



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00856**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/10/2021** BOPI nr. **10/2021**

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

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE,  
STR.UZINEI NR.4, O.P.RÂURENI 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.AN14,  
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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 129633 B1; US 8608992 B2;  
CN 103409848 (B); US 0159139 A1**

(54) **MATERIALE CARBONICE CU DEPUNERI DE  
NANOPARTICULE DE PLATINĂ ȘI PROCEDEU  
DE OBȚINERE A ACESTORA**



# RO 134488 B1

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

3           Este cunoscut din brevetul **RO 129633 B1** un procedeu a unor electrozi conductori, transparenti și flexibili prin electrospinning prin utilizarea unei faze preliminare de formare a unei soluții de polimetilmetacrilat în dimetil formamidă pentru producerea de rețele de fibre polimerice care sunt depuse pe un strat prin metoda electrospinning.

7           De asemenea, este cunoscută din brevetul **US 8608992 B2** 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.

11          Se cunoaște din brevetul **CN 103409848 (B)** un material cu o structură nano-compozită compusă din oxid metalic cu o structură miez/carcasă, iar prepararea combină tehnologia electrospinning, tehnologia de pulverizare magnetronă cu tehnologia de calcinare.

15          Din cererea de brevet **US 0159139 A1** este cunoscută o metodă de producere a nanofibrelor de carbon ce conțin materiale nanostructurate cu nanoparticule dispuse pe suprafață pornind de la o sare ( $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ). Se obțin nanofibre cu diametru de până la 1000 nm.

19          Procedeul 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.

21          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 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 nețesut. 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.

# RO 134488 B1

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 101871873 A) pe un strat de fibre carbonice produse prin electrofilare, se poate obține un strat de nanoparticule metalice de aluminiu prin depunerea în câmp magnetron pe un substrat carbonic obținut prin electrofilarea polimerului polimetacrilat

**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 carbon cu o rezistivitate de volum  $0,030 \Omega \text{ cm}$  și diametre între  $0,5$  și  $1,3 \mu\text{m}$ .

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea de materiale carbonice cu depuneri de nanoparticule de platină prin electrospinning, cu structură poroasă rigidă și permeabilă, adecvată a fi utilizate ca materiale catalitice.

Materialele carbonice cu depuneri de 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  $20\%$  (masiv).

În procedeul de obținere a materialelor carbonice poroase cu depuneri de nanoparticule de platină se utilizează ca materii prime un polimer accesibil - poliacrilonitril (PAN), un solvent ieftin - dimetilformamida (DMF) amestecate în baie de ultrasunete timp de  $1 \text{ h}$ , peste care se adaugă acidul hexacloroplatinic, continuând agitarea ultrasonică încă  $30$  de min. 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 cu depuneri de nanoparticule de platină 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 cu depuneri de nanoparticule de platină cuprinde următoarele etape: obținerea unei soluții polimer-solvent (PAN-DMF); adăugarea de acid hexacloroplatinic; electrofilarea soluției finale; carbonizarea fibrelor polimerice filate la  $1400^\circ\text{C}$  cu o viteză de încălzire de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  în atmosferă inertă de azot, cu menținerea unui regim termic constant timp de  $4 \text{ h}$ .

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a procedeului de obținere de materiale carbonice cu depuneri de Pt, conform invenției, în legătură cu fig 1...3 ce reprezintă:

- fig. 1, prezintă izotermele de adsorbție-desorbție a azotului obținute prin metoda BET, cu referire la un material carbonic poros cu depuneri de Pt (5%);

- fig. 2, prezintă distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la un material carbonic poros cu depuneri de Pt (5%);

- fig. 3, prezintă analiza TGA a materialului carbonic poros cu depuneri de Pt (5%).

# RO 134488 B1

1 Performanțele electrochimice pentru unul din materialele preparate (materialul  
3 carbonic poros cu depuneri de 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M  
5 și ca domeniu de potențial, intervalul cuprins între - 0,2 V și 0,8 V. S-a studiat efectul vitezei  
de scanare, iar analiza voltamogramelor ciclice obținute arată o creștere a răspunsului în  
curent, în comparație cu creșterea vitezei de baleiere.

7 Fig. 4 prezintă curbele de evaluare electrochimică prin voltametrie ciclică pentru  
materialul carbonic poros decorat cu Pt (5%) obținute la diferite viteze de baleiere.  
9 Suprafețele active electrochimice au fost calculate și rezultatele obținute se încadrează în  
domeniul  $2\text{-}25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Aceste valori permit efectuarea unor studii viitoare de evaluare a  
11 comportamentului ca electrozi în diverse dispozitive electrochimice.

# RO 134488 B1

## Revendicări

- |  |                    |
|--|--------------------|
|  | 1                  |
| 1. Materiale carbonice cu depuneri de nanoparticule de platină prin electrospinning, <b>caracterizate prin aceea că</b> , au o structură poroasă, o suprafață specifică BET cuprinsă între 30 și 250 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> și un volum total de pori cuprins între 0,064 și 0,303 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> .   | 3<br>5             |
| 2. Procedeu de obținere a materialelor carbonice cu depuneri de nanoparticule de platină, conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> , cuprinde următoarele etape: dizolvarea ultrasonică a precursorului polimeric de carbon de tip poliacrilonitril în solvent dimetilformamidă la temperatura de 40°C, introducerea precursorului de Pt de tip acid hexacloroplatinic sub agitare ultrasonică 30 min, soluția 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, rezultând un material carbonic cu structură poroasă. | 7<br>9<br>11<br>13 |

(51) Int.Cl.

**B01J 20/20** (2006.01);

**B23H 7/22** (2006.01);

**C23C 16/40** (2006.01)

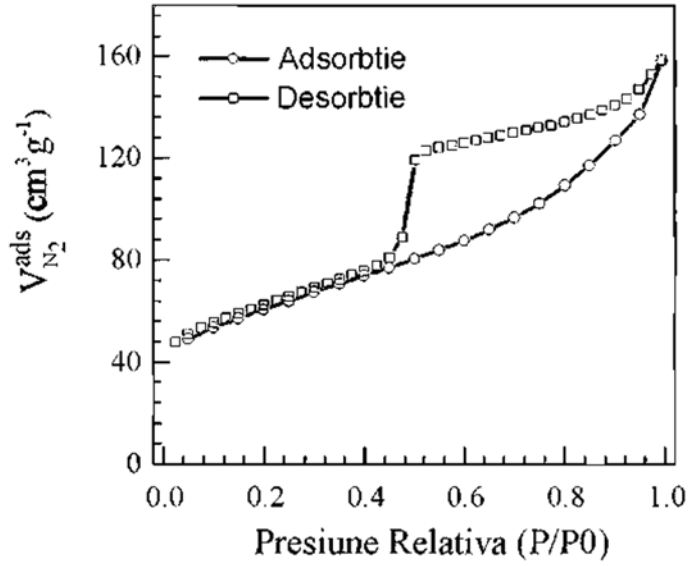


Fig. 1

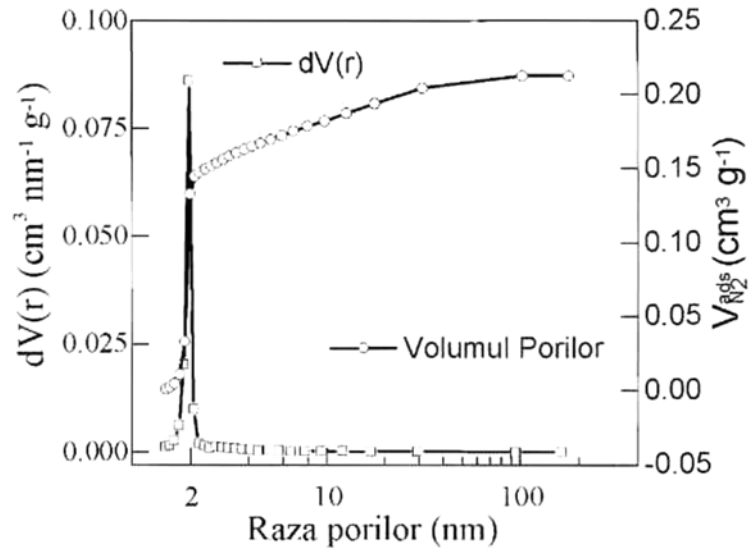


Fig. 2

(51) Int.Cl.

**B01J 20/20** (2006.01);

**B23H 7/22** (2006.01);

**C23C 16/40** (2006.01)

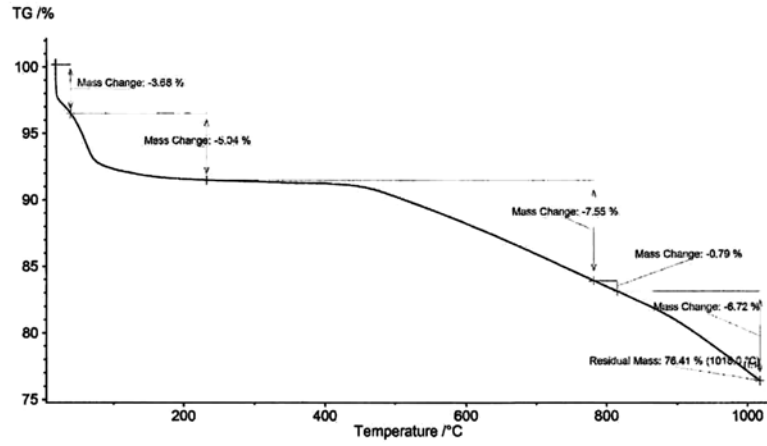


Fig. 3

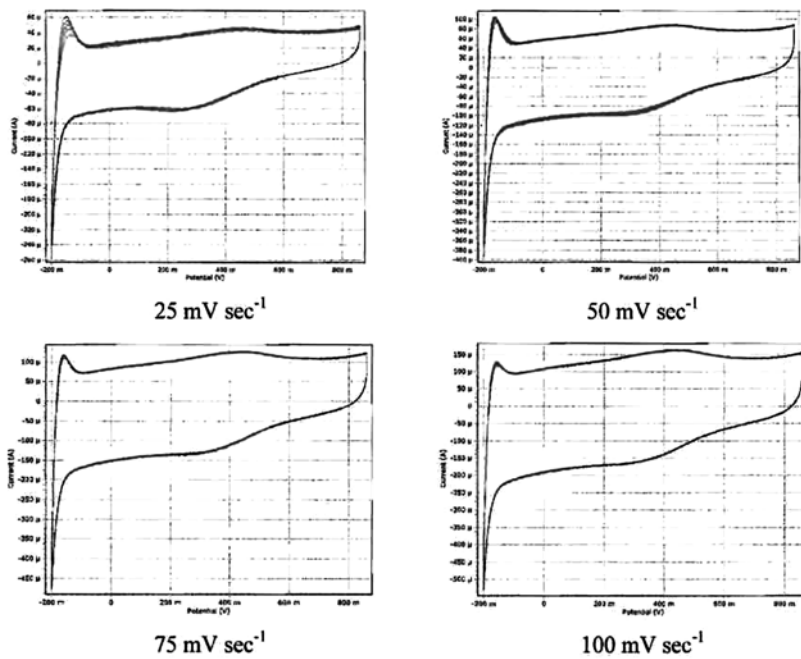


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
 sub comanda nr. 474/2021