



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00075**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2022** BOPI nr. **3/2022**

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

(73) Titular:  
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 8435601 (B2); US 9771265 (B2);  
US 9776140 (B2)**

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



# RO 133558 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de obținere al unor compuși cu moleculă spațială  
alcătuită din atomi de carbon hibridizați  $sp^2$  de tipul fulleranelor  $C_{60}$ - $C_{80}$ , care constă în  
3 aplicarea unor descărcări electrice discontinue, pulsate, generate de un condensator cu o  
capacitate de 200-600  $\mu F$  încărcat de un dispozitiv generator de înaltă tensiune. Descărcările  
5 electrice discontinue pulsate se realizează între un catod de grafit pirolitic și un anod metalic  
de OL 37.

7           Fullerenele sunt compuși cu moleculă spațială având 20-80 atomi de carbon alcătuite  
din cicluri de 5 și 6 atomi de carbon hibridizați  $sp^2$  condensate. Acestea se deosebesc de  
9 nanotuburile de carbon care sunt tot formațiuni spațiale alcătuite din cicluri condensate de  
5 și 6 atomi de carbon hibridizați  $sp^2$  dar spre deosebire de fullerene sunt specii chimice  
11 macromoleculare.

13           Fullerenele se utilizează în domeniu medical ca purtător de atomi marcați - având în  
vedere proprietatea sa de a îngloba atomi sau molecule mici - în special pentru heliu. S-a  
mai constatat ca fullerenele inhibă virusul HIV. În particular fullerena  $C_{60}$  inhibă o enzimă  
15 cheie a virusului imunodeficienței umane HIV - 1 proteaza, ceea ce determină inhibarea  
reproducerii virusului HIV în celulele țintă. Proprietățile optice de absorpție a radiațiilor solare  
17 ale fulleranelor  $C_{60}$  le recomandă pentru aplicații în domeniul celulelor fotovoltaice. Pentru  
celule fotovoltaice ce conțin compuși fullerene  $C_{60}$ /polimer s-au raportat eficiența a conversiei  
19 de peste 5,7%.

21           Este cunoscută din brevetul **US 8435601 (B2)** o metodă de obținere a nanotuburilor  
de carbon pe un material conductor sub formă de plasă, realizat din Mo sau ceva  
23 asemănător, care acoperă o porțiune a unui substrat făcut din sticlă sau ceva asemănător  
pentru a forma un suport de catalizator, cum ar fi  $Al_2O_3$ , sau Fe sau Co pe elementul con-  
ductiv, apoi plasarea substratului într-o atmosferă de gaz drept sursă de carbon, încălzirea  
25 acestuia pentru o perioadă scurtă de timp pentru a genera formarea nanotuburilor evitând  
în același timp deteriorarea substratului. Spre deosebire de soluția tehnica prezentată în  
27 **US 8435601 (B2)**, invenția prezintă deosebiri în sensul ca este vorba de formațiuni spațiale  
de carbon monomoleculare de tipul fulleranelor  $C_{60}$ - $C_{80}$  și nu al nanotuburilor polimerice de  
29 carbon. De asemenea, invenția se deosebește de soluția tehnică prezentată în brevetul  
**US 8435601 (B2)** că nu presupune atmosfera sursa generatoare de carbon sursa de carbon  
31 pentru formațiunile spațiale monomoleculare fiind, catodul de grafit și nu presupune  
încălzirea mediului de reacție pentru formarea nanotuburilor de carbon.

33           În brevetul **US 9771265 (B2)** sunt prezentate metode pentru fabricarea unor  
microbaghete de carbon din resturi de lignină și utilizarea acestora pentru fabricarea  
35 nanotuburilor de carbon în urma unui proces de descărcare proces de descărcare în arc  
electric. Metoda presupune următorii pași: vaporizarea unei soluții sau suspensii de lignină  
37 conținând 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;  
39 uscarea tijei; și 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  
41 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  
43 aproximativ 5 milimetri până la aproximativ 5 cm și lungimi de la aproximativ 5 mm până la  
aproximativ 1 m. Tijele de carbon produse prin metodele descrise pot include cel puțin  
45 aproximativ 0,01% până la aproximativ 30% în greutate sulf. Într-o altă formă este prezentată  
o metodă pentru fabricarea fulleranelor cu ajutorul tijelor de carbon. Două tije de carbon  
47 obținute din carbonizarea ligninei din care cel puțin una conține sulf sunt utilizate astfel:  
prima baghetă de carbon se cuplează la un catod al unei camere de descărcare electrică;  
49 cea de a doua baghetă de carbon se cuplează la anodul camerei de descărcare electrică.

# RO 133558 B1

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 baghetă de carbon legată la catod trebuie să aibe dimensiuni mai mari decât cea de a doua baghetă legată la anod și care conține lignina sulfuroasă. Pe prima baghetă se depun formațiuni spațiale de tipul fulleranelor. Spre deosebire de soluția tehnică prezentată în brevetul **US 9771265 (B2)**, procedeul conform invenției, prezintă deosebiri astfel că pentru obținerea formațiunilor spațiale de carbon de tipul fulleranelor 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 lignina și nu conține sulf în nici o proporție. Anodul este reprezentat de o plăcuță metalică. Formațiunile spațiale de carbon s-au identificat pe suprafața metalică a anodului și nu pe cea a catodului.

Este cunoscut din brevetul **US 9776140 (B2)**, 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 părți de greutate pe greutatea totală a nanotuburilor de carbon dopate. Aceste structuri sunt posibil a fi utilizate în procesul de tratare a apelor pentru desalinizare precum și în vederea asigurării acestora de atribut de potabilitate.

Este cunoscut din brevetul **US 7067098** o metodă pentru formarea unei matrice de nanotuburi de carbon cu un singur perete și a compozițiilor acestora se referă la obținerea unor nanotuburi de carbon cu un singur perete (SWNT) din alte materiale ce conțin 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 soluția tehnică prezentată în brevetul **US 7067098**, procedeul conform invenției prezintă deosebiri în sensul că este vorba de formațiuni spațiale de carbon de tipul fulleranelor și nu al nanotuburilor și prezintă avantajul că aceste formațiuni spațiale sunt sintetizate la fața locului printr-un nou procedeu și nu este obținută prin modificarea unor alte formațiuni asemănătoare ca structură deja existente în sistem.

Este cunoscută din brevetul **US 7300958**, o metodă de obținere a acestor particule prin aplicarea unei metode de măcinare umedă și/sau a unei metode de dispersie umedă ce acționează asupra unei structuri agregate de particule primare de carbon, pentru a învinge forțele van der Waals care le țin aglomerate. Particulele primare sunt obținute într-o dispersie coloidală pe scară largă cu costuri reduse fără a utiliza niciun aditiv. Metoda de măcinare umedă se efectuează într-o moară cu bile, de preferință însoțită și de acțiunea unei surse de ultrasunete de energie înaltă. Spre deosebire de soluția tehnică prezentată în **US 7300958**, invenția prezintă deosebiri în sensul că este vorba de formațiuni spațiale de carbon molecular de tipul fulleranelor și nu al particulelor de carbon. De asemenea invenția nu utilizează niciun procedeu mecanic de dispersare a particulelor de carbon ce alcătuiesc electrodul pentru a dispersa carbonul și a-l transforma în carbon molecular legat în molecule de tipul fulleranelor.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum reiese din prezentarea descrierii și a revendicării constă în obținerea formațiunilor spațiale de carbon de tipul fulleranelor utilizând descărcări electrice în impuls în regim de subexcitare utilizând catod de grafit.

# RO 133558 B1

1           Procedeul conform invenției se referă la sinteza unui compus cu molecula spațială  
de carbon de tipul fullerenelor și nu la modalități de utilizare a acestora, în invenție este vorba  
3 de formațiuni spațiale micromoleculare de atomi de carbon  $C_{20}$ - $C_{80}$  de tipul fullerenelor și nu  
de formațiuni macromoleculare  $C_n$ .

5           Procedeul conform invenției constă într-un de obținere a formațiunilor spațiale  
alcătuite din atomi de carbon hibridizați  $sp^2$  prin aplicarea descărcărilor electrice pulsate.  
7 Descărcările electrice se obțin într-un generator de impulsuri și au loc între un anod de oțel  
OL 37 și un catod de grafit. Anodul de oțel este sub forma unei plăcuțe cu dimensiunile de  
9 100 x 25 x 2 mm. Tensiunea de lucru este de 250 V, iar capacitatea condensatorului care  
asigură descărcarea electrică pulsate este de 600  $\mu$ F. Distanța dintre anod și catod se  
11 reglează la 1,5 mm. După ce se realizează montajul electric generator de impulsuri-  
condensator-anod de oțel-catod din grafit pirolitic, se reglează distanța dintre anodul fix de  
13 OL37 prezentat sub forma unei plăci cu dimensiunile 100 x 25 x 2 mm și catodul reglabil din  
grafit pirolitic sub forma unei baghete de lungime 100 mm și diametru de 5 mm cu vârf teșit  
15 semirotund la o valoare de 1,5 mm. După efectuarea acestui reglaj se începe efectuarea  
descărcărilor electrice pulsate între anodul metalic și catodul de grafit la un interval de 0,5 s.  
17 Parametri tehnici ai procedurii de descărcare electrică în impuls în regim de subexcitare  
au fost următorii: tensiunea de încărcare a condensatorului 200-250 V, cu modificare din 10  
19 în 10 V. Capacitatea condensatorului generator de impulsuri electrice 200-600  $\mu$ F cu variație  
din 50 în 50  $\mu$ F. Distanța dintre anodul metalic și catodul de grafit pirolitic 1,5 mm, se  
21 menține constantă pe tot parcursul procedurii. Numărul de descărcări efectuate într-un punct  
sunt de 5-10. Timpul dintre două descărcări succesive 0,5 sec. După efectuarea 5-10  
23 descărcări electrice într-un punct, se modifică poziția relativă a catodului față de anod printr-o  
deplasare liniară, în același plan, pentru a nu modifica distanța catod/anod de 1,5 mm pe o  
25 distanță egală cu diametrul petei de grafit rezultată în urma procedurii anterioare, astfel încât  
cea de a doua pată de grafit să se suprapună parțial peste precedent. Se repetă procedura  
27 până la acoperirea întregii suprafețe a anodului cu film de grafit. Se obțin eșantioane pe a  
căror suprafață s-a depus un strat de grafit pe o porțiune de 25 x 25 mm conform fig. 1. De  
29 pe această suprafață se recoltează prin radare o porțiune de ordinul mg din filmul de grafit  
depus. Raclarea porțiunii de grafit se efectuează cu grijă pentru a nu antrena și microspan  
31 metalic de pe suprafața anodului. Praful de grafit astfel recoltat a fost supus unei analize  
termogravimetrice în paralel cu o probă de grafit recoltată din electrodul catod înainte de  
33 începerea procedurii. Pelicula de grafit depusă pe suprafața epruvetelor metalice a fost  
supusă unor analize termogravimetrice - TGA (termogravimetrie), microscopiei electronice  
35 SEM și ulterior unor analize chimice specifice fullerenelor. Pentru a se analiza din punct de  
vedere al compoziției chimice pelicula de grafit rezultată în urma aplicării tratamentului de  
37 electrodepunere prin descărcări electrice, s-au efectuat în paralel determinări termogravi-  
metrice pentru o probă martor de grafit recoltat din electrodul de depunere și o probă din  
39 materialul recoltat de pe suprafața unei epruvete supusă tratamentului de electrodepunere  
prin descărcări electrice în impuls. Analizele termogravimetrice s-au efectuat cu ajutorul  
41 aparatului DuPont Instruments Termic Alalizer 951, prezentat în fig. 2, în atmosferă de azot  
pentru a nu induce erori de masă cauzate de procese de oxidare. Diagrama termogravi-  
43 metrică pentru proba de grafit recoltată din electrodul de depunere este prezentată în fig. 3.  
Diagrama termogravimetrică pentru proba de grafit recoltată din pelicula de grafit depusă în  
45 urma descărcărilor electrice în impuls este prezentată în fig. 4.

Înregistrarea analizei eșantionului prezintă o alură complet diferită de a celei carac-  
47 teristice grafitului pur. Graficul prezintă o serie de aspecte deosebit de interesante ceea ce  
denotă faptul că pelicula de grafit depusă prin descărcări electrice în impuls are o structură

# RO 133558 B1

complet diferită de aceea a grafitului pur sau că în afară de grafit se mai obțin și alți compuși chimici ai carbonului. Din înregistrarea grafică a termogravimetriei eșantionului recoltat de pe anodul metalic rezultă următoarele observații:	1
- în intervalul de temperatură 200-300°C (la 222,99°C) se produce o adiție de masă într-un procent important 1,999%. Acest lucru arată că proba de grafit în loc să piardă masă ca urmare a descompunerii sau pierderii de volatile câștigă masă - ceea ce denotă o adsorpție de materie în structura peliculei de grafit;	3
- fenomenul este reversibil - în jurul valorii de 300°C câștigul de masă este anulat;	5
- în intervalul de temperatură 450-550°C (la 476,12°C) se produce o nouă adiție de masă într-un procent important 1,365%. Acest lucru arată că proba de grafit în loc să piardă masa ca urmare a descompunerii sau pierderii de volatile câștigă masa - ceea ce denotă o adsorpție de materie în structura peliculei de grafit. Temperatura deosebit de ridicată anulează presupunerea unei erori a aparatului, fenomenul de adiție de masă fiind concret și real;	7
- fenomenul este reversibil - în jurul valorii de 550°C câștigul de masă este anulat;	9
- în intervalul de temperatura 600-750°C (la 614,73°C) se produce o nouă adiție de masă într-un procent important 2,769%. Acest lucru arată că proba de grafit în loc să piardă masa ca urmare a descompunerii sau pierderii de volatile câștigă masa - ceea ce denotă o adsorpție de materie în structura peliculei de grafit. Temperatura deosebit de ridicată anulează presupunerea unei erori a aparatului, fenomenul de adiție de masă fiind concret și real;	11
- adițiile reversibile de masă produse în intervalurile 200-300°C, 450-550°C, 600-700°C au valori suficient de ridicate pentru a nu fi considerate erori ale aparatului (maximum 0,1%). Fenomenul de adsorpție urmat de desorpție (reversibilitate) este foarte asemănător cu fenomenul de adsorpție/desorpție care se produce în cazul zeoliților.	13
Zeoliții sunt structuri moleculare spațiale alcătuite din atomi de Si, O, Al, care pot închide în interiorul lor molecule mai mici pe care ulterior le pot elibera. Fenomenul asemănător care are loc în cazul peliculei de grafit, conduce la concluzia că se obțin, pe lângă grafit și structuri spațiale alcătuite de astă dată din atomi de carbon denumite fullerene. Aceste structuri sunt molecule spațiale alcătuite din 40-70 atomi de carbon de dimensiuni 20-40 nm. Deoarece mediul în care se efectuează analiza termogravimetrică este azotul, procesul chimic de oxidare, care eventual ar fi putut aduce aport de masă este exclus.	15
Singura explicație științifică este prezența unor structuri spațiale care să înmagazineze molecule mici ( $N_2$ ) pe care le eliberează ulterior. Apariția fenomenului de adsorpție/desorpție la diferite temperaturi și procente de asemenea diferite denotă faptul că eventualele structuri spațiale din atomi de carbon au dimensiuni diferite.	17
Pe porțiunea 20-750°C pelicula de grafit nu suferă nici un fel de modificări generate de degradarea termică.	19
Studiile de specialitate arată că structurile spațiale conținând atomi de carbon de tipul fulerenelor se găsesc în particulele de carbon rezultate din arderile incomplete ale hidrocarburilor și în general în tot ceea ce presupune arderi violente - combustii în motoarele cu ardere internă. Analiza eșantioanelor prin procedeul SEM (Scanning electronic microscope) a identificat o serie de imagini deosebit de sugestive (fig. 5, 6). Astfel în urma analizelor de microscopie electronică SEM s-au identificat o serie de formațiuni sferice de dimensiuni diferite prezente pe suprafața de grafit depusă prin descărcări electrice în impuls. Imaginile luate prin microscopie electronică cu baleiaj SEM sunt similare cu imaginile unor fullerene iar dimensiunile formațiunilor identificate în cadrul invenției și ale celor prezentate în imaginea fig. 8 sunt comparabile.	21

# RO 133558 B1

1 Eșantionul de grafit depus prin descărcări electrice în impuls a fost supus unor  
analize de solvarate selective cu un solvent adecvat pentru fullerene. După acțiunea solven-  
3 tului  $\alpha$  Cl naftalina asupra peliculelor de grafit depuse prin descărcări electrice în impuls s-au  
efectuat o nouă serie de analize termogravimetrice TGA fig. 7 și microscopie electronică  
5 fig. 9 a și b. S-a constatat în urma acestor acțiuni ca o mare parte din elementele spațiale  
au dispărut ca urmare a dizolvării.

# RO 133558 B1

## Revendicare

1

Procedeu de obținere a formațiunilor spațiale alcătuite din atomi de carbon de tipul fulerenelor prin descărcări electrice, **caracterizat prin aceea că**, se aplică descărcări electrice pulsate generate de un condensator cu o capacitate de 200...600  $\mu\text{F}$  încărcat la un generator sub o tensiune de 200-250 V și un catod reglabil de grafit de forma unei baghete cu vârful teșit semirodund având dimensiunile lungime 100 mm și diametru de 5 mm, care se translatează în plan, raportat la un anod păstrându-și distanța de 1,5 mm față de acesta, după efectuarea a 5-10 descărcări electrice într-un punct, pe o distanță egală cu diametrul petei de grafit rezultată în urma descărcărilor electrice în impuls, ceea ce determină apariția pe suprafața anodului a unui film subțire de grafit de dimensiune 25 x 25 mm.

(51) Int.Cl.

**C01B 32/152** (2017.01),

**B82B 3/00** (2006.01)

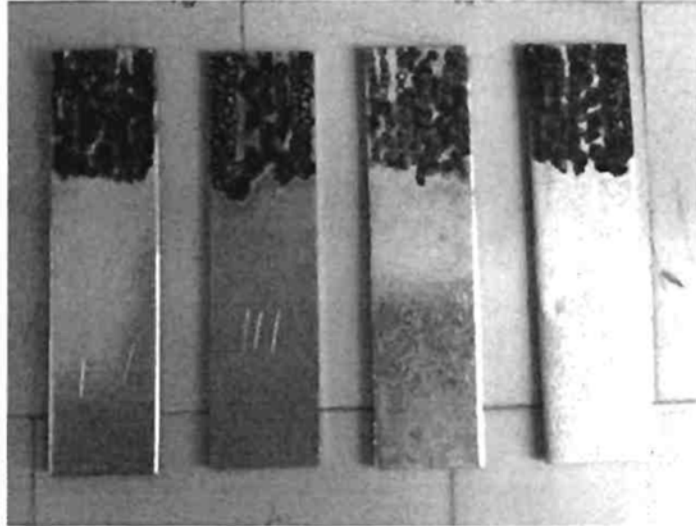


Fig. 1



Fig. 2



(51) Int.Cl.

**C01B 32/152** (2017.01);

**B82B 3/00** (2006.01)

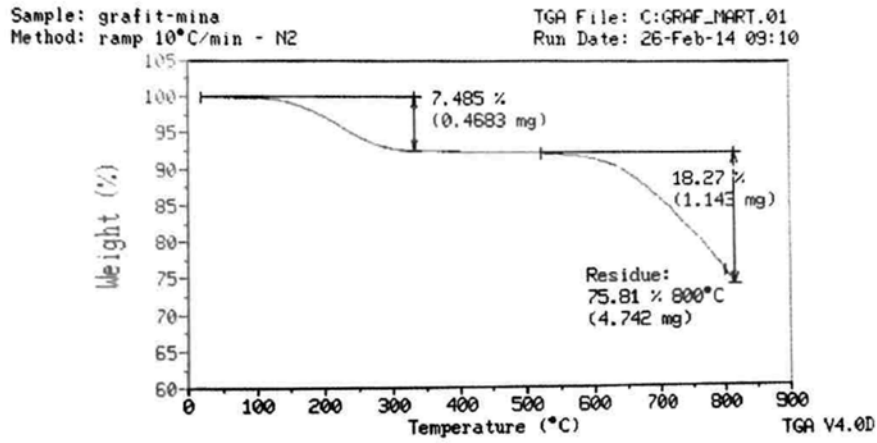


Fig. 3

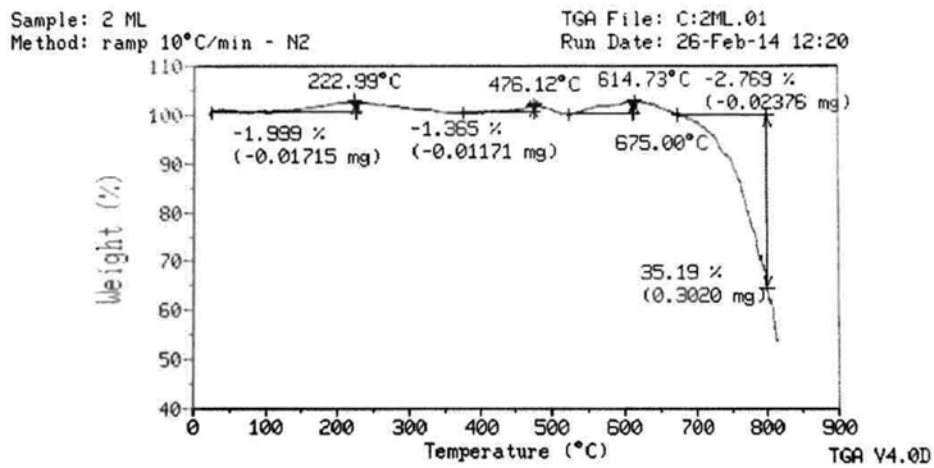


Fig. 4

(51) Int.Cl.

**C01B 32/152** (2017.01);

**B82B 3/00** (2006.01)

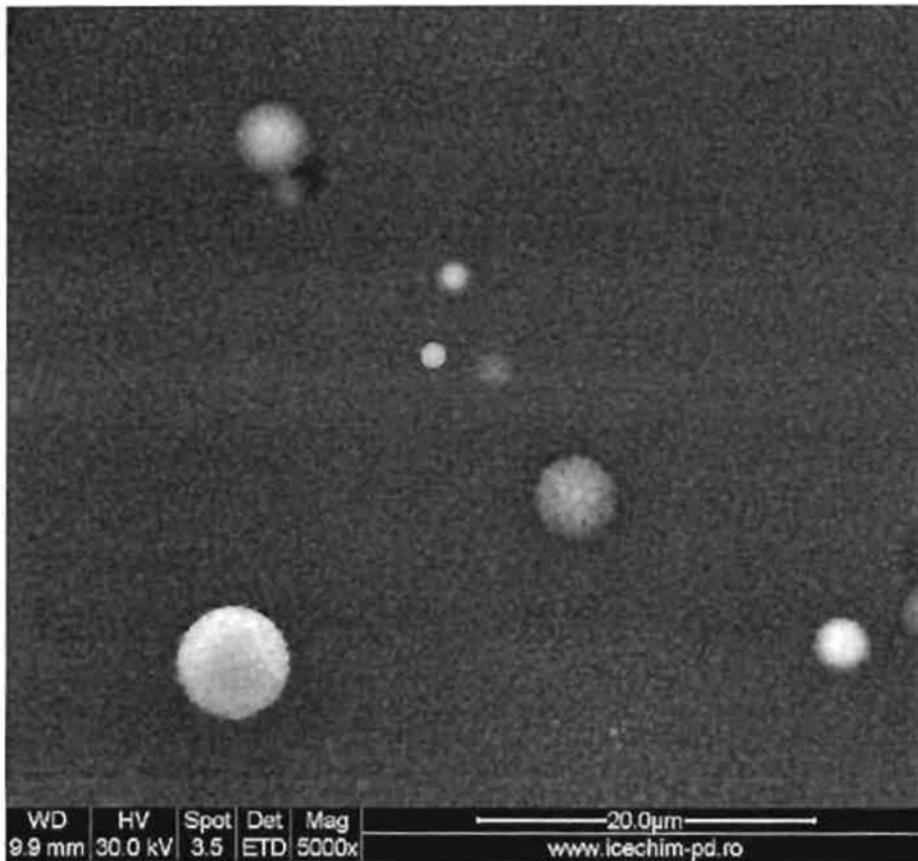


Fig. 5

(51) Int.Cl.

**C01B 32/152** (2017.01);

**B82B 3/00** (2006.01)

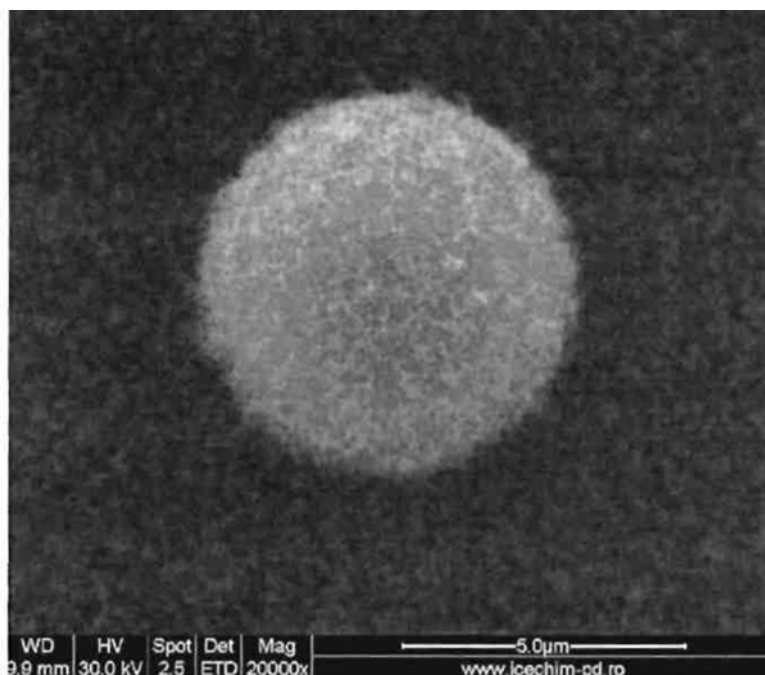


Fig. 6

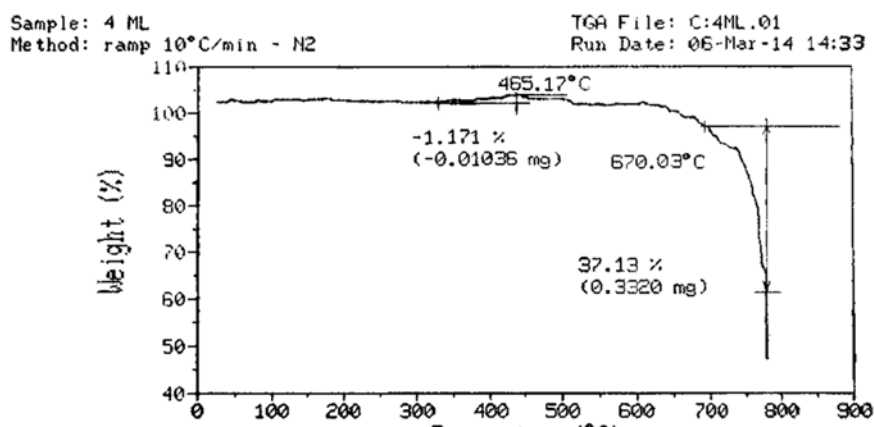


Fig. 7

(51) Int.Cl.

**C01B 32/152** (2017.01),

**B82B 3/00** (2006.01)

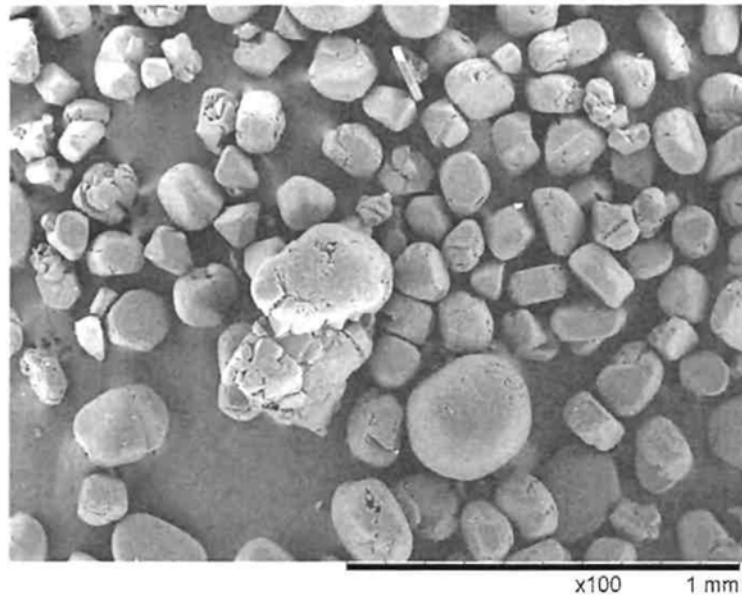
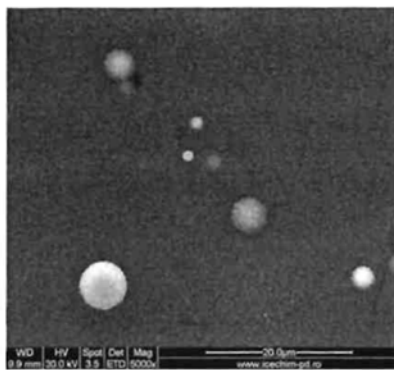
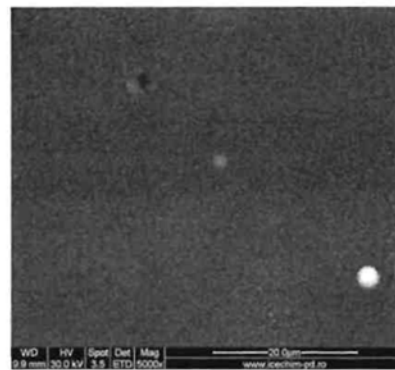


Fig. 8



a)



b)

Fig. 9



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 143/2022