



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00691**

(22) Data de depozit: **02/11/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2022 BOPI nr. **5/2022**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR,
STR. ATOMIȘTILOR NR. 405A,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **UDRESCU ADELINA, SAT BAI A DE FIER,
NR.215, COMUNA BAI A DE FIER, GJ, RO;**
• **DAESCU MONICA, NR.249, HORĂȘTI, GJ,
RO;**
• **BAIBARAC MIHAELA,
ALEEA BARAJUL DUNĂRII, NR.1, BL.M35,
SC.5, ET.10, AP.217, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCES PENTRU OBTINEREA COMPOZITELOR BAZATE
OE OXID DE FIER ȘI NANOTUBURI DE CARBON CU DOI
PEREȚI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă mecano - chimică de preparare a materialelor compozite bazate pe nanoparticule de oxid de fier și nanotuburi de carbon cu doi pereți, care pot fi utilizate pentru aplicații în domeniul fluidelor magnetice și a senzorilor. Metoda conform invenției are două etape:

a) prepararea unui amestec din cei doi constituenți, Fe_2O_3 și nanotuburi de carbon cu doi pereți DWNT, având concentrația procentuală de DWNT

egală cu 27%, urmată de omogenizarea amestecului timp de 5 minute și

b) amestecul de Fe_2O_3 și DWNT este supus unei presiuni nehidrostatice egală cu 0,58 GPa timp de 5 minute, succedată de o rețineră timp de 5 minute.

Revendicări: 1

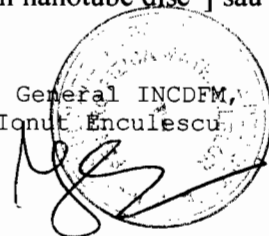
Figuri: 1



**PROCES PENTRU OBTINEREA COMPOZITELOR BAZATE PE
OXID DE FIER ȘI NANOTUBURI DE CARBON CU DOI PEREȚI
DESCRIERE**

Invenția se referă la procesul de preparare a compozitelor bazate pe nanoparticule de oxid de fier și nanotuburi de carbon, prin metoda mecano-chimică, pentru aplicații în domeniul fluidelor magnetice și al senzorilor. Conform invenției, procesul de obținere a acestor compozite implică o dispersare în fază solidă nanotuburilor de carbon în masa nanoparticulelor de Fe_2O_3 , succedată de o interacție mecano-chimică la presiunea de 0.58 GPa, timp de 5 minute.

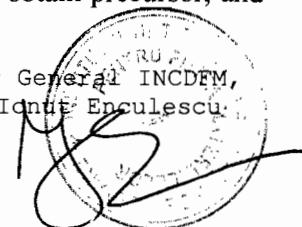
Brevetele de invenție raportate până în prezent au fost focalizate pe compozite de tipul oxid de fier de tip hematit [US10272391B-„Formation of sintered iron oxide impregnated carbon nanotube membrane for treating wastewater, involves dispersing iron oxide nanoparticles onto surface of carbon nanotubes, and pressing nanoparticles with die to form carbon nanotube disc”, US10369526B-„Carbon nanotube membrane comprises matrix, which comprises multiples of carbon nanotubes, which is oriented along two-dimensional singular axis and is impregnated with iron oxide nanoparticles and carbon nanotube membrane is binder-free”], maghemite [WO2008074087A-„Method of coating nanoparticles of pharmaceutical composition such as amino acids, nucleotides, proteins and peptides, involves shearing nanoparticles, coating precursor and reagent(s) and reacting coating precursor and reagent(s)”, CN105428623A-„Preparation of iron oxide-loaded carbon nanotubes-reinforced graphene composite as lithium ion battery cathode material, involves soaking coated copper foil in ferric chloride-sodium acetate-polyethylene glycol solution and reacting”] sau magnetit [US2019260013A-„Synthesizing electrode material for lithium-ion batteries by linking iron(II,III) oxide nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes using pi-pi interaction synthesis to yield composite heterostructure electrode material”], și nanotuburile de carbon cu un singur perete (SWNTs) [WO2008074087A-„Method of coating nanoparticles of pharmaceutical composition such as amino acids, nucleotides, proteins and peptides, involves shearing nanoparticles, coating precursor and reagent(s) and reacting coating precursor and reagent(s)”, US2017312697-„Formation of sintered iron oxide impregnated carbon nanotube membrane for treating wastewater, involves dispersing iron oxide nanoparticles onto surface of carbon nanotubes, and pressing nanoparticles with die to form carbon nanotube disc”] sau



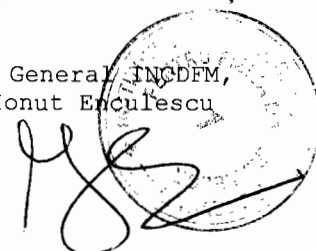
cu mai mulți pereți (MWNTs) [US10272391B-Formation of sintered iron oxide impregnated carbon nanotube membrane for treating wastewater, involves dispersing iron oxide nanoparticles onto surface of carbon nanotubes, and pressing nanoparticles with die to form carbon nanotube disc”; US10369526B-„Carbon nanotube membrane comprises matrix, which comprises multiples of carbon nanotubes, which is oriented along two-dimensional singular axis and is impregnated with iron oxide nanoparticles and carbon nanotube membrane is binder-free”; US2019260013A-Synthesizing electrode material for lithium-ion batteries by linking iron(II,III) oxide nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes using pi-pi interaction synthesis to yield composite heterostructure electrode material”; WO2013048095-„Manufacturing carbon nanotube-metal oxide composite, comprises dispersing carbon nanotubes in a reductive solvent, adding co-reducing agent and metal precursor into obtained dispersion liquid and performing heat treatment on the mixture”; US2017312697-„Formation of sintered iron oxide impregnated carbon nanotube membrane for treating wastewater, involves dispersing iron oxide nanoparticles onto surface of carbon nanotubes, and pressing nanoparticles with die to form carbon nanotube disc”; US2015371776-„Iron oxide-multiwall carbon nanotube hybrid nanocomposite (MWCNT) in liquid state useful in MRI applications, comprises water based ferrofluid in fixed volume concentration and MWCNT in their specified ratio”; WO2016144626A-„Manufacture of structural component for automotive vehicle, involves applying infrared-absorbent coating to substrate surface formed of metal material e.g. ferrous-based material, and heating coated substrate with infrared heat source”; CN104183345A-„Carbon nano-tube coating coupling agent super-paramagnetic composite material, has carbon nano-tube layer surface coated with super-paramagnetic ferro-ferric oxide nano-granule”; CN109119625A-„Preparing anode material of ferroferric oxide-carbon nanotube lithium battery comprises e.g. dispersing carbon nanotubes in nitric acid and acid-treated carbon nanotubes in water, adding ferric chloride hexahydrate and urea and heating”; KR2014085869A-„Composite membrane useful as optical catalyst for e.g. treating water, comprises titanium dioxide nanofiber and/or mixture of titanium dioxide coated polyvinylidene fluoride fiber and functionalized graphene oxide and carbon nanotube”]. Metodele de sinteză ale compozitelor de tip oxid de fier/nanotuburi de carbon, cel mai des folosite, au fost: i) metoda sol-gel [KR2014085869A-„Composite membrane useful as optical catalyst for e.g. treating water, comprises titanium dioxide nanofiber and/or mixture of titanium dioxide coated polyvinylidene fluoride fiber and functionalized graphene oxide and carbon nanotube”], ii) metoda precipitării [CN102649044A-„Non-oxidizing magnetic multiwalled carbon nanotube,



useful for eliminating contaminant in wastewater, comprises non-oxidizing multi-walled carbon nanotube bodies as matrixes, which are loaded with magnetic iron oxide particles”, CN107879379A-„Preparation of carbon-coated ferric oxide nanotubes useful as e.g. electromagnetic wave absorbing material, involves mixing soluble iron salt, sulfate, ammonium dihydrogen phosphate, and sucrose, and reacting by supercritical method”, iii) metoda hidrotermală [CN103531789A-„Iron oxide-carbon nano-tube ternary composite material preparation method, involves mixing iron salt with deionized water, and drying precursor material in atmospheric air to obtain iron oxide-carbon nano-tube ternary composite material”, CN109775762A-„Preparing iron oxide nanomaterial used as cathode material in lithium battery comprises preparing reaction precursor solution, pouring into high pressure reaction vessel, performing hydrothermal reaction, and heating”, iv) metoda solvotermală [CN110492080A-„Carbon/iron(III) oxide/multi-walled carbon nanotube composite material as cathode material of lithium-ion battery, comprises carbon composite iron oxide nanoparticles, which are uniformly distributed on multi-walled carbon nanotube”, CN105428623A-„Preparation of iron oxide-loaded carbon nanotubes-reinforced graphene composite as lithium ion battery cathode material, involves soaking coated copper foil in ferric chloride-sodium acetate-polyethylene glycol solution and reacting”, v) metoda de depunere termică în vid [CN108183213A-„Preparation of lithium ion battery ferric oxide/carbon/carbon nanotube negative electrode material by preparing activated carbon nanotube, dissolving in deionized water, pouring into nitrate nonahydrate and glucose mixture, and dispersing”] și vi) metoda de depunere din vapori chimici [CN104505498A-„Method for preparing iron oxide/carbon nanotube anode material for lithium-ion battery, involves mixing liquid carbon, catalyst and accelerator, putting precursor solution in reactor, and heat treating obtained composite film”]. În aceste metode au fost utilizate SWNTs și MWNT în stare nefuncționalizată și respectiv funcționalizată. În acest context, metodele de sinteză ale compozitelor care conțin Fe_2O_3 și nanotuburi de carbon nefuncționalizate au implicat: a) dispersarea nanotuburilor de carbon în apă distilată și/sau alcool, ori dimetil formamidă [US10369526B-„Carbon nanotube membrane comprises matrix, which comprises multiples of carbon nanotubes, which is oriented along two-dimensional singular axis and is impregnated with iron oxide nanoparticles and carbon nanotube membrane is binder-free”, CN1778470A-„Production of iron oxide nanometer thin-membrane carried on carbon nanometer tubes”, CN102179229-„Preparing magnetic carbon nanotube absorbing agent by dispersing carbon nanotube in water, adding ferrous salt and hydrogen peroxide, reflowing, reacting, filtering and drying mixture to obtain precursor, and

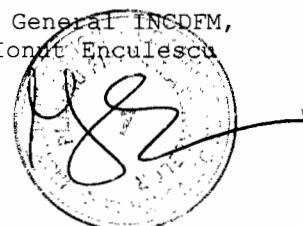


processing precursor”, WO2018039204-., Removing oil from water by contacting mixture of oil and water with modified carbon nanotubes, adsorbing oil from mixture of oil and water onto modified carbon nanotubes, and isolating modified carbon nanotubes from purified water”] la care a fost adăugată o soluție care conține o sare de fier de tip azotat de fier, sulfat de fier sau clorură de fier, amestecul de reacție fiind supus unui tratament termic la temperaturi mai mari de 100 °C. Produsul final a fost spălat cu apă distilată și/sau alcool și uscat în vid sau la presiune atmosferică conducând la compozite de tip Fe₂O₃/nanotuburi de carbon; b) amestecarea unei suspensii de nanotuburi de carbon dispersate în apă și alcool și cu soluția de clorură de fier la care se adaugă prin picurare o soluție bazică de tip hidroxid de sodiu, hidroxid de potasiu sau soluție de amoniac pentru a obține un pH final al amestecului de reacție între 9-14. Precipitatul rezultat a fost filtrat, uscat și supus tratamentului termic între 100-600 °C la presiune atmosferică [CN1778470A-., Production of iron oxide nanometer thin-membrane carried on carbon nanometer tubes”]; c) conform metodei Fenton, nanotuburile de carbon au fost dispersate în apă distilată rezultând o suspensie la care s-a adăugat sarea de fier de tip sulfură de fier, clorură de fier sau azotat de fier. Soluția a fost omogenizată prin agitare magnetică, operație care a fost însoțită de adăugarea prin picurare a apei oxigenate. Precipitatul rezultat a fost filtrat, spălat cu apă distilată și uscat la vid. Pudra rezultată a fost supusă unui tratament termic 450°C în atmosferă de gaz inert (azot sau argon). În contextul metodelor de sinteză ale compozitelor bazate pe Fe₂O₃ și nanotuburilor de carbon (NC) funcționalizate cu grupări carboxilice, o primă etapă vizează sinteza NC funcționalizate cu grupări carboxilice prin tratarea NC cu un acid sau amestec de acizi de tip acid sulfuric, acid azotic, succedată de o interacție cu un solvent organic de tip etanol sau acetonă și uscare în vid la 50-100 °C. Cea de a doua etapă implică adăugarea NC funcționalizate cu grupări carboxilice la soluția unei sări de fier de tip sulfat de fier, azotat de fier, sau clorură de fier, și a unei soluții apoase sau semiapoase de surfactant de tip polivinilpirolidonă sau polioxietilenetenă (apă distilată și/sau dimetilformamidă) în prezența unui ligand organic de tip acid ftalic sau acid trimesic. Precipitatul rezultat corespunde compozitului Fe₂O₃/NC funcționalizate cu grupări carboxilice care a fost filtrat, spălat și supus unui tratament termic la temperaturi între 25 °C până la 150 °C la presiune atmosferică [CN109671916A-.,Preparation of mesoporous iron oxide composite carbon nanotubes by activating carbon nanotubes, self-assembling iron salt and organic ligand on surface of nanotube, and removing carbon, hydrogen, and nitrogen”]. Un protocol similar cu cel prezentat anterior cu deosebirea că după amestecarea soluțiilor care conțin nanotuburi de carbon dispersate în acid azotic și clorură de fier sau azotatul de fier, amestecul de reacție



este menținut la temperatura de 120-140° C timp de 3-5 ore, după care are loc răcirea până la 10° sau 40°C cand este adăugată o soluție bazică de tipul hidroxidului de amoniu, hidroxid de sodiu sau hidroxid de potasiu pentru a obține o valoare a pH-ului egală cu 9 [CN100355940-„Method for preparing magnetic compound material of ferric oxide cladde carbon nanotube”]. Precipitatul rezultat a fost filtrat, uscat la temperatura de 50-80°C pentru 5-12 ore și apoi supus unui tratament termic la temperatura de 600-700°C în atmosferă de gaz inert (argon, azot sau neon) [CN100355940-„Method for preparing magnetic compound material of ferric oxide cladde carbon nanotube”]. Conform informațiilor prezentate mai sus, metodele de sinteză ale compozitelor bazate pe Fe₂O₃ și nanotuburi de carbon nefuncționalizate sau funcționalizate cu grupări carboxil prezintă ca principal dezavantaj costuri mari de producere ca o consecință a numărului mare de reactanți și etape (precipitare, filtrare, uscare, tratamente termice suplimentare, etc.) și însoțite în unele cazuri de obținerea unor produși secundari. Metoda mecano-chimică propusă a fi folosită pentru obținerea compozitelor bazate pe Fe₂O₃ și nanotuburi de carbon cu doi pereți (DWNTs) înlătură acest dezavantaj.

Principalele aplicații ale compozitelor de tip oxid de fier și nanotuburi de carbon au fost raportate în domeniul: supercapacitorilor [CN105957724A-„, Asymmetric ultra-capacitor, has electrolyte arranged between positive and negative electrodes, and vertical carbon nanotube whose cathode is loaded with metal oxide material, where metal oxide material is selected as iron oxide”], bateriilor reîncărcabile cu Li [CN105140508A-„, Method for preparing iron oxide nano powder/multi-walled carbon nanotube lithium ion battery cathode material, involves obtaining iron oxide nano powder/multi-walled carbon nanotube cell cathode material”] sau Na [US2015171419A1-„, Discharged cathode for use in non-aqueous sodium electrochemical cell of battery, has hollow spherical iron oxide nanoparticles layer comprising shell, and sodium ions intercalated within some of cation vacancies of nanoparticle”], membranelor pentru filtrarea apei [CN102432085A-„, Removal of mercury ion in water comprises placing palladium nanoparticles loaded/iron oxide magnetic modified carbon nanotube composite material adsorbent in water”], material absorbant pentru eliminarea uleiului din ape contaminate [WO2018039204A-„, Removing oil from water by contacting mixture of oil and water with modified carbon nanotubes, adsorbing oil from mixture of oil and water onto modified carbon nanotubes, and isolating modified carbon nanotubes from purified water”], fotodegradarea coloranților din apă [TW201803804A-„, Preparing carbon nanotube hybrid material used as energy storage device, involves depositing catalyst solution onto carbon-based material and growing carbon nanotubes on carbon-based material, where catalyst solution is



metal component”], transportul de medicamente în cazul tumorilor și al terapiei magneto-termice [WO2008074087A-., Method of coating nanoparticles of pharmaceutical composition such as amino acids, nucleotides, proteins and peptides, involves shearing nanoparticles, coating precursor and reagent(s) and reacting coating precursor and reagent(s)”, CN107879379-., Preparation of carbon-coated ferric oxide nanotubes useful as e.g. electromagnetic wave absorbing material, involves mixing soluble iron salt, sulfate, ammonium dihydrogen phosphate, and sucrose, and reacting by supercritical method”], eliminarea compușilor fenolici [CN103691439A-., Catalyst used for oxidizing aromatic alcohol, is made up of porous carbon and ferric oxide nano-particle, is rich source of oxygen and also yields aromatic alcohol with high conversion rate”] și a metalelor grele din apă [CN103007887A-., Adsorbent used adsorbing heavy metal ion from waste water comprises carbon nano-tube loaded with multi-stage nanometer ferroferric oxide adsorbent having specific grain diameter”], bobine de aprindere [US2018269660A1-., Wire for ignition coil assembly, has coating that is applied to wire core, which includes carbon based material, magnetic nanoparticles, iron, nickel, and cobalt”], îmbunătățirea rezistenței la temperatură a cauciucului siliconic [CN108467589A-., Carbon nanotube-modified silicone rubber material includes silicone rubber, polyaspartate, ethylene-acrylate rubber, silica aerogel, carbon nanotube, iron oxalate, montmorillonite, halloysite, 1polyvinyl alcohol fiber, and glass fiber”], detecția de pesticide în alimente [CN107803181A-., Preparing magnetic carbon tetra oxide nanoparticle modified carbon nanotube composite material useful for detecting residual organophosphorus pesticides in foods, comprises e. g. mixing divalent iron salt and the trivalent iron salt”], etc.

În comparație cu acest progres, în prezentul brevet de invenție este raportat procesul de obținere al compozitelor bazate pe nanoparticule de oxid de fier (Fe_2O_3) de tip maghemit, cu dimensiunea mai mică de 50 nm, și a DWNTs.

În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției. Procesul de obținere a compozitului $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{DWNTs}$ implică următoarele două etape: i) prepararea unui amestec din cei doi constituenți, având concentrația procentuală de DWNTs egală cu 27%; amestecul este omogenizat prin mojarare timp de 5 minute; și ii) amestecul rezultat este supus unei presiuni nehidrostatice egală cu 0.58 GPa timp de 5 minute, succedată de o remojarare timp de 5 minute. Proprietățile structurale atât ale reactanților, adică ale DWNTs și nanoparticulelor de Fe_2O_3 cu dimensiunea <50 nm, compuși achiziționați de la firma Sigma-Aldrich, cât și ale materialului

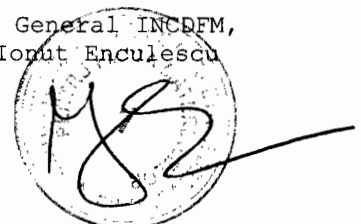


compozit sunt prezentate în Figura 1 prin difracție de raze X (XRD). Figura 1a prezintă difractograma XRD a DWNTs, care este caracterizată prin două maxime la unghiul 2θ egal cu 25° și 44° corespunzând planelor cristaline (002) și (101). Figura 1b prezintă difractograma XRD a nanoparticulelor de Fe_2O_3 care prezintă maxime la unghiuri 2θ egale cu 14.9° , 18.3° , 23.8° , 26° , 30.2° , 35.6° , 37.2° , 43.3° , 53.7° , 35.4° , 62.9° , 71.3° , 74.4° și 90.2° atribuite planelor cristaline (110), (111), (210), (211), (220), (311), (322), (400), (422), (511), (440), (620), (633) și (731), conform PDF 00-039-1346. Figura 1c prezintă difractograma XRD a compozitului $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{DWNTs}$, având concentrația de DWNTs egală cu 27%, care este caracterizată prin maxime corespunzătoare unghiurilor 2θ egale cu 30.2° , 35.6° , 43.2° , 50° , 53.7° , 57.2° , 62.8° , 66.7° și 90.5° atribuite planelor cristaline (220), (311), (400), (422), (511), (440) și (731) provenind de la nanoparticulele de Fe_2O_3 . În Figura 1c se observă suplimentar cele două benzi largi aferente planelor cristaline (002) și (101) ale DWNTs conform cu fișa caracteristică NC, PDF 00-058-1638.

Procesul de obținere a compozitului bazat pe oxid de fier și nanotuburi de carbon, prin metoda mecano-chimică, are ca avantaje: i) un control riguros al concentrației nanotuburilor de carbon în masa compozitului; și ii) costuri mici ca o consecință a faptului că nu sunt necesari reactanți suplimentari sau alte operații precum filtrare, spălare, uscare, etc. ca în cazul metodelor raportate până în prezent [CN108675281A-, Preparation of carbon nanotube-based composite material, involves adding iron salt solution to magnesium oxide solution, ultrasonically processing, heating, evaporating, dissolving, reacting and preparing carbon nanotube-based framework”, CN103007887A-, Adsorbent used adsorbing heavy metal ion from waste water comprises carbon nano-tube loaded with multi-stage nanometer ferrous oxide adsorbent having specific grain diameter”, CN100344708-C-, Method for preparing carbon nanotube magnetic compositematerial modified by iron oxide red”, CN100355501C-, Production of iron oxide nanometer thin-membrane carried on carbon nanometer tubes”, CN102179229A-, Preparing magnetic carbon nanotube absorbing agent by dispersing carbon nanotube in water, adding ferrous salt and hydrogen peroxide, reflowing, reacting, filtering and drying mixture to obtain precursor, and processing precursor, CN109775762A-, Preparing iron oxide nanomaterial used as cathode material in lithium battery comprises preparing reaction precursor solution, pouring into high pressure reaction vessel, performing hydrothermal reaction, and heating”, CN107910191-, Method for preparing iron oxide/carbon nanotube composite electrode material, involves ultrasonically dispersing carbon nanotubes in aqueous



solution of ferrous sulfate, adding hydrogen peroxide, and refluxing and annealing precursor”, CN105036115A-„Uniform and stable nano granule iron containing carbon nanotube for, e.g. electromagnetic shielding material, has wall having nano granule iron dispersed by dispersing machine or ultrasonic dispersing process”].

A circular stamp with a textured border is overlaid with a handwritten signature in black ink. The signature is stylized and appears to be 'I. Enculescu'.

**PROCES PENTRU OBTINEREA COMPOZITELOR BAZATE PE
OXID DE FIER SI NANOTUBURI DE CARBON CU DOI PERETI**

RE V E N D I C A R I

1. Utilizarea metodei mecano-chimica implica in procesul pentru obtinerea compozitelor bazate pe oxid de fier si nanotuburi de carbon cu doi pereti implica doua etape: i) prepararea unui amestec din cele doi constituent, Fe_2O_3 si DWNT, avand concentratia procentuala de DWNT egala cu 27%, care este omogenizat prin mojarare timp de 5 minute; si ii) amestecul de Fe_2O_3 si DWNT este supus unei presiuni nehidrostatice egala cu 0.58 GPa timp de 5 minute, succedata de o remojarare timp de 5 minute. Procesul de obtinere a compozitelor bazate pe Fe_2O_3 si DWNT, prin metoda mecano-chimica, implica un control riguros a concentratiei nanotuburilor de carbon in masa compozitului, costuri mici de productie si o usoara adaptare pentru alte materiale compozite bazate pe nanoparticule de carbon de tip SWNT, MWNT, fulerena, oxid de grafena si oxid de grafean redus (in stare nefunctionalizata cat si functionalizate cu diferite grupari functionale) si oxizi de fier de tip Fe_2O_3 si Fe_3O_4 .



PROCES PENTRU OBTINEREA COMPOZITELOR BAZATE PE
OXID DE FIER ȘI NANOTUBURI DE CARBON CU DOI PEREȚI

FIGURI

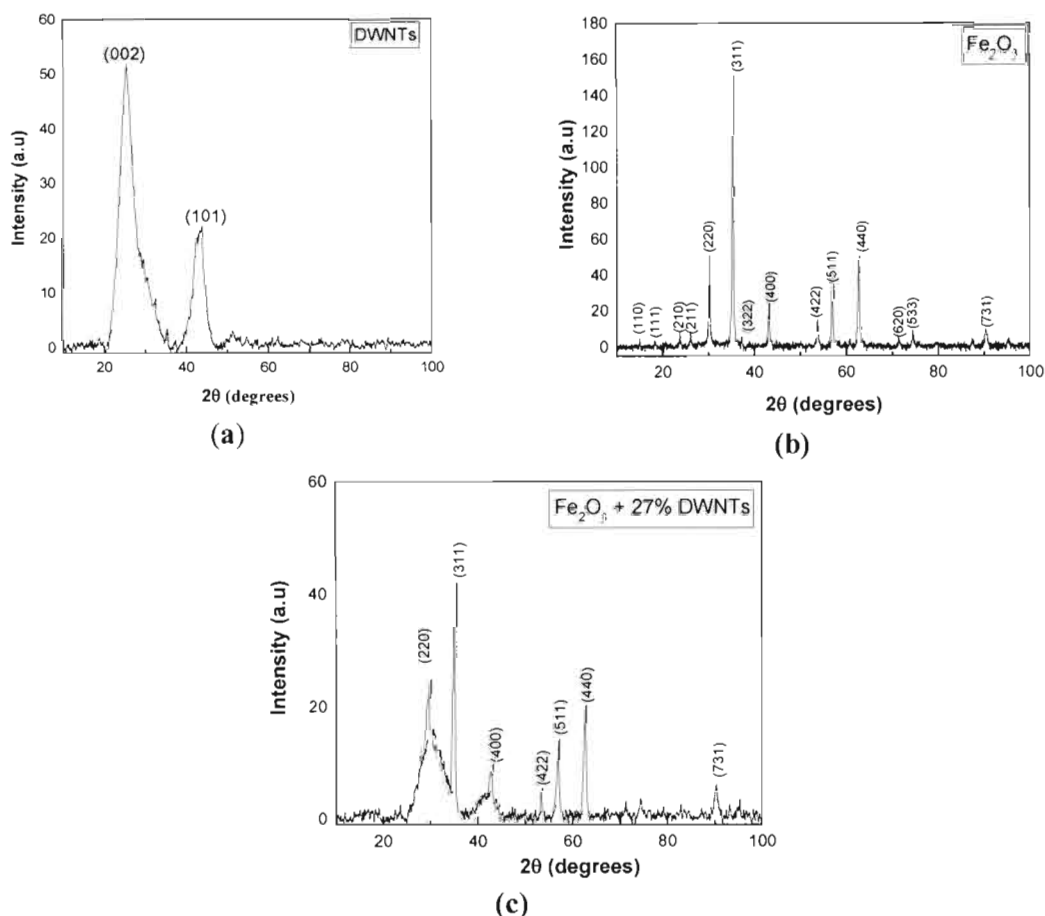


Figura 1. Difractogramele XRD ale: a) DWNTs, b) Fe₂O₃ și c) compozitului Fe₂O₃/DWNTs, având concentrația de DWNTs egală cu 27%