



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2021 00508**

(22) Data de depozit: **26/08/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2022 BOPI nr. **3/2022**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR. UZINEI
NR. 4, OP RÂURENI, CP 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;**

• **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;**
• **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) **MATERIALE GRAFENICE FUNCȚIONALIZATE CU AZULENE
OBȚINUTE ÎN CÂMP DE MICROUNDE**

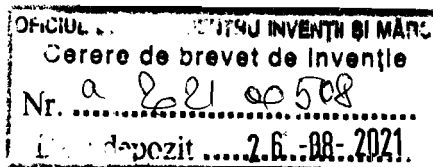
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale grafenice funcționalizate cu azulene utilizate în domeniul dispozitivelor electrochimice. Procedeu, conform invenției, constă în aceea că se desfășoară în câmp de microunde, într-o singură etapă prin reacția dintre oxid de grafenă redus sub formă de suspensie ultrasonată în dimetilformamidă, sarcozină și 1-formil azulenă, în condiții blânde de reacție, la temperatura de 160°C, presiunea de 6 bari, timp de 3h, produsul se

prelucrează prin filtrare, separare solid, spălare și uscare, rezultând material grafenic funcționalizat cu azulenă care prezintă o structură mezoporoasă ordonată, porozitate ridicată având o concentrație de azot de 6,73% în greutate.

Revendicări: 2
Figuri: 5





54

Documentație tehnică

Materiale grafenice funcționalizate cu azulene obținute în câmp de microunde

Descrierea invenției

Invenția se referă la procedeul de preparare de materiale grafenice cu un grad mare de funcționalizare cu azulena într-o singură etapă de reacție, în câmp de microunde. Procedeul, conform invenției, utilizează sinteza într-o singură etapă de reacție, având la bază reacția dintre oxidul de grafenă redus și azometina generată *in situ* prin condensarea 1-azulencarboxaldehidei cu sarcozina, proces care conduce la obținerea de grafene funcționalizate covalent cu substituenți azulenici.

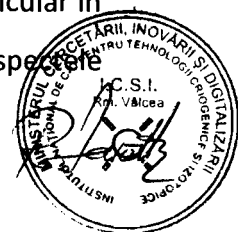
Având în vedere perspectiva depășirii crizei de energie și a problemelor actuale de mediu, interesul de a găsi surse de energie durabile, dar și de a inova sistemul de stocare a energiei sunt de importanță vitală, în special în domeniul dispozitivelor electrochimice cum ar fi pilele de combustibil, bateriile, ori în domeniul electronicii mobile, al vehiculelor electrice, surselor de putere /portabile și altele. Diferite tipuri de materiale carbonice au fost explorate pentru utilizarea în dispozitivele menționate, cu scopul de a ameliora ori depăși criza energetică.

Pe de o parte, **Grafena**, utilizată pe scară largă în încercarea de a remedia problemele recente din aplicațiile energetice, este un material bidimensional aranjat într-o rețea de tip fagure. Datorită proprietăților sale mecanice (de ex. rezistență și flexibilitate ridicate) și electronice (conductivitate electrică și termică excelente), grafena reprezintă un candidat ideal în numeroase aplicații energetice și electrochimice. Datorită proprietăților lor electrice, mecanice și termice remarcabile, materialele pe bază de grafena sunt folosite pentru îmbunătățirea performanțelor dispozitivelor de producere și de stocare a energiei (cum ar fi pilele de combustibil, bateriile și supercondensatoarele). S-a demonstrat că grafena îmbunătățește conductivitatea, rata de încărcare, capacitatea energetică.

Materialele grafenice includ și alți membri, cum ar fi oxidul de grafenă (GO) și oxidul de grafenă redus (rGO), care sunt, de asemenea, materiale foarte interesante, ale căror proprietăți (semnificativ diferite de cele ale grafenei pure) sunt încă în curs de cercetare.

Implementarea grafenei este considerată a fi excelentă în aplicațiile electrochimice, deoarece are o conductivitate electrică mare, viteză mare a purtătorului de sarcină, transfer de electroni remarcabil, suprafață specifică mare, activitate catalitică îmbunătățită și un cost acceptabil. Prin urmare, grafena s-a dovedit promițătoare în mai multe aplicații, iar în particular în domeniul dispozitivelor electrochimice cum ar fi pilele de combustibil a îmbunătățit aspectele

At ECareader



tehnice și a rezolvat unele dintre provocările cheie, asociate cu degradarea suportului/catalizatorului.

Grafena, în a cărei structură intră un strat de atomi de carbon hibridizați sp^2 , prezintă o suprafață dublă care poate fi modificată printr-o serie de reacții organice. Materialele grafenice facilitează transferul de sarcină atunci când greșirea acestora se face cu molecule electron-donoare, grafena fiind un acceptor de electroni foarte eficient. Această greșire a rețelei de atomi de carbon cu molecule organice prezintă o importanță deosebită în design-ul sistemelor nanoelectronice, reprezentând o modalitate certă de dopare a materialului. Este de remarcat faptul că, până în prezent, numărul de sisteme grafenice utilizate în fabricarea electrozilor pentru pilele de combustibil este considerabil, dar include totuși un număr redus de rGO funcționalizate cu molecule organice.

Structura unic stratificată a grafenei contribuie la îmbunătățirea stabilității sale electrochimice. Materialele carbonice cu mai multe faze grafitice prezintă de obicei mai puține defecte de structură, de aceea gradul de grafitizare al grafenei ar putea îmbunătăți durabilitatea materialelor compozite dintr-un sistem catalitic ce conține grafena.

Pe de altă parte, **Azulena**, care este un izomer izoelectronic al naftalenei, este o hidrocarbură aromatică nealternantă, nonbenzenoidă, cu 10 electroni π rezultați prin fuziunea dintre un ciclu de cinci atomi cu unul de șapte atomi. Structura de rezonanță a azulenei cuprinde: 1) o structură negativă de ciclopentadieniliu și 2) o structură pozitivă de cicloheptatrieniliu (tropiliu), ambele cu șase electroni π pentru a realiza stabilizarea aromatică Hückel. Astfel, azulena prezintă un moment de dipol mare, de 1,08 D, diferențiind-o de izomerul său - naftalina, care conține două inele condensate de șase membri, cu un moment de dipol de 0 D. Datorită structurii intrinseci dipolare, azulena este o moleculă organică foarte atractivă permițând atât reacții atât cu grupări electrophile, cât și nucleophile. (Xia, J. et al. Breakdown of interference rules in azulene, a nonalternant hydrocarbon. *Nano Lett.* 14, 2941–2945 (2014), K. P. Zeller, „Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie“, Vol. 5/2c, Thieme Stuttgart, 1985, 12). Deși foarte atractivă din punct de vedere structural, azulena este utilizată larg în forma moleculară pentru posibile aplicații în construcția de materiale funcționale. Astfel, în timp ce reactivitatea celor două cicluri benzenice din naftalină este echivalentă, reacții electrophile atacă preferențial ciclul de 5 atomi de carbon al azulenei în pozițiile 1 și 3, iar reacții nucleophile au afinitate pentru pozițiile 4, 6 și 8 din inelul de 7 atomi de carbon.

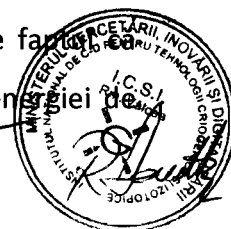
Proprietatea unică a azulenei în rolul său de donator de electroni este dată de faptul că pierderea aromaticității în momentul cedării sarcinii este compensată de creșterea energiei de

AT Limon

ECaracadea

JK

JK



rezonanță prin formarea carbocationului azuleniu. Energia de rezonanță a azulenei este de 33 Kcal/mol, iar pentru carbocationul azuleniu se estimează un câștig în stabilitate față de azulenă de aproximativ 10 Kcal/mol. Datorită acestui efect donor de electroni, azulena și derivații acesteia au fost utilizați ca sintoni pentru obținerea de compuși tip donor-acceptor ("push-pull") cu proprietăți optice neliniare (Z. Essaidi, J. Niziol, B. Sahraoui, *Optical Materials* **2011**, 33, 1387, . Laus, H. Schottenberger, K. Wurst, J. Schutz, K.-H. Ongania, U. K. I. Horvath, A. Schwarzler, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 1409, Dong, J.-X. & Zhang, H.-L. Azulene-based organic functional molecules for optoelectronics. *Chin. Chem. Lett.* 27, 1097–1104 (2016).).

Azulena este de asemenea bine cunoscută pentru proprietățile sale neobișnuite, și anume culoare puternică și fluorescență. Prin valorificarea acestor proprietăți, au fost obținute o serie de dispozitive de interes, de exemplu senzori chimici și dozimetre cu răspunsuri colorimetrice și fluorescențe distincte (H. Xin, X. Gao, *Azulene-Based π -Functional Materials: Design, Synthesis, and Applications*, *Acc. Chem. Res.* 2021, 54, 7, 1737–1753). Azulena sau biciclo[5.3.0]decapentaenă este intens colorată în albastru. Având un sistem de 10 electroni π , o energie de conjugare de 33 kcal/mol, mult mai mică decât a hidrocarburii izomere, naftalina, care prezintă o energie de conjugare de 61 kcal/mol, azulena are un caracter aromatic, astfel legăturile periferice au lungimi similare și se poate supune reacțiilor de substituție Friedel Crafts. Studiile precum și aplicațiile acestor materiale sunt îngreunate de dificultățile din sinteză. Au fost efectuate considerabil mai puține studii pe baza de materiale pe baza de azulenă decât pe cele pe bază de naftalină. Dar, azulena este însă foarte utilizată ca pigment găsindu-se în mod natural în anumite plante medicinale și fungi, fiind folosită mult într-o gamă variată de produse cosmetice cum ar fi: săpunuri, demachiante sau creme hidratante, fiind foarte bine tolerată de către organism ca agent de colorare fără a cauza reacții de hipersensibilitate cum se întâmplă în cazul coloranților sintetici.

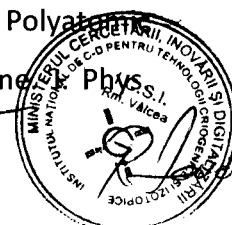
În plus, azulena este importantă pentru dezvoltarea unor varietăți de materiale, de la cromofori organici nonlineari, la *switch-uri* moleculare, cristale lichide, materiale conductoare datorită faptului că prezintă proprietăți fluorescențe, optice și redox unice pentru o hidrocarbura simplă (Zhou, Y. et al. Anti-Kashas rule emissive switching induced by intermolecular H-bonding. *Chem. Mater.* 30, 8008–8016 (2018)). Comparativ cu alți compuși aromatici care prezintă fluorescență, datorită tranziției de tip $S_1 - S_0$ la o valoare mică a energiei de excitare, azulena prezintă fluorescență în urma tranziției de tip $S_2 - S_0$ și foarte slab de pe nivelul S_1 (Tétreault, N., Muthyala, R. S., Liu, R. S. H. & Steer, R. P. Control of the Photophysical Properties of Polyaromatic Molecules by Substitution and Solvation: The Second Excited Singlet State of Azulene

Dr. Ștefan Ștefan

Dr. Elvira

Dr. Ștefan

Dr. Ștefan



(Eds.: P. Lidström, J. P. Tierney), Blackwell, Oxford, 2004, Cap. 1.) Totuși, absorbția microundelor determină o creștere foarte rapidă a temperaturii în sistemele asupra cărora acționează, motiv pentru care au fost studiate în vederea aplicării lor în diverse domenii practice.

Încălzirea conductivă a amestecului de reacție cu ajutorul unei surse externe de căldură (de exemplu, o baie de ulei) este o modalitate lentă și ineficientă de încălzire întrucât depinde de conductivitatea termică a diverselor materialelor ce trebuie penetrate și determină o supraîncălzire a vaselor de reacție (efect de perete). Dimpotrivă, iradierea cu microunde produce o încălzire internă eficientă ("in-core volumetric heating") a mediului de reacție prin cuplarea directă a energiei microundelor cu anumite molecule (solvenți, reactanți, catalizatori). Întrucât vasele de reacție sunt fabricate în general din materiale (aproape) transparente pentru microunde, ca de exemplu sticla borosilicat, cuarț sau teflon, profilurile de temperatură pentru încălzirea cu microunde și respectiv pe baie de ulei sunt inversate.

Principalul avantaj al utilizării microundelor pentru încălzirea masei de reacție este că timpul de reacție poate fi redus considerabil, ceea ce reprezintă în mod cert și o reducere a consumului de energie. Transferul de energie de la microunde către reactanți poate fi realizat prin iradiere directă. În câmpul cu microunde, încălzirea sistemului de reacție este influențată de diverși factori, cum ar fi puterea de iradiere a microundelor, timpul de iradiere, calitatea materiilor prime, compoziția chimică, starea de agregare, constanta dielectrică a reactanților, etc.

Creșterea vitezelor de reacție și modificarea distribuțiilor produșilor în comparație cu experimentele efectuate pe baie de ulei au condus la ipoteza existenței unor efecte "non-termice" ale microundelor. A fost sugerat că acestea intervin în cazul mecanismelor polare în care polaritatea sistemului de reacție crește de la starea inițială la cea de tranziție; astfel, dacă starea inițială a reacției (SI) este mai puțin polară decât starea de tranziție (ST), aceasta din urmă va fi mai puternic stabilizată de către câmpul de microunde prin interacții dipol-dipol, ceea ce va conduce la o scădere a energiei de activare a reacției și, implicit, la creșterea reactivității. În prezent, este cunoscut faptul că accelerarea semnificativă a reacțiilor asistate de microunde este determinată de factori strict cinetici/termici, fiind o consecință a încălzirii rapide și la temperaturi ridicate a mediilor de reacție. Astfel, prin aplicarea legii lui Arrhenius, o reacție care necesită 68 de zile la 27 °C pentru atingerea unei conversii de 90%, poate fi efectuată în aproximativ 1,61 secunde la 227 °C (C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 6250).

În acest context, inventia de față se referă la sinteza de materiale grafenice funcționalizate cu azulena în câmp de microunde, ținând cont de conservarea proprietăților unice ale azulenei și respectiv azulenei.

H. Simon *E. Caradea* *[Signature]* *[Signature]*



Din punct de vedere a mecanismului de reactie, cicloaditia 1,3-dipolară este considerata metoda cea mai eficientă pentru a asigura functionalizarea sistemelor π -conjugate. Astfel, prin cicloaditie 1,3-dipolară se vor obtine materiale hibride funcționalizate extensiv, intrucat reacția se desfasoara nu numai pe margini, ci și la legăturile C = C din interiorul straturilor de grafenă.

In acest context, inventia de refera la sinteza de materiale grafenice functionalizate cu azulene, la procedeul de obtinere a acestora in camp de microunde, tinand cont de conservarea proprietăților unice ale grafenei, respectiv azulenei.

Din punct de vedere a mecanismului de reactie, cicloaditia 1,3-dipolară este considerata metoda cea mai eficientă pentru a asigura functionalizarea sistemelor π -conjugate. Astfel, prin cicloaditie 1,3-dipolară se vor obtine materiale hibride funcționalizate extensiv, intrucat reacția se desfasoara nu numai pe margini, ci și la legăturile C = C din interiorul straturilor de grafenă.

Scopul invenției

Conform prezentei invenții, printr-un procedeu simplu intr-o singura etapa au fost preparate materiale grafenice funcționalizate cu derivați azulenici in camp de microunde in conditii blande de reactie. Prin acest procedeu s-a demonstrat că se formează legaturi chimice covalente grafenă-azulenă.

Elementul de noutate stiintifică este reprezentat de procedeul de functionalizare a materialelor grafenice cu azulene in absenta catalizatorilor. In documentarea efectuată pană la depunerea cererii de brevet, nu a fost identificat nici un alt brevet referitor la prepararea in camp de microunde de materiale grafenice functionalizate covalent cu azulene.

Prezenta inventie se referă la un procedeu de obtinere de materiale grafenice functionalizate covalent cu azulene, intr-o singura etapa de reactie in care se obtine un material mezoporos cu proprietati fizico-chimice adecvate utilizarii in domeniul energiei.

Procedeul de sinteză conform prezentei invenții include o metodologia de lucru simplă, prin activarea in camp de microunde a reactiei dintre oxidul de grafena redus cu produsul de condensare format *in situ* intre 1-formil azulena si sarcozina.

Conform prezentei invenții, procedeul de preparare a grafenelor funcționalizate cu azulena este simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice de sinteză (se realizează într-un reactor de laborator - Figura 1), activitățile de operare, exploatare și control sunt ușor de executat pe parcursul intregului proces, procedeul este economic, iar reactivii si materialele folosite sunt ușor accesibile si relativ ieftine.

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în aceea că, se prezintă un procedeu de sinteza a materialelor grafenice cu o hidrocarbură non-benzenoidă, pornind de la un material carbonic relativ ieftin (rGO), printr-un procedeu special conceput de sinteza in camp de microunde, se obțin grafene funcționalizate covalent, cu proprietăți fizico-chimice, morfologice și structurale, care sa permita utilizarea în diverse dispozitive electrochimice.

Descrierea detaliată a invenției

Experimentul tipic se efectuează într-o fiola de microunde, specifica aparatului Biotage - Initiator de 10-20mL.

Procesul de preparare a grafenei functionalizate cu azulena este descris în continuare. Se cantaresc 16 mg rGO si se suspenda in 16 mL DMF uscat. Se ultrasoneaza 30 minute, la temp camerei. Se adauga 200 mg de 1-azulencarboxaldehida (preparată prin reacția Vilsmeier, conform protocolului descris în literatura, K. P. Zeller, „Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie“, Vol. 5/2c, Thieme Stuttgart, 1985, 12) si 360 mg sarcozina. Se etanseaza fiola de microunde si se introduce in paratul de microunde.

Parametrii setati sunt urmatoarii:

- pre-stirring 30 secunde ,
- 160 grade Celsius,
- 3 h cu nivel de absorbtie normal.

In aceste conditii, se atinge o presiune de aproximativ 6 bari si o putere de 50 W.

Observatie. Toata procedura se realizeaza in atmosfera inerta, obtinuta prin barbotare de azot in fiola de microunde.

Produsul brut a fost filtrat printr-o membrană de nylon de 0.45 μm (G4) pentru a izola materialul pe bază de carbon, care a fost spălat cu apă deionizată, metanol, CH_2Cl_2 și dietil eter, până când filtratul a devenit incolor. Filtratul a fost ultrasonat în DMF timp de 2 ore și filtrat sub vid pentru a se obține materialul rGO funcționalizat cu azulenă sub forma unui solid negru, care a fost uscat complet sub vid la temperatura camerei timp de 24 de ore.

Materialele astfel preparate sunt stabile în soluție și au fost caracterizate printr-o serie de tehnici specifice de analiza.

Se prezintă în continuare un exemplu de material tip grafenă funcționalizată cu azulena preparat in camp de microunde, conform invenției, în legătură cu Fig.2 - Fig. ce reprezintă:

- Figura 2 prezintă rezultatele măsurătorilor de spectroscopia cu infraroșu Fourier (FTIR),
- Figura 3 prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda

Brunauer–Emmett–Teller (BET),



-Figura 4 prezintă distribuția mărimii porilor prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH)

-Figura 5 prezintă analiza termogravimetrică prin cuantificarea variațiilor de masă în funcție de temperatura în condiții de atmosferă inertă (argon).

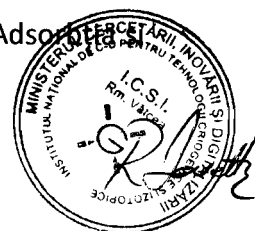
Compoziția chimică a materiei prime rGO și a grafenei funcționalizate cu azulene a fost realizată prin măsurători de analiză elementală și este prezentată cantitativ în Tabelul 1. Această tehnică a confirmat prezența N (6.73% wt.) în grafena covalent funcționalizată cu azulena

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 pastile subțiri pentru măsurători IR.

Figura 2 prezintă spectrele FTIR ale azulen-carboxaldehida (compus intermediar care se formează în timpul procesului chimic, conform mecanismului de reacție) și ale materialului final obținut, respectiv grafena funcționalizată cu azulena. Spectrul FTIR al azulen-carboxaldehidei indică: vibrații scheletice slabe ale domeniilor aromatice și absența grupelor funcționale cu oxigen. Spectrul FT-IR al materialului grafenic funcționalizat covalent cu azulena conține benzi caracteristice azulenei- vibrație de legătură la 2840 și de îndoire C=C aromatic la 2921 cm^{-1} . De asemenea, lipsa vibrației de legătură a grupării carbonil prezente la 1640 cm^{-1} în spectrul IR al azulen-carboxaldehidei confirmă modificarea acesteia, fapt susținut de vibrația de legătură prezente la 1574 cm^{-1} pentru C-N.

În reacția de obținere a materialelor, particulele se pot aranja în diferite moduri, de unde rezultă o varietate de structuri poroase ce caracterizează textura. Parametrii texturali ce definesc structura poroasă a materialului sunt: volumul de pori, porozitatea, suprafața specifică, forma și distribuția mărimii porilor după rază. Porozitatea influențează proprietăți fizice importante, cum ar fi: durabilitatea materialelor, elasticitatea mecanică, permeabilitatea, proprietățile adsorbante, etc. Tipul și natura porozității din materiale naturale depinde de modul lor de formare, de tehnica de preparare și, în general, aceasta poate fi controlată în special, atunci când procesul chimic se desfășoară în câmp de microunde.

S-au investigat izotermele de adsorbție-desorbție pentru a evalua suprafața specifică, mărimea porilor, distribuția și volumul materialului preparat conform prezentei invenții. Probele au fost uscate la 70 C (2 ore în etuva) înainte de măsurători. Analiza adsorbției-desorbției azotului a fost efectuată utilizând AutosorbIQ (Quantachrome, SUA). Înainte de analiza BET, aproximativ 0.15 g din fiecare probă au fost degazate la 115 C timp de 4 ore în mediu de heliu și azot. Adsorbție



desorbția N₂ gaz la temperatura azotului lichid (77 K) au fost reprezentate grafic (Figura 3), iar suprafața specifică a fost estimată conform metodei BET (Tabelul 2).

Izoterme de adsorbție-desorbție obținute corespund tipului IV (clasificarea IUPAC), cu o creștere bruscă în zona de presiune relativă (P/P_0) ridicată, cu un mic platou la presiuni relative mari, caracteristică materialelor mezoporoase. Bucla de histerezis de tip H3 fără vreo limitare a adsorbției la valori p/p_0 apropiate de unitate. Valorile presiuni relative apropiate de 0 corespund unei adsorbții multistrat și implică prezența mezoporilor.

Datele de distribuție a mărimii porilor (Figura 4) au fost obținute din metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH), de asemenea indică o structură mezoporoasă cu distribuție uniformă a porilor.

Comportamentul termic a fost investigat în atmosferă de inertă de argon folosind un analizor termic simultan pentru analiza TGA și calorimetrie cu scanare diferențială, din mediul ambiant la temperatura la 1000 °C la o rată de 5 °C min⁻¹ (instrument NETSZCH model STA 449 F3 Jupiter). Analiza termogravimetrică (TGA) a arătat o pierdere de masă de 3.6% până la 140 C, ceea ce indică o stabilitate excelentă a compusului aromatic preparat, atât privind structura de bază, respectiv structura grafenică, cât și derivat azulenice.

Rezultatele analizei termice (TGA / DSC) a materialului preparat conform prezentei invenții sunt indicate în Fig. 5. Curba DSC a arătat vârf exoterm îngust la 353 °C și un vârf exoterm larg centrat la 550 °C. Analiza TG a arătat că cea mai mare parte a pierderii în greutate a avut loc în intervalul de temperatură de 240-500 °C. (22.26% în greutate). Pierdere totală în greutate continuată progresiv până la 1000 °C a fost de 37.78%, ceea ce indică faptul că procesul de ardere nu a fost terminat, fragmentele organice nefiind complet arse. Masa reziduală la 1014 C a fost 68.79%.

Al. Linareș

E. Crețuș

[Signature]

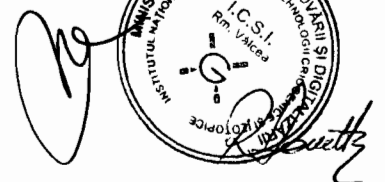


Tabel 1. Analiza elementală cantitativă a rGO și a grafenei funcționalizate cu azulenă

Proba	Compoziție chimică (wt%)			
	C	H	O	N
Oxid de grafena redus (rGO)	88.86	1.76	9.38	-
Grafena funcționalizată cu azulenă	88.2	3.12	1.95	6.73

MA Zinone

E. Carcadea



Tabel 2. Analiza de suprafață specifică (metoda BET) și porozitate (metoda BJH) pentru rGO (materia primă) și grafena funcționalizată cu azulenă obținută în câmp de microunde

Proba	Suprafața specifică BET $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Volumul de pori BJH $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Raza medie a porilor BJH (nm)
Oxid de grafenă redus (rGO)	420	1.629	1.9691
Grafena funcționalizată cu azulenă	86	0.209	1.9666

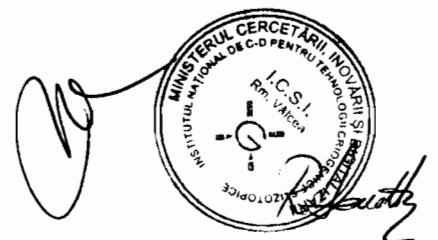
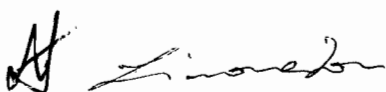
Handwritten signature

Handwritten signature



Revendicări:

1. Un procedeu de preparare a materialelor grafenice funcționalizate covalent cu azulene **caracterizat prin aceea că** este descrisă o metodologie de lucru care se desfășoară în câmp de microunde într-o singură etapă prin reacția dintre oxidul de grafenă redus, sarcozina și 1-formil azulena. Conform procedurii, oxidul de grafenă redus (sub formă de suspensie ultrasonată în dimetilformamidă) reacționează în condiții blande de reacție (160 C, 6 bari, timp de reacție 3 h) cu 1-formil azulenă și sarcozină. Produsul obținut se prelucrează prin filtrare, separare solid, spălare și uscare.
2. Produsul grafenă funcționalizată cu azulenă, **caracterizat prin aceea că**, prezintă legături chimice covalente în structură, prezintă o concentrație de azot de 6.73 % wt., prezintă o structură mezoporoasă ordonată și porozitate ridicată.



24



Figura 1. Instalația de laborator generală folosită pentru producerea grafenelor funcționalizate cu azulenă in camp de microunde

Al. Linararu

E. Caracodre



R. Rautu

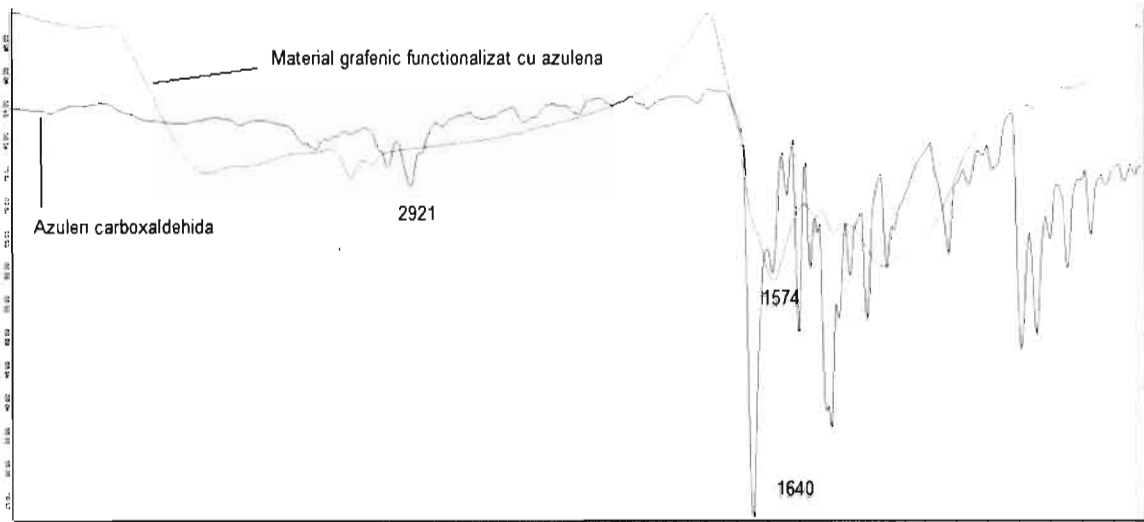


Figura 2. Spectrele de infraroșu (FTIR) pentru grafena funcționalizată cu azulena și pentru produsul intermediar azulen carboxaldehida

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]



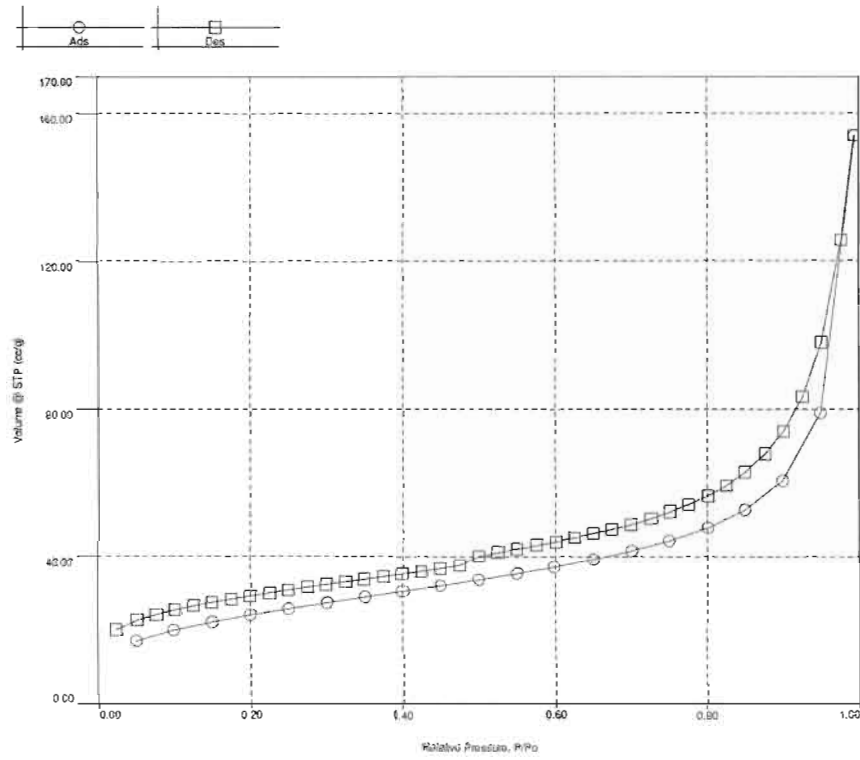


Figura 3. Izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda BET pentru grafena funcționalizată cu azulena

Al. Linos

E. Creader



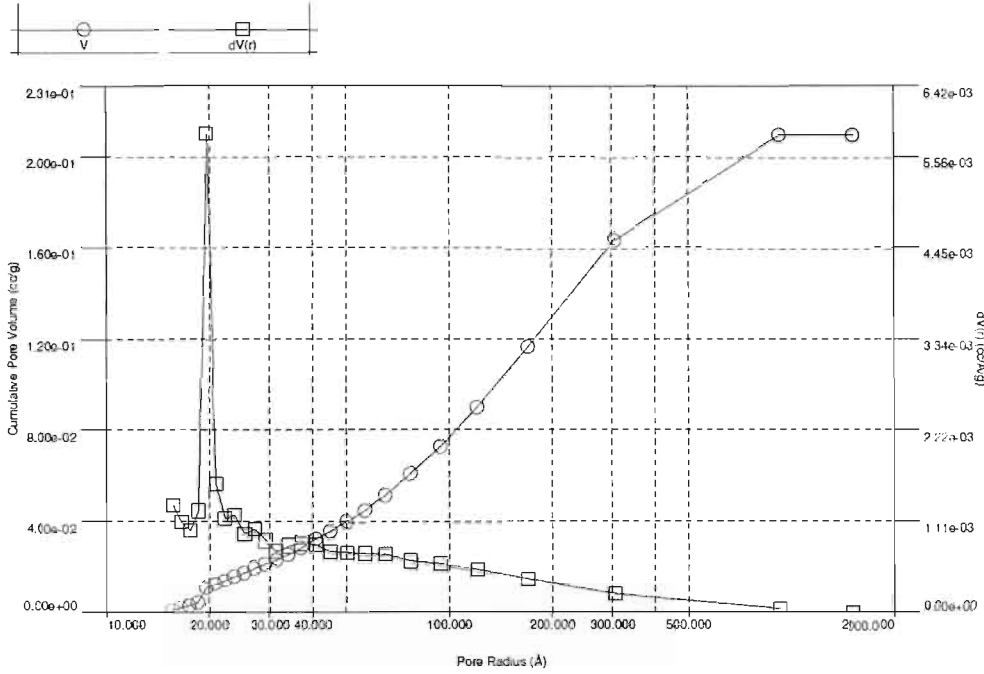
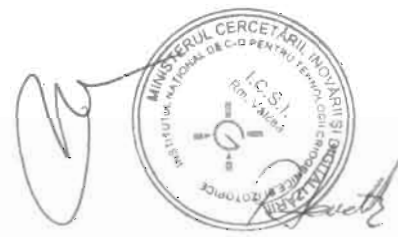


Figura 4. Distribuția mărimii porilor obținută prin metoda BJH pentru grafena funcționalizată cu azulena

A. G. ...

E. Caradee



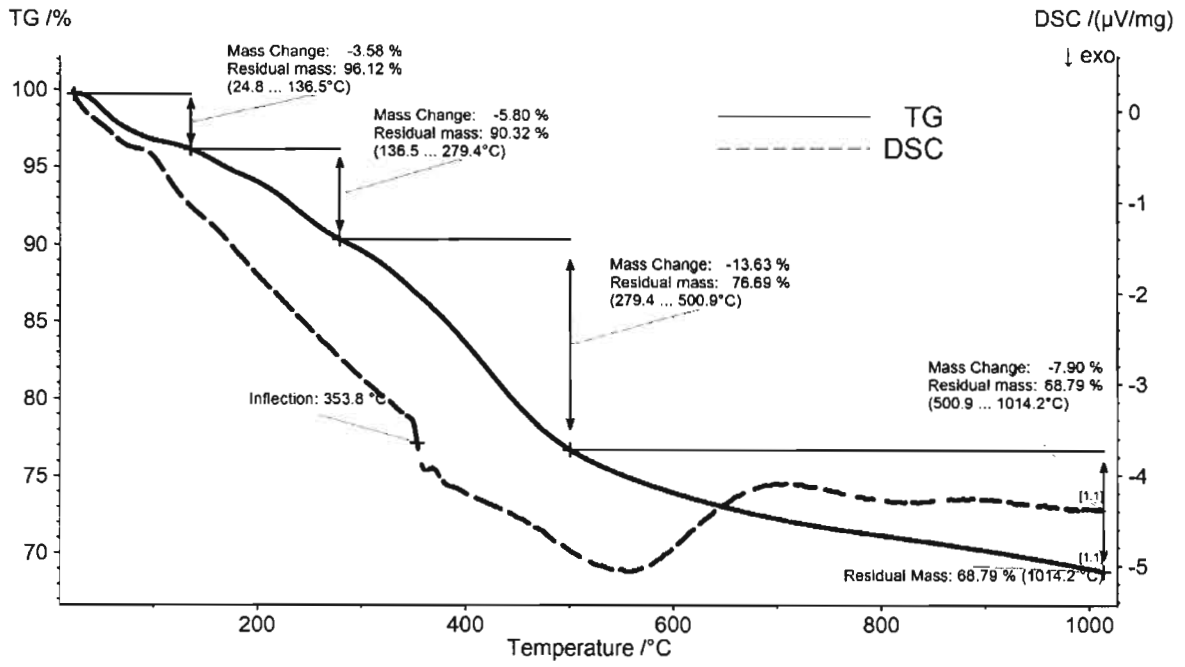


Figura 5. Analiza termogravimetrica privind cuantificarea variatiilor de masa in functie de temperatura pentru grafena functionalizată cu azulena

Handwritten signature

Handwritten signature

Handwritten signature

