



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00856

(22) Data de depozit: 04/12/2019

(41) Data publicării cererii:
30/10/2020 BOPI nr. 10/2020

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE,
STR.UZINEI NR.4, O.P.RĂURENI C.P.7,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:
• MARINOIU TEODORA ADRIANA,
STR.TUDOR VLADIMIRESCU NR.93, BL.K,
SC.A, ET.2, AP.5, BĂILE GOVORA, VL, RO;
• CARCADEA ELENA, CALEA LUI TRAIAN
NR.60, BL.S31, SC.A, ET.4, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;

• ȘIȘU ELENA CLAUDIA, STR.LESPEZI,
NR.100E, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• ANDREI RADU-DORIN, STR.SEGARCEA,
NR.50, SAT LIVEZI, COMUNA PODARI, DJ,
RO;
• RĂCEANU MIRCEA, STR.ALEEA MUZICII,
NR.3-4, BL.RO, SC.3, ET.1, AP.8,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• CAPRIȘ IOAN-CĂTĂLIN,
STR.NICOLAE IORGA, NR.23, BL.ANL4,
SC.A, AP.1, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• VARLAM MIHAI, STR. VASILE
OLĂNESCU NR. 14, BL.C10, SC.B, ET.1,
AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) PROCEDEU DE OBȚINERE NANOCOMPOZITE-FIBRE
DE CARBON DECORATE CU NANOPARTICULE
DE PLATINĂ PRIN ELECTROSPINNING

(57) Rezumat:

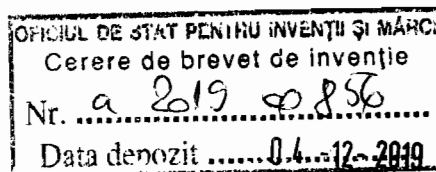
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale carbonice poroase decorate cu nanoparticule de platină utilizate ca materiale catalitice. Procedeu, conform invenției, constă în dizolvarea ultrasonică a precursorului polimeric de carbon, de tip poli-acrilonitril, în solvent dimetilformamidă, la temperatura de 40°C, introducerea în soluție a precursorului de Pt, de tip acid hexacloroplatinic, cu menținerea agitării timp de 30 min, electrofilarea în câmp de tensiune înaltă a soluției finale, carbonizarea într-o etapă într-un cuptor tubular,

cu variația liniară a temperaturii în domeniul 250...1400°C, în mediu inert, rezultând un material carbonic cu structură poroasă cu un volum total de pori de 0,064...0,303 cm³g⁻¹ și o suprafață specifică BET de 30...250 m²g⁻¹.

Revendicări: 2

Figuri: 4





Documentația tehnică

Procedeu de obținere nanocompozite - fibre de carbon decorate cu nanoparticule de platină prin electrospinning

Procedeu de obținere nanocompozite de tip fibre de carbon decorate cu nanoparticule de platină, cu porozitate adecvată a fi utilizate ca materiale catalitice ori electrocatalizatori, constă în producerea simplă a filamentelor de poliacrilonitril decorate cu nanoparticule de platină, urmată de carbonizarea într-o singură etapă într-un cuptor tubular cu variație liniară a temperaturii în domeniul 250-1400 °C în mediu inert.

Descrierea invenției

Invenția se referă la materiale carbonice poroase decorate cu nanoparticule de platină și la procedeul de obținere a acestora.

Este cunoscut faptul că, în scopul fabricării materialelor carbonice pentru producerea de straturi poroase pentru procese fizice precum: difuzia gazelor sau filtrarea diferitelor tipuri de contaminanți sau pentru fabricarea de electrozi pentru dispozitive electrochimice, se utilizează diverse materiale carbonice sub formă de macro și nanofibre carbonice, hârtie carbonică sau țesătură carbonică. Recent, au fost dezvoltate diferite procedee de obținere materiale carbonice poroase, în special pentru fabricarea de electrozi. Între acestea, electrospinning-ul (electrofilarea) este un procedeu modern de obținere a materialelor nețesute din fibre polimerice, cu ajutorul unui câmp de înaltă tensiune. Procesul a fost îmbunătățit semnificativ în ultimii ani, astfel încât, în prezent, procesul este extrem de simplu și constă în producerea de fibre polimerice din soluții polimerice vâscoase. Pe scurt, soluția de polimer este introdusă în seringă atașată dispozitivului de filare și direcționată controlat, cu o viteză constantă, prin acul seringii aflat în câmp electric de înaltă tensiune, către un colector. Datorită câmpului electric intens dintre cei doi electrozi (vârful seringii și colector), precum și



[Handwritten signatures]

geometriei specifice a picăturilor vâscoase de polimer lichid, la o valoare specifică a câmpului electric se va obține așa-numitul con Taylor, iar pe colector vor fi depuse filamente subțiri de polimer. Depunerea fibrelor polimerice descrie o traiectorie neregulată, ceea ce conferă un aspect de material neșesut. Parametrii și condițiile de operare (tipul și masa moleculară a polimerului, tipul solventului, concentrația și vâscozitatea soluției de precursor, distanța între vârful acului seringii și colector, potențialul aplicat între cei doi electrozi, viteza cu care se mișcă tamburul, debitul soluției de polimer care intră în câmpul electric) permit controlul proprietăților chimice, mecanice și morfologice. Astfel, acest procedeu permite producerea fibrelor cu diametre micro și nanometrice cu costuri reduse și în cantități importante ca să poată fi transpus la scară industrială.

La momentul actual, există un interes științific semnificativ pentru confecționarea de electrozi metalici utilizând materiale carbonice poroase produse prin electrofilare [1-3].

Recent, au fost dezvoltate metode de depunere a unui strat metalic prin procedee relative simple, de exemplu, pulverizare catodică ori acoperire cu oxid metalic în câmp magnetron (CN 103409848 A, CN 101871873 A, RO 129633 B1) pe un strat de fibre carbonice produse prin electrofilare [4-6]. Conform CN 101871089 A, se poate obține un strat de nanoparticule metalice de aluminiu prin depunerea în câmp magnetron pe un substrat carbonic obținut prin electrofilarea polimerului polimetacrilat [7].

US 8608992B2 descrie o metodă pentru a produce nanofibre polimerice ce pot fi utilizate pentru producerea de nanofibre de carbon. Sunt obținute nanofibre de carbon carbonizate până la 1700 °C și care prezintă un diametru de aproximativ 500 nm. Acestea din urmă prezintă proprietăți mecanice excelente (o rezistență de peste 2 GPa) și pot fi utilizate ca materiale de ranforsare pentru nanocompozite [8]. EP 3103767A1 se referă la o metodă de fabricare a nanofibrelor de carbon utilizând un catalizator ce conține o cantitate prestabilită de specii active, și anume cobalt, depuse pe un oxid ce conține magneziu și monoxid de carbon ca sursă de carbon. Se obțin nanofibre de



At. Eluș V., Rădușcu, Șerban, Șerban, Șerban

carbon cu o rezistivitate de volum $0.030 \Omega \text{ cm}$ și diametre între 0.5 și $1.3 \mu\text{m}$ [9]. US 0159139A1 tratează o metodă de producere a nanofibrelor de carbon ce conțin materiale nanostructurate cu nanoparticule dispuse pe suprafață pornind de la o sare (CsH_2PO_4). Se obțin nanofibre cu diametru de până la 1000 nm [10]. Totuși, aceste studii nu prezintă detalii ale temperaturii de carbonizare ori ale proprietăților structurale și texturale pentru nanofibrele obținute (suprafață specifică, volumul porilor, raza porilor) ori ale compoziției elementare, în funcție de temperatura de carbonizare la care au fost supuse probele.

US 0027844A1 se referă la o altă metodă de preparare a nanofibrelor de carbon poros ce conțin aloxid metalic, ce prezintă o suprafață specifică mare prin modificarea compoziției soluției. Se obțin nanofibre de carbon cu diametre între $100\text{-}300 \text{ nm}$, suprafețe specifice între $700\text{-}1300 \text{ m}^2/\text{g}$ și dimensiuni medii de $1\text{-}3 \text{ nm}$ [11]. Dezavantajul acestui studiu este tensiunea mare aplicată (25 kV) ce implică unele dificultăți tehnologice.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de materiale carbonice decorate cu platină, cu structură poroasă rigidă și permeabilă, cu rezistență mecanică, ce pot fi ușor prelucrate în diverse forme, fiind destinate în special confecționării de electrozi pentru diverse dispozitive electrochimice, dar și proceselor catalitice specifice ori proceselor fizice de filtrare.

Materialele carbonice decorate cu Pt, conform invenției, elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că sunt alcătuite dintr-un amestec de fibre de carbon obținute prin procesul de electrofilare a unui polimer uzual - poliacrilonitril și a unui precursor de Pt - acid hexacloroplatinic, produsul final având în funcție de condițiile de operare (variația de potențial, viteza de rotație a tamburului, debitul de soluție) suprafață specifică BET cuprinsă între 30 și $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, un volum total de pori cuprins între 0.064 și $0.303 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ și conținutul de Pt cuprins între 2 și 20% (masic).

În procedeul de obținere a materialelor carbonice poroase decorate cu nanoparticule de platină se utilizează ca materii prime un polimer accesibil - poliacrilonitril (PAN), un solvent ieftin – dimetilformamida (DMF) amestecate în baie de



St. Eluș, R. Andruș, [Signature]

ultrasunete timp de 1 oră, peste care se adaugă acidul hexacloroplatinic, continuând agitarea ultrasonică încă 30 de minute. Prepararea acestei soluții de polimer amestecat cu o sare metalică de platină prezintă avantajul realizării in-situ a reacției ulterioare de reducere a sării de Pt în timpul pre-carbonizării, cu efect asupra stabilității fibrelor carbonice decorate, precum și asupra proprietăților morfologice. Soluția obținută este transferată într-o seringă atașată dispozitivului de ultrafilare.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- materialele carbonice decorate cu Pt au o structură poroasă rigidă și permeabilă, ce poate fi prelucrată cu ușurință și utilizată ulterior ca materiale catalitice ori materiale filtrante
- materialele carbonice obținute sunt conductive electric, ceea ce permite utilizarea lor ca electrozi în diverse dispozitive electrochimice.

Procedeul de obținere a materialelor carbonice decorate cu Pt cuprinde următoarele etape: obținerea unei soluții polimer-solvent (PAN-DMF); adăugarea de acid hexacloroplatinic; electrofilarea soluției finale; carbonizarea fibrelor polimerice filate la 1400 °C cu o viteză de încălzire de 5 °C min⁻¹ în atmosferă inertă de azot, cu menținerea unui regim termic constant timp de 4 h.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a procedurii de obținere de materiale carbonice decorate cu Pt, conform invenției, în legătură cu Fig 1, Fig. 2 și Fig.3 ce reprezintă:

- Fig.1 prezintă izotermele de adsorbție-desorbție a azotului obținute prin metoda BET, cu referire la un material carbonic poros decorat cu Pt (5%)
- Fig.2 prezintă distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la un material carbonic poros decorat cu Pt (5%)
- Fig.3 prezintă analiza TGA a materialului carbonic poros decorat cu Pt (5%)

Performanțele electrochimice pentru unul din materialele preparate (materialul carbonic poros decorat cu 5% Pt) au fost determinate cu ajutorul unei stații de testare VersaStat, utilizând sistemul clasic cu 3 electrozi. S-a ales ca electrolit o soluție H₂SO₄ 1 M și ca domeniu de potențial, intervalul cuprins între -0.2 V și 0.8 V. S-a studiat efectul



At. Elvira P. Rădulescu

vitezei de scanare, iar analiza voltamogramelor ciclice obținute arată o creștere a răspunsului în curent, în comparație cu creșterea vitezei de baleiere. Fig.4 prezintă curbele de evaluare electrochimică prin voltametrie ciclică pentru materialul carbonic poros decorat cu Pt (5%) obținute la diferite viteze de baleiere. Suprafețele active electrochimic au fost calculate și rezultatele obținute se încadrează în domeniul 2 – 25 $m^2 g^{-1}$. Aceste valori permit efectuarea unor studii viitoare de evaluare a comportamentului ca electrozi în diverse dispozitive electrochimice.



At. Elvira P. Rădulescu

BIBLIOGRAFIE

- [1] Dincă Ion, Manoliu Victor, Vrabie Laurențiu, Andrei Florin, "Procedeu pentru obtinerea fibrei de carbon si instalatie pentru realizarea procedului", RO-BOPI 3/1997, din 31.03.1997, RO111949B1.
- [2] Dincă Ion, Manoliu Victor, Ionescu Gheorghe, Stan Ana, Ștefan Adriana, Ban Cristina-Elisabeta, Iliina Sorina, "Procedeu si instalatie de obtinere a unei fibre de carbon", RO-BOPI 8/2013, din 30.08.2013, RO126850B1.
- [3] Banciu Cristina, Bara Adela, Patroi Delia, Leonat Lucia, "Materiale carbonice poroase cu fibre de carbon si procedeu de obtinere a acestora", RO-BOPI 4/2016, din 29.04.2016, RO127500B1.
- [4] Preparation method for metallic oxide composite nano fiber with core/casing idiosyncartic structure, din 27.11.2013, CN 103409848 A.
- [5] Heavy metal ion detection device and preparation method thereof, din 11.06.2010, CN 101871873 A.
- [6] Evalghelidis Alexandru Ionuț, Busuioc Cristina, Matei Elena, Enculescu, Maria-Monica, Preda Nicoleta-Roxana, Florica Camelia-Florina, Costas Liliana-Andreea, Oancea Mihaela, Enculescu Ionuț-Marius, "Procedeu de obtinere a unor electrozi conductori, transparenti si flexibili prin electrospinning", RO-BOPI 10/2015, din 30.10.2015, RO129633B1.
- [7] Method for preparing ordered aluminium nanoparticles, din 27.10.2010, CN 101871089 A.
- [8] Ioannis Chasiotis, Mohammad Naraghi, Salman N. Arshad, "Carbon nanofibers derived from polymer nanofibers and method of producing the nanofibers", US 2013, din 17.12.2013, US 8608992B2.
- [9] Kaneko Hitoshi, Arai Toru, Umeyama Masaya, Tamura Yoko, Tsukamoto Ayumu, "Production method for carbon nanofibers, and carbon nanofibers", Bulletin 2016/50, din 14.12.2016, EP 3103767A1



[Handwritten signatures]

[10] Norbert Radacsi, Konstantinos P. Giapis, "Nanofibers decorated with nanoparticles and methods of their manufacture", US 2018, din 7.06.2018, US 0159139A1

[11] Kap Seung Yang, Bo Hye Kim, „Method for preparing porous carbon nanofibers containing a metal oxide, porous carbon nanofibers prepared using the method, and carbon nanofiber products including same”, US 2013, din 31.01.2013, US 0027844A1



Handwritten signatures and initials at the bottom of the page, including "R. Andreea" and other illegible marks.

Revendicări:

1. Materiale carbonice poroase decorate cu nanoparticule de platină, **caracterizate prin aceea că**, în scopul utilizării lor în procese fizice de difuzie a gazelor, sunt alcătuite din fibre de carbon provenite din precursor PAN în proporție masică de 80-98% și platină corespunzător, în proporție masică de 20-2%, produsul final având, în funcție de parametrii de operare, suprafață specifică BET cuprinsă între 30 și 250 m² g⁻¹ și un volum total de pori cuprins între 0.064 și 0.303 cm³ g⁻¹.
2. Procedeu de obținere a materialelor carbonice decorate cu nanoparticule de platină, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se utilizează ca materii prime un precursor polimeric de C (poliacrilonitril) și un precursor de Pt (acid hexacloroplatinic). Peste soluția obținută prin dizolvarea ultrasonică a PAN în solvent DMF (la 40 °C), se introduce acidul hexacloroplatinic, continuând agitarea ultrasonică încă 30 de minute. Soluția finală este electrofilată în câmp de tensiune înaltă, apoi carbonizată într-o singură etapă într-un cuptor tubular, cu variație liniară a temperaturii în domeniul 250-1400 °C, în mediu inert.



At. Elușcă, R. Andrușcă, J. J. J. J. J.

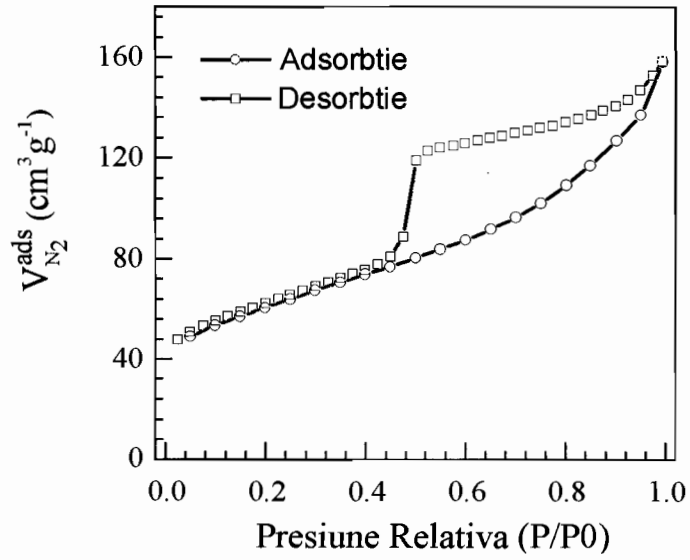


Figura 1. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului obținute prin metoda BET, cu referire la un material carbonic poros decorat cu Pt (5%)



At. Stancu M., R. Andreea, J. J. J. J.

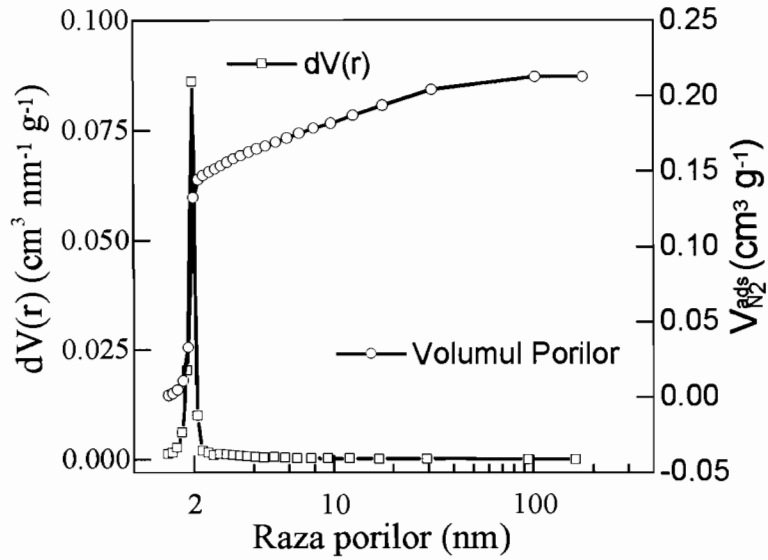


Figura 2. Distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la un material carbonic poros decorat cu Pt (5%)



At. Elan Y, R. Andreea [Signature]

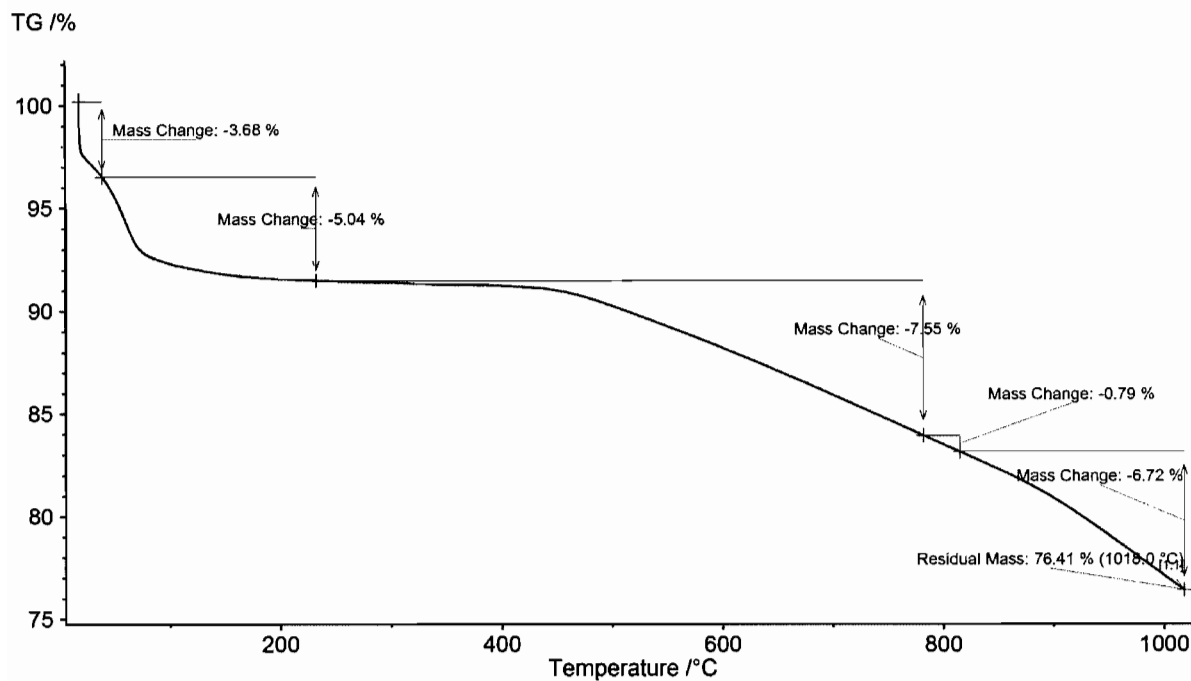
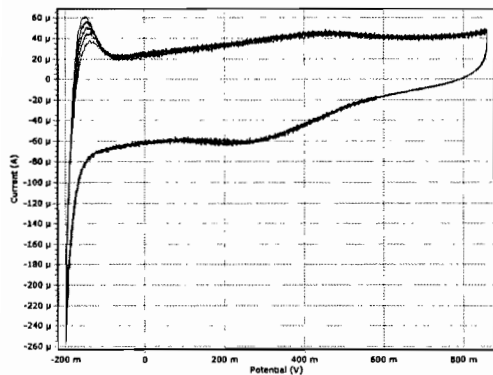


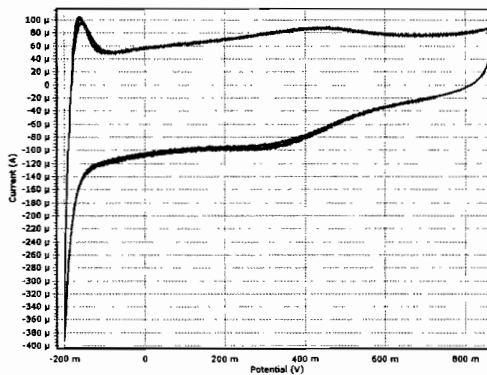
Figura 3. Analiza TGA a materialului carbonic poros decorat cu Pt (5%)



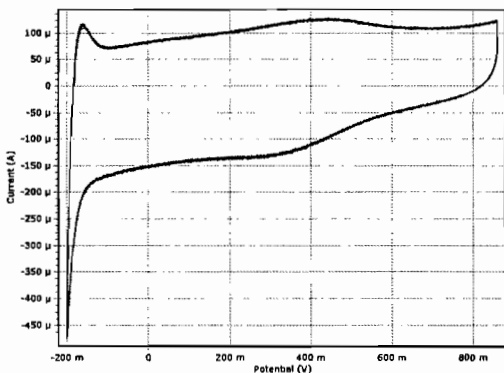
St. Răduci *R. Andreea* *[Signature]*



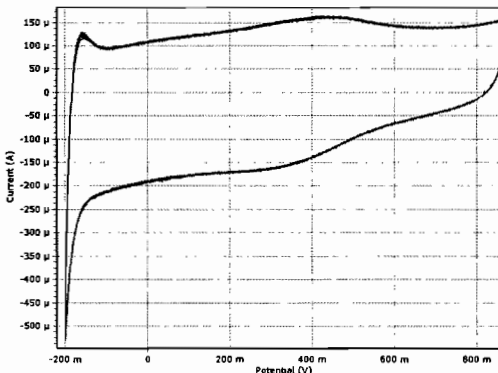
25 mV sec⁻¹



50 mV sec⁻¹

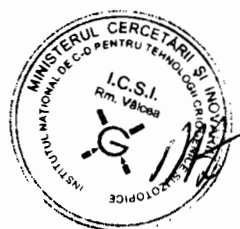


75 mV sec⁻¹



100 mV sec⁻¹

Figura 4. Curbele de evaluare electrochimică prin voltametrie ciclică pentru materialul carbonic poros decorat cu Pt (5%) obținute la diferite viteze de baleiere



Handwritten signature: Al. Eluș și R. Andreea