



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00804**

(22) Data de depozit: **03/12/2020**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2024** BOPI nr. 1/2024

(41) Data publicării cererii:
30/06/2021 BOPI nr. **6/2021**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE-
ICSI-**, STR. UZINEI NR.4, COD 240050,
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;

• **ION SIMONA FILOFTEIA,** STR.STRAJA
NR.12, BL.52, SC.A, ET.4, AP.25,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• **CARCADEA ELENA,** CALEA LUI TRAIAN
NR.60, BL.S31, SC.A, ET.4, AP.13,
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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 122439 B1; RU 2656667;
US 10035714 (B1)**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI MATERIAL NANOHIBRID
PE BAZĂ DE GRAFENE FUNCȚIONALIZATE COVALENT
CU AZULENE**



RO 135059 B1

1 Invenția se referă la obținerea unui nou material de tip grafenic, funcționalizat cu
azulene și la procedeul de preparare a acestora. Procedeul utilizează sinteza într-o singură
3 etapă de reacție, având la bază reacția dintre oxidul de grafenă redus și 1-azulen-
carboxaldehydă, în prezență de sarcozină, care conduce la obținerea grafenelor funcționali-
5 zate covalent.

Grafenele pot fi obținute prin exfolierea mecanică sau ultrasonică a grafitului,
7 depunere chimică din vapori, creștere epitaxială sau prin reducerea oxidului de grafenă
(GO), ultimul fiind deocamdată singurul procedeu care permite obținerea grafenelor comer-
9 ciale. Prin reacția de reducere a GO se micșorează numărul de defecte din structura gra-
fenică (se reface rețea 2D), ceea ce are ca efect creșterea conductivității. Deși o parte din
11 distorsiunile din planul atomilor de carbon datorate legăturilor C-O persistă parțial și după
reducere, îndepărtarea grupărilor funcționale polare (hidroxil, epoxi și carboxil) prin
13 reducerea GO cu diverși agenți reducători (hidrazină, acid ascorbic, NaBPU etc.) duce la
creșterea hidrofobicității, la insolubilizarea și precipitarea materialului, iar final la obținerea
15 suspensiei de grafenă sub formă de fulgi. Datorită suprafeței specifice mari, precum și a
legăturilor de suprafață, grafena și derivații acesteia prezintă un potențial deosebit în ceea
17 ce privește funcționalizarea cu diferiți heteroatomi. Grafena prezintă o suprafață dublă care
poate fi modificată printr-o serie de reacții organice. Materialele grafenice facilitează trans-
19 ferul de sarcină atunci când grefarea acestora se face cu molecule electron-donoare, grafena
fiind, totodată, un acceptor de electroni eficient [V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B.
21 Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. Ch. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K. S. Kim,
Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives
23 and Applications, Chem. Rev., 2012, 112, 11, 6156-6214.].

Sunt cunoscute din brevetul **EP 1318183 (B1)** mono-, oligo- și poliazulene conjugate,
25 utilizarea lor ca semiconductori sau materiale de transport de sarcină în dispozitive optice,
electro-optice sau electronice, inclusiv tranzistori cu efect de câmp, dispozitive electro-
27 luminiscente, fotovoltaice și senzori, precum și la tranzistori și semi-efect de câmp. -compo-
nente conductoare cuprinzând noile mono-, oligo- și poliazulene.

De asemenea, este cunoscut din cererea de brevet **WO2004/048083(A)** un dispozitiv
29 organic emițător de lumina (OLED) în care un compus pe bază de azulenă este utilizat ca
strat emisiv și/sau unul sau mai multe straturi de transport de sarcină sau ca material gazdă
31 sau este dopat într-un strat funcțional al unui OLED pentru a îmbunătăți eficiența
dispozitivului.

Sunt cunoscute din brevetul **US 7169761 (B2)** un derivat de azulenă și o sare a
35 acestuia, în care un inel azulen este legat de un inel benzenic direct sau printr-un alchilen
inferior care poate fi substituit cu un atom de halogen și inelul benzenic este legat direct de
37 reziduu de glucoză și acesta este utilizabil ca inhibitor, în special pentru un agent terapeutic
și/sau preventiv pentru diabet, precum și bolile legate de diabet, cum ar fi bolile rezistente
39 la insulina și obezitatea.

Grafena, este recunoscută ca opțiune promițătoare de suport/catalizator, datorită
41 proprietăților electrice, fizice, chimice, mecanice și electronice remarcabile, fiind potrivite
pentru aplicații electrochimice de top (celule solare, electrozi conductivi transparenti, tranzis-
43 tori, senzori, electrozi pentru pile de combustibil, ultracapacitori etc). Între aceste proprietăți,
suprafața specifică mare și mobilitatea ridicată a purtătorilor de sarcină au influențat
45 fabricarea de electrozi cu excelente proprietăți electrochimice.

Din punct de vedere chimic, grafena este analogul aromatic gigant al unei poli-
molecule care prezintă o conductivitate electrică mare, rezistență mecanică și proprietăți
optice superioare. Electronii grafenici sunt dispersați liniar și au comportament de particule
fără masă, particularități care favorizează generarea unor proprietăți electronice speciale,
precum efectul cuantic Hall, efect electric ambipolar, transparență optică sau efect Dirac.
Datorită conductivității electrice remarcabile ($200000 \text{ cm}^2/\text{V s}$), materialele electronice pe
bază de grafenă au revoluționat domeniul și constituie înlocuitori ai clasicului suport carbonic
existent. Materialele grafenice facilitează un transfer de sarcină mare atunci când grefarea
acestora se face cu molecule electron-donoare precum porfirinele sau ftalocianinele, grafena
fiind, totodată și un acceptor de electroni eficient. Această grefare a rețelei de atomi de
carbon cu molecule organice prezintă o importanță deosebită în design-ul sistemelor nano-
electronice, reprezentând o modalitate eficientă de dopaj a materialului. Proprietățile de
conductivitate sau de transport de electroni sunt conservate chiar și în procesul de reducere
a grafenei, atunci când se obține oxidul de grafenă redus (rGO). Diverse molecule organice
pot fi grefate chimic pe suprafața rGO, cu păstrarea integrității structurale și a structurii
electronice a rețelei. Cu toate acestea, studiile axate pe sistemele rGO funcționalizate (în
special prin intermediul legăturilor covalente) sunt limitate la câteva exemple, în mare parte
datorită agregării ireversibile a rGO, în absența protecției electrostatice sau sterice.

Pe de altă parte, azulena (structura A din fig. 1), o hidrocarbură aromatică non-
benzenoidă, cu proprietăți electronice unice, cum ar fi un moment de dipol mare (1,08 D) și
cu o fluorescență aparte, cu tranziția $S_2 \rightarrow S_0$ dominantă, este folosită pentru a dezvolta poli-
meri conductori, switch-uri de fluorescență și receptori anionici. Azulena prezintă o tranziție
electronică neobișnuit de slabă $S_0 \rightarrow S_1$ în domeniul vizibil, care îi conferă culoarea albastră.
Ca rezultat al acestor proprietăți electronice și optice unice, sinteza derivaților de azulenă
pentru aplicații de materiale organice a fost permanent un domeniu activ de studiu [Xin H.;
Gao X. J. C. *Application of azulene in constructing organic optoelectronic materials:
new tricks for an old dog*. Chem Plus Chem, 2017, 82; E. A. Dragu, A. E. Ion, S. Shova,
D. Bala, C. Mihailciuc, M. Voicescu, S. Ionescu, S. Nica, *Visible-light triggered
photoswitching systems based on fluorescent azulenyl-substituted
dithienylcyclopentenes*, RSC Adv 2015; Amir, E.; Amir, R. J.; Campos, L. M.; Hawker,
C. J. *Stimuli-responsive azulene-based conjugated oligomers with polyaniline-like
properties*. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, pag. 10046-10049].

Una din trăsăturile ei caracteristice derivă din delocalizarea electronilor dinspre ciclul
de 7 atomi către ciclul de 5 atomi, cu formarea unei structuri bipolare (structura B din fig. 1),
având sarcina pozitivă localizată la nivelul ciclului de șapte și cea negativă la nivelul ciclului
de cinci atomi. Datorită acestei particularități, se presupune că azulena poate fi utilizată cu
succes ca material electrocatalitic, deoarece se comportă atât ca acceptor cât și ca donor
de electroni [6]. Mai mult decât atât, calculelele *ab initio* și semi-empirice au arătat că
răspunsul derivaților azulenici poate fi comparabil cu cel al unor molecule de referință din
domeniul materialelor de tip donor-acceptor. Primele exemple de compuși cu proprietăți
electrocatalitice care încorporează fragmente azulenice au fost raportate pentru sisteme
conținând azulene sau guaiaazulene ca grupări donoare, respectiv, dicianovinil sau acid 1,3-
dietil-2-barbituric ca fragmente acceptoare. Proprietăți deosebite au fost observate în cazul
cationilor de piridiniu substituiți cu azulena, precum și în cazul derivaților azo-azulenici. De
exemplu, 1-(4-nitrofenilazo)-azulena prezintă armonica de gradul II cu o hiperpolarizabilitate
de $80 \times 10^{-30} \text{ cm}^{-5} \text{ esu}^{-1}$, mai mare decât Disperse Red One (DRI), disponibil comercial [J.
Huang, S. Huang, Y. Zhao, B. Feng, K. Jiang, S. Sun, C. Ke, E. Kymakis, X. Zhuang,
*Azulene-Based Molecules, Polymers, and Frameworks for Optoelectronic and Energy
Applications*, Small Methods, 2020].

1 Din punct de vedere al proprietăților electrochimice, azulena poate da atât reacții la
2 anod, cât și la catod, materialele rezultante având conductivitate electrică mare. S-a
3 demonstrat că radicalul de tip cation și bipolaron al 1,3-poliiazulenei prezintă conductivitate
4 electrică de 1,22 S/cm în urma reacției de oxidare și își păstrează această conductivitate prin
5 protonare cu acid trifloracetic [S. Barman, H. Furukawa, O. Blacque, K. Venkatesan, O.
6 M. Yaghi, H. Berke, ***Azulene based metal-organic frameworks for strong adsorption of***
7 ***H₂***, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 7981].

8 Mai mult decât atât, poliazulenele obținute electrochimic au proprietăți conductoare
9 relevante, comparative celor ale polianilinei și respectiv politiofenului. Diferența mică de
10 energie între stările de tranziții ale derivaților de azulenă au atras, de asemenea, o atenție
11 tot mai mare pentru aplicațiile din tranzistoarele cu efect de câmp organic (OFETs) [8-13].
12 De asemenea, conductivitate electrică semnificativă a fost raportată și pentru complecși cu
13 transfer de sarcină (1-3 S/cm) cu radical anion azulenici și radical de tetratiofulvenă,
14 demonstrând astfel relevanța derivaților azulenici în familia complecșilor cu transfer de
15 sarcină electroconductorii. Importanța semnificativă a azulenei în sinteza de materiale multi-
16 funcționale este reliefată în studii care au utilizat azulena 1,3-dicarboxilată pentru eficienți-
17 zarea unor rețele metal organice în adsorpția de hidrogen. Acest rezultat remarcabil (captare
18 de H₂ de 17,5 mg g⁻¹) a putut fi explicat doar presupunând că structura polarizată a azulenei
19 este adecvată pentru a stabili moleculele H₂. Azulena și derivații ai acesteia au fost utilizați
20 cu succes în fabricarea de semiconductori organici cu o mobilitate electronică de 0,29 cm²V⁻¹
21 s⁻¹ sau *on-chip* micro-supercapacitori constituiți din polimeri de coordinare conectați prin
22 punți azulenice cu o mobilitate electronică de 5 x 10⁻³ cm²V⁻¹s⁻¹ [Louise Diane Farrand,
23 Michael Findlater, Mark Giles, Martin Heeney, Steven Tierney, Marcus Thompson,
24 Maxim Shkunov, David Sparrowe, Iain McCulloch, ***Reactive mesogenic azulenes***, 2006,
25 **EP 20060157693**; Yamaguchi, Y.; Takubo, M.; Ogawa, K.; Nakayama, K.-i.;
26 Koganezawa, T.; Katagiri, H. ***Terazulene isomers: polarity change of OFETs through***
27 ***molecular orbital distribution contrast***. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138; Xin, H.; Ge, C;
28 Jiao, X.; Yang, X.; Runderi, K; McNeill, C. R.; Gao, X. ***Incorporation of 2,6-Connected***
29 ***Azulene Units into the Backbone of Conjugated Polymers: Towards High-Performance***
30 ***Organic Optoelectronic Materials***. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57, pag.1322-1326;
31 Shibuya, Y.; Aonuma, K.; Kimura, T.; Kaneko, T.; Fujiwara, W.; Yamaguchi, Y.; Kunaaki
32 D.; Tokito, S.; Katagiri, H. ***Linear Biazulene Isomers: Effects of Molecular and Packin***
33 ***Structure on Optoelectronic and Charge-Transport Properties***. *J. Phys. Chem. C* 2020,
34 **124, 4738-4746**].

35 Procesele uzuale de sinteză includ activarea și cuplarea regio-selectivă a legăturii
36 C-H la poziția 1 bogată în electroni, care nu necesită grupuri de direcționare și nu este tipică
37 pentru hidrocarburile aromatice obișnuite [Heinz Langhals, Moritz Eberspächer,
38 ***Synthesizing azulene or azulene derivative, comprises quaternizing nitrogen atom***
39 ***present in ring of pyridine or pyridine derivative, reacting pyridinium cation with***
40 ***secondary amine, and reacting reaction product with cyclopentadienyl anion***, 2012,
41 **DE 102012019843 A1**; Ching-Hsuan Tung, Ralph Weissleder, Wellington Pham,
42 ***Azulene dimer-quenched, near-infrared fluorescent probes***, 2003; Wang, A., Yu, W.,
43 Xiao, Z. et al. ***A 1,3-dipolar cycloaddition protocol to porphyrin-functionalized reduced***
44 ***graphene oxide with a push-pull motif***. *Nano Res.* 8, 870-886 (2015); Zeller, K. P. ;
45 Houben, J. ; Weyl, T. *Methoden der Organischen Chemie*, Ed. Georg Thieme, 1985, Vol.
46 **V, p 127-418**].

În plus, în ultimii ani, azulena este o componentă importantă a ceea ce se cunoaște sub numele de nanografene - sisteme aromatice condensate cu posibile aplicații în fabricarea de dispozitive spintronice. Nanografenele cu conținut azulenic sunt obținute prin rearanjarea oxidativă Scholl a sistemelor de tip naftil-heliceni și sunt dezvoltate decât foarte recent [Y. Han, Z. Xue, G. Li, Y. Gu, Y. Ni, S. Dong, C. Chi, **Formation of Azulene-Embedded Nanographene: Naphthalene to Azulene Rearrangement During the Scholl Reaction**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9026; J. Ma, Y. Fu, E. Dmitrieva, F. Liu, H. Komber, F. Hennersdorf, A. A. Popov, J. .1. Weigand, J. Liu, X. Feng, **Helical Nanographenes Containing an Azulene Unit: Synthesis, Crystal Structures, and Properties**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5637].

Modificarea rețelei de carbon prin grefarea fragmentelor organice este importantă în dezvoltarea materialelor pe bază de grafenă, datorită faptului că se pot produce grafene stabile multifuncționale. Deși numeroase studii efectuate până în prezent s-au concentrat asupra modificării chimice a grafenei cu diverse funcționalități prin legături covalente sau necovalente pentru modificarea proprietăților sale chimice și fizice, o reacție care să implice legături covalente între derivați ai azulenei și grafenă/oxidul de grafenă/oxidul de grafenă redus, nu este cunoscută. În documentarea efectuată până la depunerea cererii de brevet, nu a fost identificat nici un alt brevet referitor la prepararea de materiale nanocompozite de grafene funcționalizate covalent cu azulene.

În acest context, având la bază proprietățile unice ale azulenei, ne-am propus funcționalizarea materialelor grafenice cu derivați azulenici, în scopul obținerii unor sisteme care să conserve proprietățile intrinseci ale materialelor inițiale, cât și un synergism al acestora. Alegerea acestor materiale se bazează pe un efect sinergic între proprietățile conductoare ale azulenei și cele ale materialului grafenic.

Astfel, funcționalizarea materialelor grafenice cu molecule redox active este de așteptat să conducă la creșterea performanțelor, din moment ce, caracteristica importantă a azulenei este dată de activitatea redox intrinsecă generată prin migrarea unui electron din ciclul de șapte atomi către cel de cinci atomi rezultând atât cation tropiliu cât și anion ciclopentadieniliu. Din acest motiv azulena reacționează atât cu nucleofili cât și cu electrofili, făcând această moleculă versatilă pentru funcționalizarea covalentă a materialelor grafenice.

Cicloadiția 1,3-dipolară s-a dovedit a fi metoda cea mai eficientă pentru funcționalizarea sistemelor π -conjugate. Cicloadiția 1,3-dipolară în cazul grafenei va produce materiale hibride foarte funcționalizate, reacția având loc nu numai la margini, ci și la legăturile C = C din centrul straturilor de grafenă. Studii recente au arătat că rGO a fost funcționalizat cu succes urmând această cale, cu molecule de porfirină [Wang, A., Yu, W., Xiao, Z. et al. **A 1,3-dipolar cycloaddition protocol to porphyrin-functionalized reduced graphene oxide with a push-pull motif**. *Nano Res.* **8**, 870-886 (2015)].

Printr-un procedeu simplu, conform prezentei invenții au fost preparate materiale grafenice funcționalizate covalent cu derivați azulenici pornind de la oxid de grafenă redus (rGO), procedeu prin care s-a demonstrat că se pot lega covalent derivați ai azulenei, folosind o reacție de cicloadiție 1,3-dipolară. În acest caz se formează *in situ* o azometină, intermediar rezultat prin condensarea 1-azulen-carboxalhidei cu un α -aminoacid, aici sarcozina.

Procedeu, conform invenției se referă la un de obținere a unui material hibrid pe bază de grafene funcționalizate covalent cu azulene. Azulena este grefată prin legături chimice la suprafața rGO cu păstrarea integrității structurale și a structurii electronice a rGO.

RO 135059 B1

1 Procedeul de sinteză conform invenției include o metodologie de lucru simplă, prin
2 cicloadiție 1,3-dipolară (fig. 2) după o reacție Prato cu sarcozina și 1-formil azulenă și rGO
3 dispersată în DMF, în condiții blânde de reacție (presiune atmosferică, temperatură 145°C),
4 timp de cinci zile. Conform prezentei invenții, procedeul de preparare a grafenelor funcțio-
5 nalizate cu azulenă este simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice de sinteză (se realizează
6 într-o instalație simplă de laborator - fig. 3), activitățile de operare, exploatare și control sunt
7 ușor de executat pe parcursul întregului proces, procedeul e economic, iar reactivii și
8 materialele folosite sunt ușor accesibile și relativ ieftine.

9 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unui material
10 grafenic cu o hidrocarbură non-benzenoidă, păstrându-se intactă structura de bază a gra-
11 fenei inițiale pe care se grefează covalent resturi azulenice care îmbunătățesc proprietățile
12 fizico-chimice, morfologice și structurale și facilitează utilizarea în diverse dispozitive electro-
13 chimice.

14 Toate reacțiile au fost efectuate în atmosferă de azot (N₂) cu utilizarea tehnicilor
15 standard Schlenk. Toți reactivii au fost de calitate analitică. Dimetilformamida DMF a fost
16 uscată pe CaH₂ și distilată înainte de utilizare. Alte substanțe chimice au fost achiziționate
17 de la furnizori comerciali și utilizate așa cum s-au primit, cu excepția cazului în care se pre-
18 vede altfel. Reacțiile care au necesitat condiții anhidre au fost efectuate în atmosferă de azot,
19 în sticlărie uscată. De exemplu, reacția de cicloadiție 1,3-dipolară folosită aici a fost efectuată
20 sub azot, folosind sticlărie uscată și solvenți anhidri. Experimentul tipic se efectuează într-un
21 balon cu fund rotund de 100 ml, prevăzut cu trei găuri pentru conectare la refrigerent și la
22 azot.

23 Procesul de preparare a 1-formil azulenei este descris în continuare. Într-un balon
24 cu fund rotund, prevăzut cu agitare magnetică se introduc la temperatura camerei, în
25 atmosferă inertă de argon, 10 mL DMF uscat (N,N-dimetilformamida), peste care se adaugă
26 lent (15 min) 3,4 g (2,05 mL, 22 mmol) POCl₃. Amestecul este răcit la 0°C, iar după ce s-a
27 răcit, se picură lent (15 min) peste o soluție de 2,5 g azulenă (agitată puternic, 2000 RPM)
28 în 16 mL DMF sub atmosferă inertă. Pe parcursul picurării amestecului de POCl₃ și DMF,
29 soluția din balon se încăzește ușor, observându-se virarea culorii de la albastru la roșu
30 intens. După aproximativ 15 min de la variația culorii amestecul de reacție se toarnă în
31 250 mL apă cu gheață, apoi se alcalinizează (pH = 9) cu soluție de NaOH (10%) și se
32 extrage în cloroform. Ulterior soluțiile de cloroform reunite se spală repetat cu apă distilată
33 pentru îndepărtarea DMF și se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. După evaporarea
34 solventului se va obține un ulei roșu-violet cu un randament de 99,9%.

35 Materialul grafenic funcționalizat covalent cu azulenă, conform invenției, constă în
36 aceea că se obține pornind de la rGO printr-un proces care este descris în continuare. Oxidul
37 de grafenă redus rGO (40 mg) a fost ultrasonat pentru 30 min în DMF (40 ml). S-a adăugat
38 1-formil azulenă (500 mg) la suspensie și amestecul a fost încălzit la 145°C. Sarcozina (900
39 mg) a fost adăugată în porții (3 x 300 mg la fiecare 24 h) într-o perioadă de 5 zile. După
40 această perioadă, la amestec s-au adăugat 100 ml apă deionizată. Produsul brut a fost filtrat
41 printr-o membrană de nylon de 0,45 μm (G4) pentru a izola materialul pe bază de carbon,
42 care a fost spălat cu apă deionizată, metanol, CH₂Cl₂ și dietil eter, până când filtratul a
43 devenit incolor. Filtratul a fost ultrasonat în DMF timp de 2 h și filtrat sub vid pentru a se
44 obține materialul rGO funcționalizat cu azulenă sub forma unui solid negru, care a fost uscat
45 complet sub vid la temperatura camerei timp de 24 h.

46 Materialele astfel preparate sunt stabile în soluție și au fost caracterizate printr-o serie
47 de tehnici spectroscopice și de suprafață.

RO 135059 B1

Se prezintă în continuare un exemplu de material tip grafenă funcționalizată cu azulena preparat conform invenției, în legătură cu fig. 5...7 ce reprezintă:

- fig. 5, prezintă rezultatele măsurărilor de spectroscopia cu infraroșu Fourier (FTIR);

- fig. 6, prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET) și distribuția mărimii porilor prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH) pentru rGO;

- fig. 7, prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET) și distribuția mărimii porilor prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH) pentru grafena funcționalizată.

Compoziția chimică a materiei prime rGO și a grafenei funcționalizate cu azulene a fost realizată prin măsurători de analiză elementală și este prezentată cantitativ în tabelul 1.

Analiza elementală cantitativă a rGO și a grafenei funcționalizate cu azulenă

Tabelul 1

Proba	Compoziție chimică (wt%)			
	C	H	O	N
Oxid de grafena redus (rGO)	8886	176	938	-
Grafena funcționalizată cu azulenă	9073	212	272	443

Această tehnică a confirmat prezența N (4,43% wt.) în grafena covalent funcționalizată cu azulena legată prin intermediul unui ciclu pirodininic format în urma reacției de cicloadiție 1,3 - a intermediarului azometinic.

Formarea grupărilor funcționale de suprafață a fost evaluată folosind spectroscopia de infraroșu Fourier (FTIR). Spectrele FTIR au fost măsurate cu un spectrometru Bruker între 400 și 4000 cm^{-1} . Probele sub formă de pulbere au fost amestecate cu KBr și presate în pelete subțiri pentru măsurători IR. Toate spectrele au fost înregistrate prin acumularea a 32 de scanări la o rezoluție spectrală de 4 cm^{-1} la temperatura camerei.

Fig. 5, prezintă spectrele FTIR ale rGO (materia primă) și ale materialului obținut - grafena funcționalizată covalent cu azulena. Spectrul FTIR al rGO este aproape fără caracteristici, cu vibrații scheletice slabe ale domeniilor aromatice în jurul valorii de 2922 cm^{-1} . Absența grupelor funcționale care conțin oxigen în oxidul de grafena rGO inițial este în concordanță cu absența vibrației de întindere în jurul regiunii 1700 cm^{-1} . Pentru materialul funcționalizat, se observă unele benzi, care sunt caracteristice azulenei. Acestea sunt în concordanță cu natura aromatică a azulenei observate la 1574 și 1646 cm^{-1} , ca benzi puternice datorate întinderilor C-C din inelele aromatice. Dispariția benzii de întindere a aldehidei, centrată la 1700 cm^{-1} (găsită în spectrul IR al 1-formil azulenei - folosită ca aldehydă de pornire), în material funcționalizat este în concordanță cu reacția grupelor aldehydice și, prin urmare, atașarea covalentă a azulenei la rGO. Benzile de absorbție din regiunea 2847-2916 cm^{-1} , atribuite vibrațiilor de întindere C-H ale inelelor aromatice, confirmă în plus existența legăturilor azulene pe rGO.

Măsurătorile de suprafață specifică a oxidului de grafenă inițial (rGO) și a grafenei funcționalizate covalent cu azulena s-au efectuat utilizând echipamentul Autosorb IQ (Quantachrome) prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET). Înainte de măsurătorile de

RO 135059 B1

1 adsorbție propriu-zise, probele a fost degazate la 395 K, timp de minim 4 h. Izotermele de
adsorbție și desorbție de azot au fost măsurate la 77 K, iar rezultatele sunt prezentate în
3 fig. 6. Analizele de porozitate, respectiv volumul porilor și raza porilor au fost estimate prin
metoda Barret-Joyner-Halenda (BJH) și sunt prezentate ca plot inserat în fig. 6 și în tabelul 2.

5

*Analiza de suprafață specifică (metoda BKT) și porozitate (metoda BJH)
7 pentru rGO și grafena funcționalizată cu azulenă*

Tabelul 2

9

11

13

Proba	Suprafața specifică BET(m ² g ⁻¹)	Volumul de pori BJH (cm ³ g ⁻¹)	Raza medie a porilor BJH (nm)
Oxid de grafenă redus (rGO)	420	1629	19691
Grafena funcționalizată cu azulenă	25	40	19634

15

17

19

21

23

25

27

Ambele izoterme (fig. 6 și fig. 7) corespund tipului IV conform clasificării IUPAC, cu o creștere bruscă în zona de presiune relativă ridicată, comportament tipic pentru structura mezoporoasă cu distribuție uniformă a porilor. Datele de distribuție a mărimii porilor au fost obținute din metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH) și au fost ilustrate ca grafic inserat. Raza medie a porilor corespunzătoare rGO indică un vârf unimodal (1,991 nm) și este apropiată de raza porilor grafenei funcționalizate (1,9634 nm), în timp ce volumul cumulativ al porilor (1,629 cm³ g⁻¹) este mult mai mare decât în cazul grafenei funcționalizate (0,040 cm³ g⁻¹), indicând faptul că un număr mare de mezopori a fost blocat în timpul procesului de dopare. Diametrele porilor sugerează o structură ierarhică poroasă în structura produsului obținut. Într-o reacție electrochimică rolul acestei structuri este: (i) microporii facilitează reacția în volum; (ii) mezoporii favorizează procesul cinetic de difuzie; (iii) canalele deschise formate din macropori pot avea rol de canale de transport (de exemplu reactanții gazoși din pilele de combustibil).

RO 135059 B1

Revendicări

- | | |
|--|-------------|
| | 1 |
| 1. Procedeu de obținere a unui material nanohibrid pe bază de grafene funcționale covalent cu azulene, caracterizat prin aceea că , constă într-o reacție necatalitică într-o singură etapă dintre oxidul de grafenă redus dispersat în N,N-dimetilformamidă cu 1-formil azulenă și sarcozină la presiune atmosferică și la o temperatură de 145°C, timp de 5 zile, produsul obținut după adăugarea sarcozinei se filtrează prin membrană și se spală până când filtratul devine incolor. | 3
5
7 |
| 2. Material nanohibrid pe bază de grafene funcționalizate covalent cu azulene obținut conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că , prezintă legături chimice covalente în structură, o concentrație de dopare de 4,43% masic și o structură mezoporoasă ordonată. | 9
11 |

(51) Int.Cl.

C01B 32/00 (2017.01);

C01B 32/184 (2017.01)

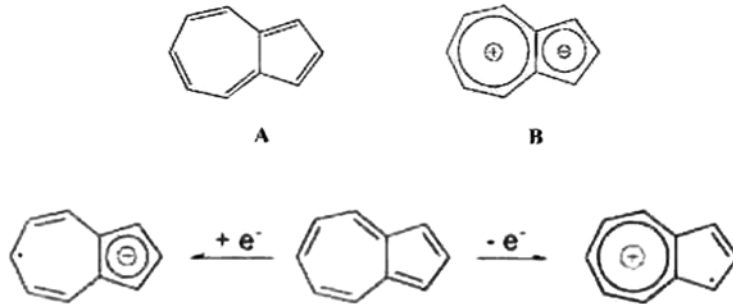


Fig. 1

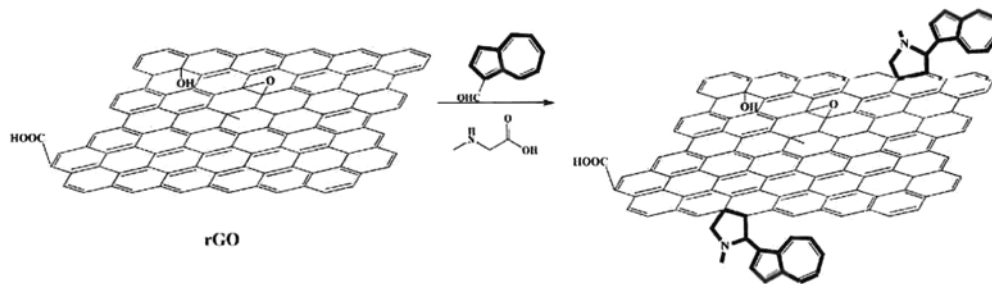


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C01B 32/00 (2017.01);
C01B 32/184 (2017.01)



Fig. 3

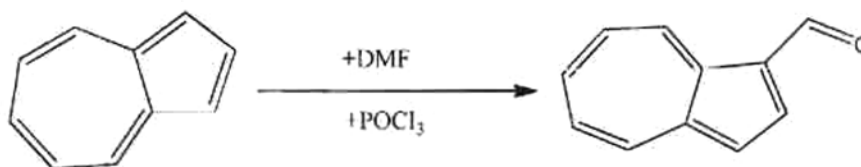


Fig. 4

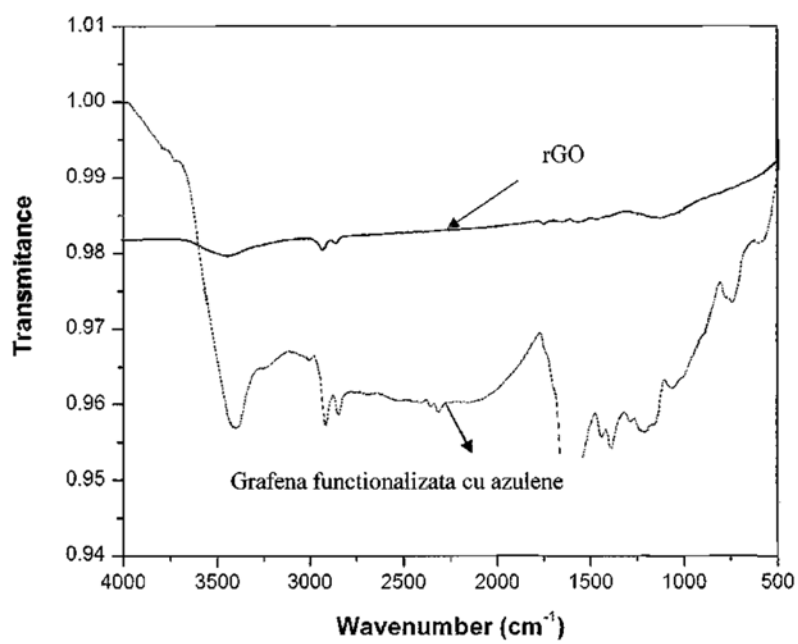


Fig. 5

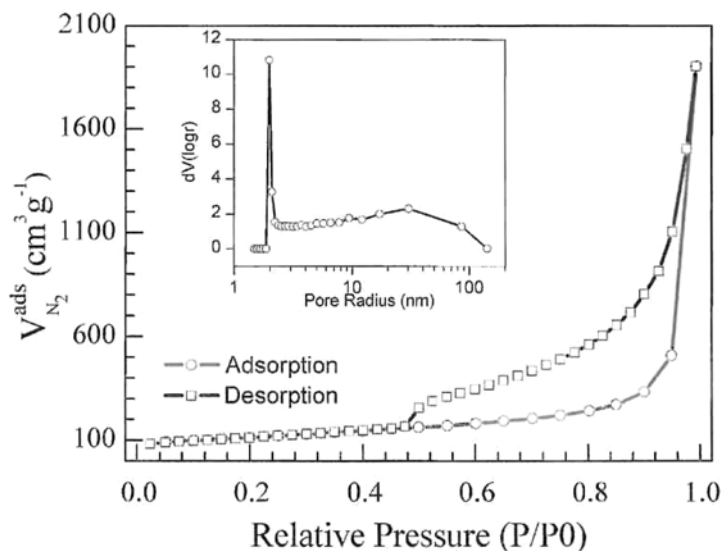


Fig. 6

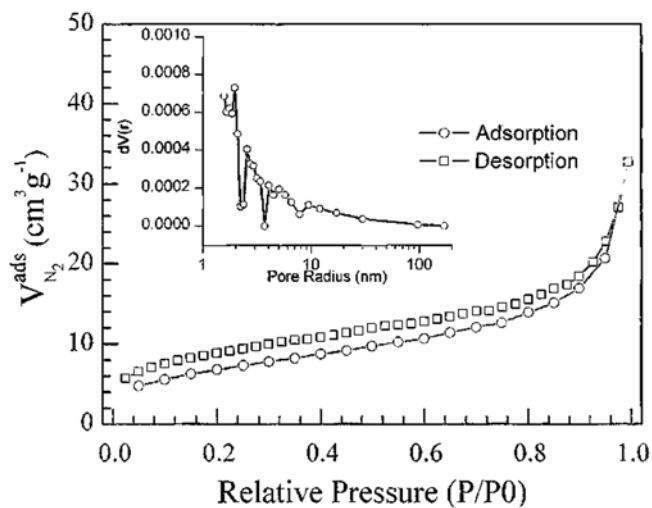


Fig. 7

