusa prin procedeul descarcarii electrice in impuls

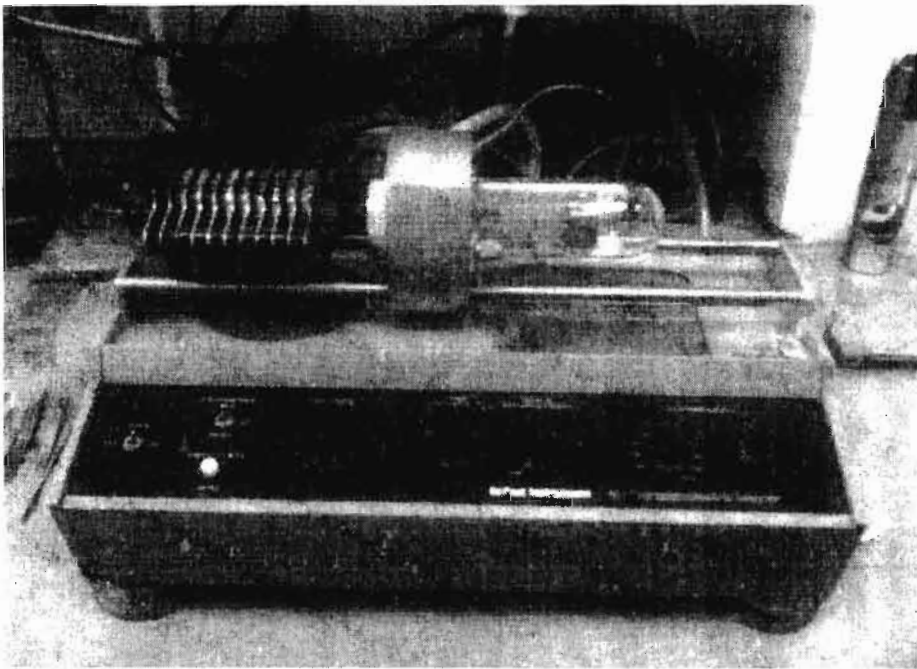


Fig.2 Aparat DuPont Instruments Termic Analizer 951

Sample: grafit-mina
Method: ramp 10°C/min - N2

TGA File: C:\GRAF_MART.01
Run Date: 25-Feb-14 09:10

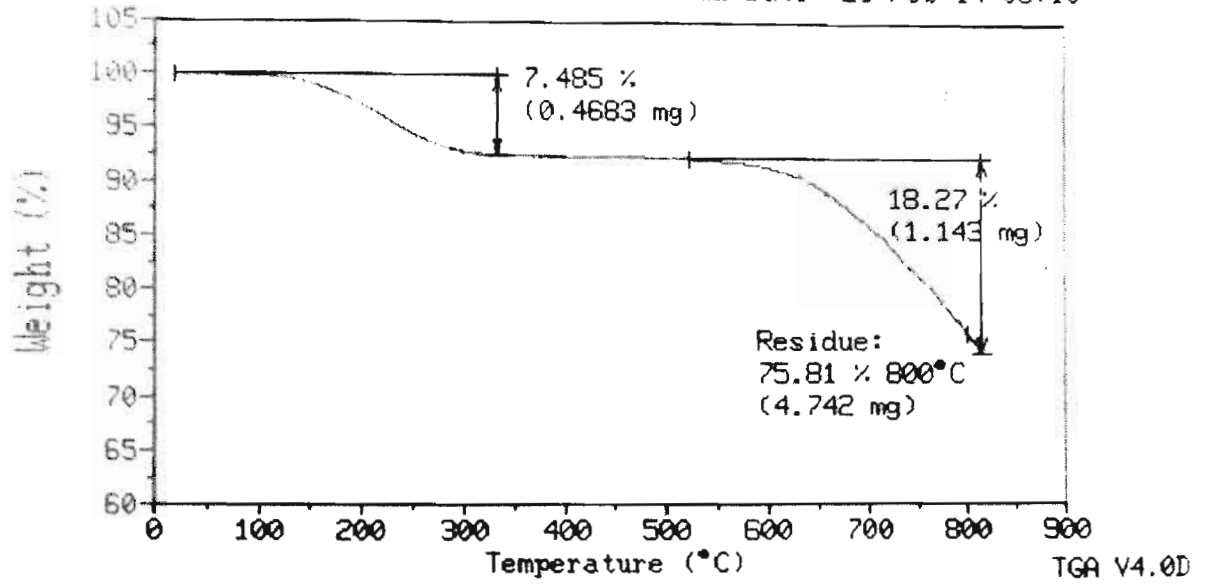


Fig.3 Diagrama termogravimetrica a probei martor de grafit

Sample: 2 ML

Method: ramp 10°C/min - N2

TGA File: C:2ML.01

Run Date: 26-Feb-14 12:20

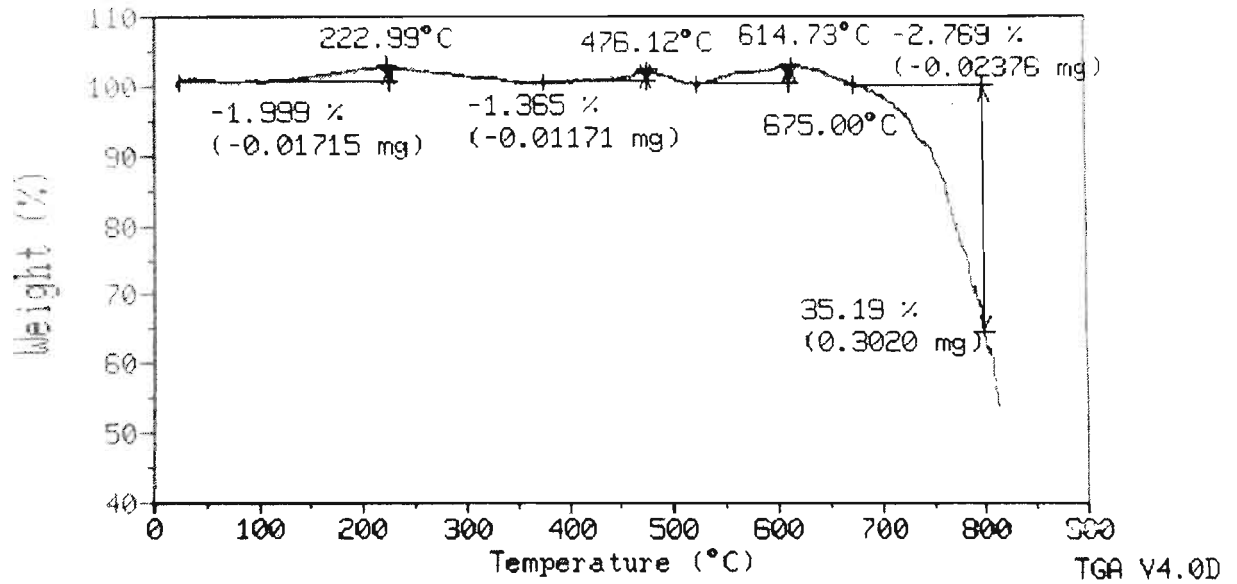


Fig.4. Diagrama termogravimetrica a probei recoltate de pe epruveta metalica (prelucrata)

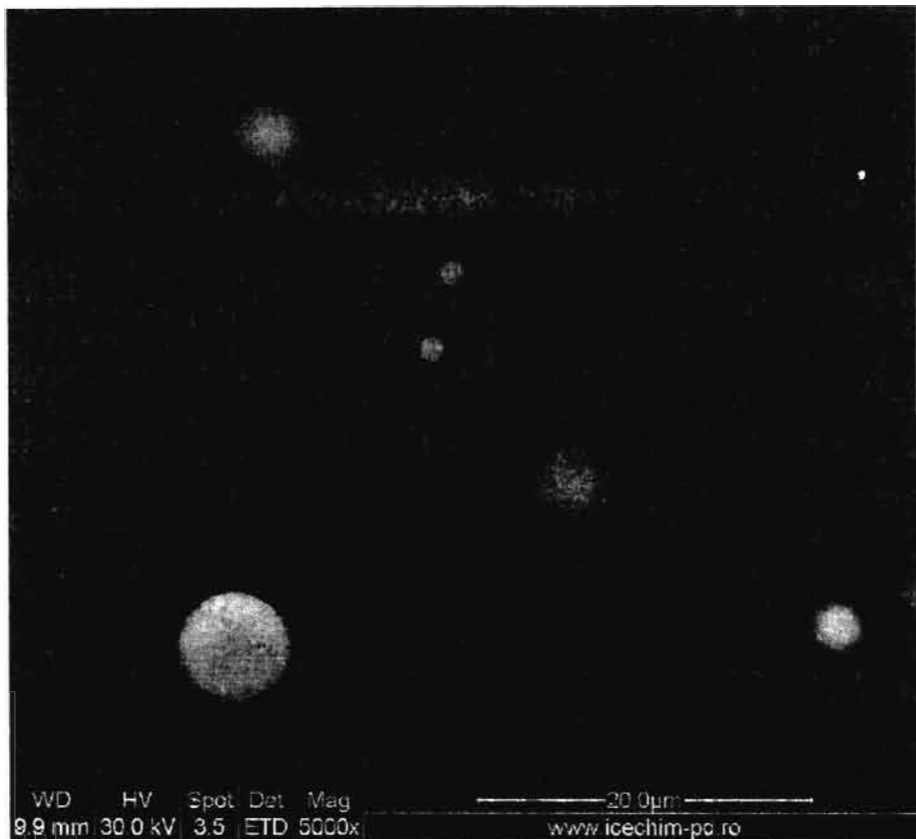


Fig.5 imagine SEM imagine SEM a peliculei de grafit depusa prin procedeul de descarcari electrice in impuls x 5 000

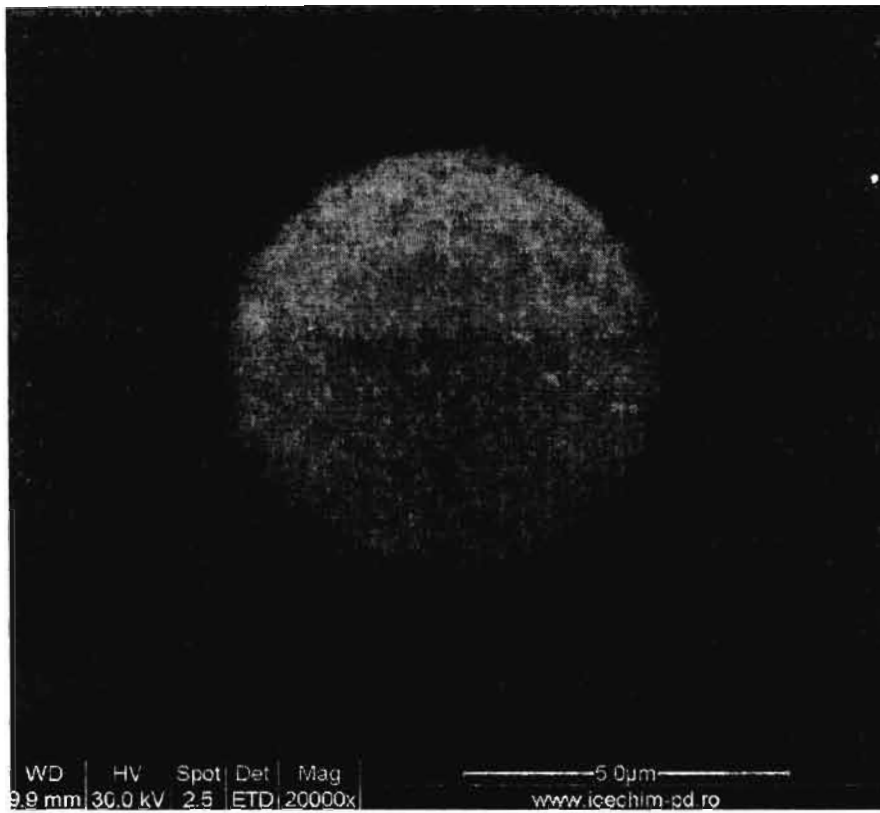


Fig.6. imagine SEM a peliculei de grafit depusa prin procedeul de descarcari electrice in impuls x 20 000

Sample: 4 ML

Method: ramp 10°C/min - N2

TGA File: C:4ML.01

Run Date: 06-Mar-14 14:33

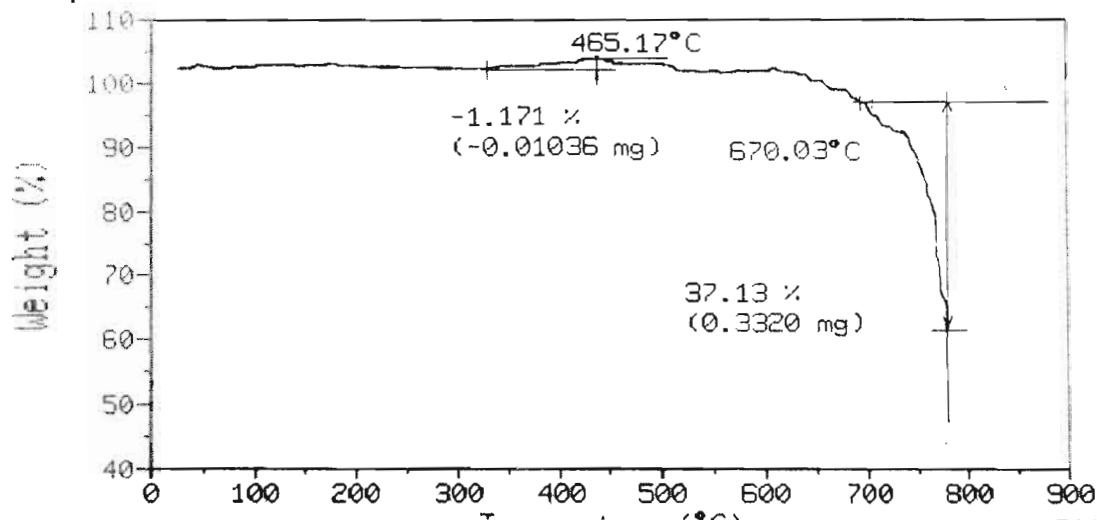


Fig.7. Diagrama termogravimetrica a probei recoltate de pe epruveta metalica dupa actiunea α Cl naftalinei

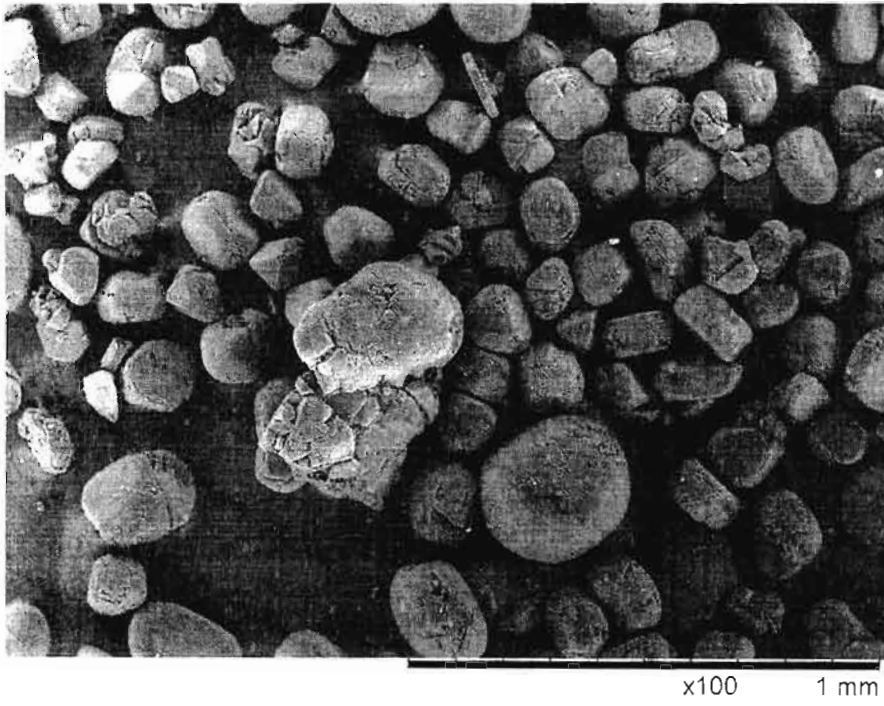
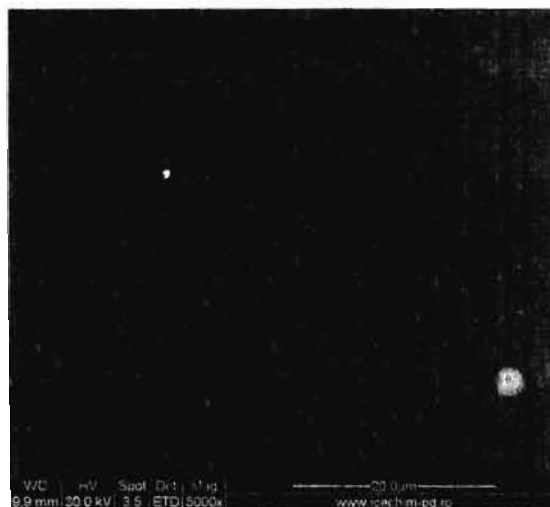


Fig. 8 imagine SEM pentru fulerene



a



b

Fig.9 imagine SEM a peliculei de grafit depusa prin procedeul de descarcari electrice in impuls x 5 000 inainte (a) si dupa (b) actiunea solventului α Cl naftalinei