



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00695**

(22) Data de depozit: **31/10/2022**

(41) Data publicării cererii:
28/02/2023 BOPI nr. **2/2023**

(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:
• **MARIN ELENA, STR.GORUNULUI, NR.15,
COMUNA BUDESTI, VL, RO;**
• **MARINOIU TEODORA ADRIANA,
STR.TUDOR VLADIMIRESCU NR.93, BL.K,
SC.A, ET.2, AP.5, BĂILE GOVORA, VL, RO;**
• **BORTA ELENA SIMONA, NR.63,
SAT BULETA, COMUNA MIHAESTI, VL, RO;**
• **CARCADEA ELENA, CALEA LUI TRAIAN
NR.60, BL.S31, SC.A, ET.4, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(54) **NANOFIBRE DE CARBON DECORATE CU PARTICULE DE
NICHEL OBȚINUTE PRIN ELECTROFILARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale carbonice poroase decorate cu nanoparticule de nichel obținute prin electrofilare și la un procedeu de obținere a acestora. Materialele carbonice conform invenției sunt formate din fibre de carbon provenite din precursor PAN în proporție masică de 90...97% și Ni în proporție masică de 0,7...3,5%, produsul final având suprafața specifică BET cuprinsă între 3...46 m²g⁻¹ și un volum total de pori cuprins între 0,005...0,08 cm³g⁻¹. Procedeu conform invenției constă în obținerea unei soluții formate dintr-un precursor polimeric de C, respectiv poliacrilonitril, și o

sare de Ni care poate fi azotat de Ni, acetat de Ni sau acetilacetonat de Ni, după care, peste soluția obținută prin dizolvarea ultrasonică a PAN în solvent DMF la 70°C se introduce sarea de Ni continuându-se agitarea ultrasonică încă 4 h și 30 min., soluția finală fiind electrofilată în câmp de tensiune înaltă, apoi carbonizată într-o singură etapă într-un cuptor tubular la o temperatură cuprinsă între 700...1400°C în mediu inert.

Revendicări: 2
Figuri: 4



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 00695
Data depozit	31-10-2022

20

Documentație tehnică

Nanofibre de carbon decorate cu particule de nichel obținute prin electrofilare

Descrierea invenției

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

Pe de o parte, *fibrelor de carbon* sunt materiale cu conținut foarte ridicat de carbon (peste 90%). La nivel atomic, o fibră este compusă din foi de carbon poliromatic aranjate într-o structură care poate fi foarte apropiată de cea a grafitului, dar care este mai dezordonată decât grafitul (carbon turbostatic în care aranjamentul straturilor de carbon include defecte). Gradul de grafitizare a fibrelor depinde de materialul precursor utilizat, dar și de procedeul de preparat folosit.

Se cunoaște faptul că, pentru producerea de straturi poroase pentru diverse procese fizice, cum ar fi difuzia gazelor sau filtrarea diferitelor tipuri de contaminanți, dar și pentru diverse procese electrochimice, care implică fabricarea de electrozi, se utilizează materiale carbonice sub diverse forme: macro/nanofibre, țesătură sau hârtie carbonică. Cu scopul de a produce aceste materiale carbonice au fost dezvoltate diferite procedee de obținere materiale poroase, în special pentru fabricarea de electrozi.

Aranjamentul straturilor de carbon dictează microstructura fibrelor de carbon, și depinde în mare măsură de precursorul carbonului, dar și de procesul de sinteză. Deoarece fibrele de carbon sunt compuse din domenii grafite, ele beneficiază de proprietățile electrice ale grafitului. Grafitul este un material anizotrop, care are o conductivitate electrică foarte bună în direcția planurilor grafenice. Deoarece domeniile grafite sunt orientate în direcția longitudinală în fibre, acestea din urmă prezintă, de asemenea, bune proprietăți termice și electrice de-a lungul direcției firului. Prin urmare, rezistivitatea electrică a unei fibre scade când caracterul său grafitic crește.

Pe de altă parte, un procedeu recent pentru producere fibre este electrofilarea (electrospinning) cu ajutorul unui câmp de înaltă tensiune, care permite obținerea de fibre polimerice neșesute, iar ulterior, prin carbonizarea acestora se pot produce

[Signature]



materiale carbonice. În ultimii ani, procesul a fost îmbunătățit, astfel încât, în prezent procesul este foarte simplu și constă în producerea de fibre polimerice din diverse 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 colector. Datorită câmpului electric intens dintre cei doi electrozi (vârful seringii și colector), precum și a geometriei specifice a picurilor vâscoase de polimer lichid, la o valoare specifică a câmpului electric se vor depune pe colector filamente subțiri de polimer. Depunerea fibrelor polimerice descrie o traiectorie neregulată, ceea ce conferă un aspect de material neșesut. Parametrii și condițiile de operare (tipul solventului, concentrația și vâscozitatea soluției de precursor, tipul și masa moleculară a polimerului, 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. 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.

Datorită faptului ca nanofibrele de carbon oferă o bună conductivitate electrică, termică, suprafață specifică și porozitate mare, stabilitate chimică și rezistență mecanică, s-a investigat producerea de nanofibre de carbon cu diametre de micrometri/nanometri decorate cu metale, folosind aceasta tehnica descrisa mai sus, procedeul folosind o soluție de polimer pentru electrofilare.

Există un interes științific semnificativ pentru confecționarea de electrozi metalici utilizând materiale carbonice poroase produse prin electrofilare. Au fost dezvoltate metode de depunere a unui strat metalic prin procedee relativ simple, pe un strat de fibre carbonice produse prin electrofilare [1-4].

H. Nakanishi, H. Arikawa, K. Uchisai, *Method for producing carbon nanofiber supporting metal fine particle, US8404174B2* descrie o metodă pentru producerea nanofibre de carbon, pe care se suportă particule fine de diverse metale tranziționale distribuite uniform. Conform modului de lucru descris în acest brevet, s-a amestecat



timp de 48 de ore poliacrilonitril (PAN), acetilacetonat de fier (III), acetilacetonat de nichel (II), acetilacetonat de cobalt (III) și N,N-dimetilformamidă. Soluția obținută a fost filată printr-o duză cu diametrul interior de 50 μm ; distanță între duză și colector a fost de 30 cm, puterea unui câmp electric a fost de 2 kV/cm, iar viteza de alimentare a fost de 0.1 ml/m. Ulterior, nanofibrele obținute au fost mai întâi uscate în aer la 60°C timp de 2 ore și încălzite sub atmosferă de azot în intervalul de temperatură 180°C până la 300°C timp, de 16 ore. Au fost astfel obținute nanofibre polimerice, care conțin particule fine de metale tranziționale, între care și nichel.

Nanofibrele au fost calcinate în intervalul de temperatură de 1100°C până la 2000°C timp de 2 ore și s-au obținut o nanofibre de carbon decorate cu particule fine de metale. S-a confirmat faptul că nanofibrele de carbon conțin particule metalice și sunt lipsite de prezența elementului azot, deci polimerul inițial a fost complet carbonizat.

Conform acestui brevet, studiul experimental descris nu prezintă concentrația de nichel obținută în urma aplicării metodei descrise în brevet; în plus, nu sunt precizate detalii ale proprietăților texturale pentru nanofibrele obținute (suprafață specifică, volumul porilor, raza porilor) ori ale compoziției elementare.

Y. Ji, X. Zhang, Y. Zhu, B. Li, Y. Wang, J. Zhang, Y. Feng, *Nickel nanofibers synthesized by the electrospinning method*, Materials Research Bulletin 48 (2013) descrie prepararea de nanofibre de nichel prin electrofilarea dintr-o soluție de alcool polivinilic (PVA) și azotat de nichel, ca soluție de precursor, urmată de calcinarea la temperaturi ridicate. Rezultatele indică faptul că: PVA și azotatul de nichel au fost aproape complet descompuse la 460 °C și produsele cu nanofibre de nichel pur au structură cubică centrată pe față (fcc). În plus, nanofibrele de nichel preparate posedă o structură continuă cu suprafață aspră și grad ridicat de cristalizare. Diametrul mediu al nanofibrelor de nichel a fost de aproximativ 135 nm. Conform modului de lucru descris în această lucrare, s-a realizat o soluție de alcool polivinilic (20 g PVA în 80 ml apă distilată, 1 oră, 80°C); după ce PVA a fost dizolvat complet, soluția a fost răcită la temperatura camerei și apoi s-a amestecat cu soluția saturată de azotat de nichel (cu un raport volumic de 3:7) prin agitare timp de 1 oră. Soluția obținută a fost încărcată într-o



seringă de plastic prevăzută cu un ac din oțel inoxidabil (diametrul interior de 0.42 mm). În acest experiment, s-a aplicat acului o tensiune de 15 kV, iar distanța dintre ac și colector a fost de aproximativ 15 cm. Nanofibrele compozite de PVA/Ni(NO₃)₂·6H₂O obținute după electrofilare au fost calcinate în cuptor tubular în aer la 500 °C timp de 3 ore cu o viteză de creștere de 1°C/min. Acest studiu a urmărit degradarea PVA și de a transforma azotatul de nichel în oxid de nichel. În cele din urmă, nanofibrele de NiO au fost reîncălzite la 300 °C într-o atmosferă de hidrogen (debitul de gaz este de 75 ml/min) pentru a reduce NiO la Ni. După răcire la temperatura camerei, s-au obținut nanofibre de nichel pur.

D. Aussawasathien, E. Sancaktar, Nickel Nanofibers Manufactured via Sol-Gel and Electrospinning Processes for Electrically Conductive Adhesive Applications, ChemEngineering 2020, 4(2), 26 descrie fibre electrofilate obținute din poli(vinil pirolidonă) PVP și acetat de nichel Ni(CH₃COO)₂·4H₂O utilizând tehnica de prelucrare sol-gel și electrofilare. Nanofibrele de oxid de nichel (NiO) au fost obținute ulterior prin calcinarea la temperatură înaltă a fibrelor precursorare, adică a nanofibrelor compozite de acetat de PVP/Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, la 700 °C timp de 10 ore. În urma reducerii nanofibrelor de NiO la 400 °C folosind hidrogen în atmosferă inertă, au fost produse ulterior nanofibrele metalice de nichel. În plus, nanofibrele Ni au fost acoperite chimic cu nanoparticule de argint (Ag) pentru a le îmbunătăți proprietățile electrice și pentru a preveni oxidarea suprafeței.

Conform acestui studiu, o soluție formată din PVP (2.2 g, M.W. = 120.000) într-un amestec de apă distilată și etanol (1:1) au fost picurate încet în soluția apoasă de acetat de Ni (1 g Ni(CH₃COO)₂·4H₂O și 3 g H₂O, M.W. = 176.80) la 60 °C sub agitare mecanică timp de 5 ore. S-a obținut o soluție de gel vâscos de culoare verde limpede de compozit PVP/ Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, care apoi a fost introdus în seringă. Soluția a fost menținută sub agitare și încălzită pentru a preveni precipitarea complexului metalic. O tensiune de 30 kV a fost aplicată soluției printr-un fir de cupru cu distanța dintre vârful seringii (cu diametrul de 1.25 mm), iar colectorul s-a ținut la aproximativ 30 cm. Fibrele au fost colectate pe folie de aluminiu, care servește drept contra electrod. Fibrele

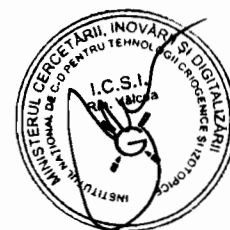
[Handwritten signatures]



colectate au fost uscate peste noapte la 60 °C sub vid înainte de calcinare, apoi calcinate într-un cuptor de temperatură înaltă la 700 °C la o rată de 10 °C/min timp de 10 ore pentru a produce nanofibre de NiO. Reducerea nanofibrelor de NiO a fost efectuată într-un cuptor închis cu flux de gaz N₂ și H₂ la 400 °C timp de 1 oră. Metalul redus a fost răcit lent în cuptor în atmosferă de N₂ gazos pentru a preveni reoxidarea până când cuptorul se răcește la temperatura camerei. Dezavantajul acestui studiu este tensiunea mare aplicată (30 kV), timpul îndelungat pentru a se obține nanofibrele de carbon, precum și necesitatea încălzirii și agitării soluției din seringă (încălzirea și agitarea fiind necesare datorită viscozității mari a soluției, preparată sub formă de gel).

H. Wu, R. Zhang, X. Liu, D. Lin, W. Pan, *Electrospinning of Fe, Co, and Ni Nanofibers: Synthesis, Assembly, and Magnetic Properties*, Chem. Mater. 2007,19, 3506-3511 prezintă o metodă generală pentru fabricarea și asamblarea nanofibrelor de metale tranziționale feromagnetice. Utilizând tehnica de electrofilare, urmată de un tratament termic ulterior, au fost pregătite nanofibre uniforme de Fe, Co și Ni cu diametre de ~25 nm și lungimi mai mari de 100 μm. Folosind un colector de fibre special conceput, se assemblează în mod convenabil nanofibrele magnetice în rețele aliniate. Nanofibrele metalice magnetice electrofilate au proprietăți magnetice unice, cu mult îmbunătățite în raport cu materialele în vrac. Caracteristicile remarcabile ale acestei abordări pentru a obține nanostructură magnetică unidimensională sunt eficacitatea și ușurința de asamblare.

Conform acestui studiu, din punct de vedere experimental, pentru a sintetiza nanofibrele de Fe, Co și Ni, s-au pregătit mai întâi nanofibre de Fe₂O₃, CoO și NiO prin combinația de electrofilare și procesul sol-gel. Pentru a electrofila fibrele precursore, s-a pregătit o soluție apoasă care conține poli(acetat de vinil) (PVAC) și azotatii metalelor menționate. Într-o procedură tipică, 0.25 g de PVAC (M.W. = 8000) a fost amestecată cu 2.25 g de apă deionizată, apoi agitată magnetic timp de 1 oră pentru a asigura dizolvarea PVA. Peste această soluție au fost adăugate 0.25 g sare (sub formă de azotat) ale metalelor: Fe, Co și Ni și agitate timp de 10 ore. Soluția de precursor obținută fost introdusă într-o seringă cu ac din oțel inoxidabil. Acul a fost conectat la o sursă de



15

alimentare de înaltă tensiune și poziționat vertical pe o clemă, cu o folie de aluminiu plasată la 20 cm de vârful acului pentru a colecta nanofibrele. La aplicarea unei tensiuni înalte (20 kV), un jet de fluid (la un debit constant de 1.0 ml/oră) a fost evacuat de la vârful acului. Solventul s-a evaporat și pe colector s-au directionat fibre. Fibrele colectate au fost calcinate la 500 °C timp de 4 ore în aer, urmate de calcinare la 400 °C timp de 1 oră într-o atmosferă de hidrogen pentru a obține nanofibre de Fe, Co și Ni.

Aceasta constituie o nouă strategie pentru sinteza simplă a nanofibrelor de metale tranziționale feromagnetice. Nanofibrele uniforme de Fe, Co și Ni au fost preparate prin electrofilare și tratament termic ulterior (500°C pentru 4 ore în aer urmată de calcinare în atmosferă de hidrogen timp de 1 oră la 400 °C). Nanofibrele sintetizate au demonstrat proprietăți feromagnetice cu îmbunătățiri coercitive. Lucrarea de mai sus menționează că rețelele aliniate de nanofibre metalice, precum și nanofibre simple orientate, pot fi, de asemenea, preparate folosind un colector de fibre modificat. Prin ajustarea unui număr de parametri de fabricație, diametrul nanofibrelor poate fi mai mult variat într-un mod controlabil, iar proprietățile nanofibrelor pot fi controlate magnetic în continuare și reglate cu ajutorul acestor mijloace. Aceste nanofibre magnetice pot fi utilizate la fabricarea materialelor magnetice de înaltă densitate, senzori magnetici, magneți flexibili. Dezavantajul principal al acestui studiu este faptul că tratamentul termic aplicat (temperatura de carbonizare 500 C) nu asigură carbonizarea totală a amestecului PVAC-săruri metalice. Alte dezavantaje sunt timpul îndelungat pentru a se obține soluția de precursor (11 ore), precum și tensiunea mare (25 kV).

H. El-Maghrabi, A. Nada, M. Bekheet, S. Roualdes, W. Riedel, et al. *Coaxial nanofibers of nickel/gadolinium oxide/nickel oxide as highly effective electrocatalysts for hydrogen evolution reaction*, *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, 2021, 587, pp.457-466 descrie prepararea unor heterostructuri noi din nanofibre (NF) Ni/Gd₂O₃/NiO prin tehnica de electrofilare. Materialele preparate prezintă performanțe electrocatalitice ridicate pentru reacția de formare a hidrogenului (HER) cu activități cu potențial de debut la 89 mV, care este aproape apropiată de cea a platinei. Proprietățile

R. H. B. C. E. A. U. T.



chimice și electronice ale materialelor sintetizate au fost optimizate sub forma de heterostructuri coaxiale Ni/Gd₂O₃/NiO; NiO NF cu Gd³⁺ și s-a indicat ca s-au îmbunătățit substanțial conductivitatea electrică, dar și cinetica reacției HER.

Conform acestui studiu, din punct de vedere experimental, 0.5 g de acetat de nichel tetrahidrat și 0.0477 g de azotat de gadoliniu hexahidrat au fost dizolvate într-un amestec de solvenți de 2 mL DMF și 2 mL etanol cu agitare peste noapte (soluție precursor) pentru a obține raportul Ni:Gd = 2.009:0.106 moli. 0.5 g de polivinil pirolidona (PVP) dispersata în 4 mL etanol prin agitare peste noapte au fost apoi adăugate la soluția de precursor. Nanofibrele au fost obținute la un potențial de 25 kV cu o viteză polimer de 2 ml/h din soluția preparată. Nanofibrele au fost depuse pe o bobină rotativă acoperită cu o folie de aluminiu cu o viteză de rotație de 400 rpm distanța de 15 cm de la vârful seringii. Nanofibrele compozite au fost calcinate într-un cuptor la 600 °C, cu o viteză de încălzire de 1 °C/min, timp de 3 ore sub aer sau atmosferă de Ar. Totuși, tratamentul termic aplicat (temperatura de carbonizare 600 C) nu poate asigura carbonizarea totală a PVP. Dezavantajul acestui studiu este tensiunea mare aplicată (25 kV).

Se cunoaște faptul că, fibrele obținute din poliacrilonitril (PAN) reprezintă cea mai mare parte a armăturilor utilizate în compozite. Acest lucru se datorează faptului că pot avea proprietăți mecanice bune, în timp ce au un cost de fabricație moderat. PAN este un polimer având formula $[-CH_2-CH(CN)-]_n$. Etapele de formare poliacrilonitril sunt următoarele (i) obținerea monofilamentelor prin rotirea și întinderea polimerului, etapa care face posibilă deja obținerea unei orientări preferențiale a lanțurilor polimerice; (ii) tratament termic 300-700 °C, când are loc dehidrogenarea polimerului, ceea ce duce la o primă fază de ciclizare. (iii) carbonizarea în atmosferă inertă între 1000 ° C și 1500 ° C care ca rezultat eliminarea celei mai mari părți a elementelor H, N și O. Ciclizarea polimerului continuă și se obține o fibră cu structură dezordonată.

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în obținerea de materiale carbonice decorate cu nichel, cu rezistență mecanică, cu structură poroasă



rigidă și permeabilă, fiind destinate în special confecționării de electrozi pentru diverse dispozitive electrochimice, dar și proceselor catalitice specifice.

Materialele carbonice decorate cu Ni, 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 tip sare de nichel. S-au folosit pentru exemplificare azotat de Ni, acetat de Ni, acetilacetonat de Ni, iar produsele finale au fost analizate pentru aceleasi condiții de operare (variația de potențial, viteza de rotație a tamburului, debitul de soluție, distanța varfului de ac față de tamburul rotativ).

În procedeul de obținere a materialelor carbonice poroase decorate cu nanoparticule de nichel, conform acestei invenții, se utilizează ca materii prime un polimer accesibil - poliacrilonitril (PAN), un solvent ieftin – dimetilformamida (DMF) amestecate în baie de ultrasunete timp de 30 min, peste care se adaugă sarea de nichel (azotat de Ni, acetat de Ni, acetilacetonat de Ni) continuând agitarea ultrasonică înca 4 h și 30 min. Soluția obținută este transferată într-o seringă atașată dispozitivului de ultrafilare.

Prepararea acestei soluții de polimer amestecat cu o sare de nichel prezintă avantajul realizării *in-situ* a reacției ulterioare de reducere a sării de Ni în timpul pre-carbonizării, cu efect asupra stabilității fibrelor carbonice decorate precum și asupra proprietăților morfologice.

Conform acestei invenții, folosind tehnica de electrofilare, urmată de un tratament termic ulterior, au fost preparate nanofibre de carbon decorate cu Ni. S-a pregătit mai întâi o soluție care conține 2 gr de poliacrilonitril (PAN) și 26 ml de N, N-dimetilformamidă (DMF) ultrasonată la o temperatură de 70 °C timp de 2 ore. Se adaugă diferite cantități de azotat de nichel, acetat de nichel, acetilacetonat de nichel, cuprinse între 0.05 – 0.15 gr. Se continuă agitarea în baie ultrasonică timp de 2 h și 30 minute la 70 °C. Soluția obținută a fost încărcată într-o seringă de plastic de 30 ml, prevăzută cu ac din oțel inoxidabil. Nanofibrele au fost obținute la un potențial de 18 kV cu o viteză a polimerului de 0.13 ml/min din soluția preparată. Nanofibrele au fost



depose pe un tambur acoperit cu folie de aluminiu, distanța de la vârful seringii este de 10 cm. Nanofibrele au fost calcinate într-un cuptor tubular în atmosferă de azot la 1200-1400 °C, cu o viteză de încălzire de 5 °C /min, timp de 4 ore.

Invenția prezintă avantajul că materialele carbonice decorate cu Ni au o structură poroasă rigidă și permeabilă, ce poate fi folosită cu ușurință și utilizată ulterior ca materiale de difuzie, materiale filtrante, ori materiale catalitice pentru diverse tipuri de aplicații.

Procedul de obținere a materialelor carbonice decorate cu nanoparticule de Ni presupune următoarele etape: (i) prepararea unei soluții polimer în solvent (PAN în DMF); (ii) adăugarea de precursor de nichel: azotat de nichel; acetat de nichel; acetilacetonat de nichel, cantitățile de precursor sunt precizate în Tabelul 1; (iii) electrofilarea soluției finale; (iv) carbonizarea fibrelor polimerice filate la 1200-1400 °C cu o viteză de încălzire de 5 C min⁻¹ în atmosferă inertă de azot, cu menținerea unui regim termic constant timp de 2 h.

Se prezintă în continuare exemple de realizare a procedurii de obținere de materiale carbonice decorate cu Ni, conform invenției:

- Tabel 1 prezintă analiza compozițională pentru probelor de Ni/C preparate
- Tabelul 2 prezintă proprietățile texturale pentru probelor de Ni/C preparate
- Figura 1 prezintă imaginile TEM pentru materiale carbonice poroase decorate cu Ni, cu referire la un material carbonic poros decorat cu 3.1 % Ni și la un material decorat cu 0.7 % Ni
- Figura 2 prezintă izotermele de adsorbție-desorbție a azotului obținute prin metoda BET, referire la un material carbonic poros decorat cu 3.1 % Ni și la un material decorat cu 0.7 % Ni
- Figura 3 prezintă distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, referire la un material carbonic poros decorat cu 3.1 % Ni și la un material decorat cu 0.7 % Ni
- Figura 4 prezintă analiza TGA , cu referire la un material carbonic poros decorat cu 3.1% Ni și la un material decorat cu 0.7 % Ni



Metoda prin care s-a determinat conținutul de nichel din materialele preparate a fost supunerea probelor la o mineralizare/extracție cu un amestec de acid sulfuric, percloric și fluorhidric, urmată de o extracție cu apă regală. Digestorul cu microunde folosit a fost un sistem Milestone, MEGA 1200. Metoda de mineralizare/extracție a fost: 2ml H₂SO₄+2ml HClO₄+2ml HF – program de putere (5 minute la 250 W, 5 minute la 400 W, 5 minute la 650 W, 5 minute la 250 W). Fiolele au fost răcite, depresurizate și s-au adăugat 3 ml de apă regală. Determinarea de Ni a fost efectuată prin spectrometrie de absorbție atomică, folosind flacăra ca sistem de atomizare. Echipamentul folosit a fost Varian 240FS DUO. Rezultatele privind conținutul de Ni pentru fiecare proba sunt prezentate în Tabelul 1. S-a obținut un conținut de Ni cuprins între 0.7 și 3.5 % (masic).

Măsurătorile texturale privind suprafața specifică, volumul de pori și raza porilor s-au efectuat utilizând echipamentul Autosorb IQ (Quantachrome) prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET). Înainte de măsurătorile de adsorbție propriu-zise, probele a fost degazate la 395 K, timp de minim 2 ore. Izotermele de adsorbție și desorbție de azot au fost măsurate la 77 K, iar rezultatele sunt prezentate în Figura 2. Analizele de porozitate, respectiv volumul porilor și raza porilor au fost estimate prin metoda Barret-Joyner-Halenda (BJH) și sunt prezentate în Figura 3, iar datele numerice sunt incluse în Tabelul 2.

Pentru analiza TGA a fost utilizat un analizor termogravimetric (NETZSCH, STA 449 F3 Jupiter) pentru a determina temperatura de degradare și cantitatea de probe de reziduuri, care s-a bazat pe pierderea de masă. După cântărirea probelor, s-au efectuat scanările TGA, înregistrate la o viteză de 10 °C/min în atmosfera de argon de la temperatura camerei până la 1000 °C.

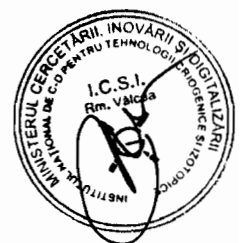
S-au obținut materiale carbonice poroase decorate cu Ni, cu un conținutul de Ni cuprins între 0.7 și 3.5 % (masic). Valorile obținute pentru proprietățile texturale indică o suprafață specifică cuprinsă între 3 și 46 m² g⁻¹, un volum total de pori cuprins între 0.005 și 0.080 cm³ g⁻¹. Izotermele din Figura 3 corespund tipului IV conform clasificării IUPAC, cu comportament tipic pentru structura mezoporoasă cu distribuție uniformă a porilor. Datele de distribuție a mărimii porilor au fost obținute din metoda Barrett-

Dr. H. Och Eduard



Joyner-Halenda (BJH). Raza medie a porilor corespunzătoare pentru GO indică un vârf unimodal (între 1.965 și 1.969 nm). Diametrele porilor sugerează o structură poroasă în toate cazurile. Diferența între volumul porilor probelor este legată de concentrația diferită de Ni, funcție de condițiile de reacție.

Dr. J. Halenda



Tabel 1. Analiză compozițională pentru probele de Ni/C
preparate conform prezentei invenții

Proba	Cantitate precursor de Ni (g)	Compoziție chimică (% masic)				
		C	H	O	N	Ni
Ni/C 1 Precursor azotat de Ni	0.05	96.46	0.44	1.52	1.58	0.7
Ni/C 2 Precursor azotat de Ni	0.1	94.21	0.47	4.21	1.11	2.53
Ni/C 3 Precursor azotat de Ni	0.15	94.18	0.38	4.42	1.02	3.1
Ni/C 4 Acetat de Ni	0.05	95.52	0.42	2.96	1.1	1.9
Ni/C 5 Acetat de Ni	0.1	90.25	0.58	7.88	1.29	2.3
Ni/C 6 Acetat de Ni	0.15	95.78	0.50	2.47	1.25	3.0
Ni/C 7 Acetilacetonat de Ni	0.374	90.94	0.50	7.44	1.12	3.5
Ni/C 8 Acetilacetonat de Ni	0.113	95.47	0.36	3.13	1.04	2.24

[Handwritten signature]



Tabel 2. Proprietățile texturale pentru probele de Ni/C
preparate conform prezentei invenții

Proba	Suprafață specifică (m ² g ⁻¹)	Volumul de pori BJH (cm ³ g ⁻¹)	Raza medie a porilor (BJH) Å
Ni/C 1 Precursor azotat de Ni	1	0.005	19.667
Ni/C 2 Precursor azotat de Ni	5	0.073	19.650
Ni/C 3 Precursor azotat de Ni	3	0,042	19.697
Ni/C 4 Acetat de Ni	2	0.024	19.661
Ni/C 5 Acetat de Ni	36	0.080	19.664
Ni/C 6 Acetat de Ni	4	0.052	19.646
Ni/C 7 Acetilacetonat de Ni	37	0.068	19.686
Ni/C 8 Acetilacetonat de Ni	3	0.042	19.645

[Handwritten signatures]



4

BIBLIOGRAFIE

- [1] Darrell H. Reneker, Haoqing Hou, US20090068461A1; *Carbon nanotubes on carbon nanofiber substrate*; 12.03.2009
- [2] Ioannis Chasiotis, Mohammad , Naraghi, Salman N. Arshad US 8,608,992 B2; *Carbon nanofibers derived from polymer nanofibers and method of producing the nanofibres* 17.12.2013
- [3] Upma Sharma, Quynh Pham, John Marini, Xuri Yan, Lee Core, US9194058B2; *Electrospinning process for manufacture of multi-layered structures* ; 24.11.2015
- [4] H. Nakanishi, H. Arikawa, K. Uchisasai; US8404174B2; *Method for producing carbon nanofiber supporting metal fine particle* , Mar.26, 2013
- [5] Y. Ji, X. Zhang; Y. Zhu; B. Li; Y. Wang; J. Zhang; Y. Feng; *Nickel nanofibers synthesized by the electrospinning method*; *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 2426–2429.
- [6] D. Aussawasathien, E. Sancaktar; *Nickel Nanofibers Manufactured via Sol-Gel and Electrospinning Processes for Electrically Conductive Adhesive Applications*; *ChemEngineering* 2020, 4(2), 26.
- [7] H. Wu, R. Zhang, X. Liu, D. Lin, W. Pan; *Electrospinning of Fe, Co, and Ni Nanofibers: Synthesis, Assembly, and Magnetic Properties*, *Chem. Mater.* 2007, 19, 3506-3511
- [8] H. El-Maghrabi, A. Nada, M. Bekheet, S. Roualdes, W. Riedel, et al. *Coaxial nanofibers of nickel/gadolinium oxide/nickel oxide as highly effective electrocatalysts for hydrogen evolution reaction*; *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, 2021, 587, pp.457-466

Handwritten signatures: H, J, B, E



Revendicări:

1. Materiale carbonice poroase decorate cu nanoparticule de nichel, **caracterizate prin aceea că**, sunt formate din fibre de carbon provenite din precursor PAN în proporție masică de 90-97% și nichel în proporție masică de 0.7-3.5%, produsul final având, în funcție de parametrii de operare, suprafață specifică BET cuprinsă între 3 și 46 m² g⁻¹, un volum total de pori cuprins între 0.005 și 0.08 cm³ g⁻¹.
2. Procedeu de obținere a materialelor carbonice decorate cu nanoparticule de nichel, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se utilizează ca materii prime un precursor polimeric de C (poliacrilonitril) și o sare de nichel (azotat de Ni, acetat de Ni, acetilacetonat de Ni). Peste soluția obținută prin dizolvarea ultrasonică a PAN în solvent DMF (la 70° C) se introduce sarea de nichel continuând agitarea ultrasonică încă 4 h și 30 min. Soluția finală este electrofiltrată în câmp de tensiune înaltă, apoi carbonizată într-o singură etapă într-un cuptor tubular temperaturii în domeniul de temperatură 700-1400° C în mediu inert.

Ar J. B. E. C.



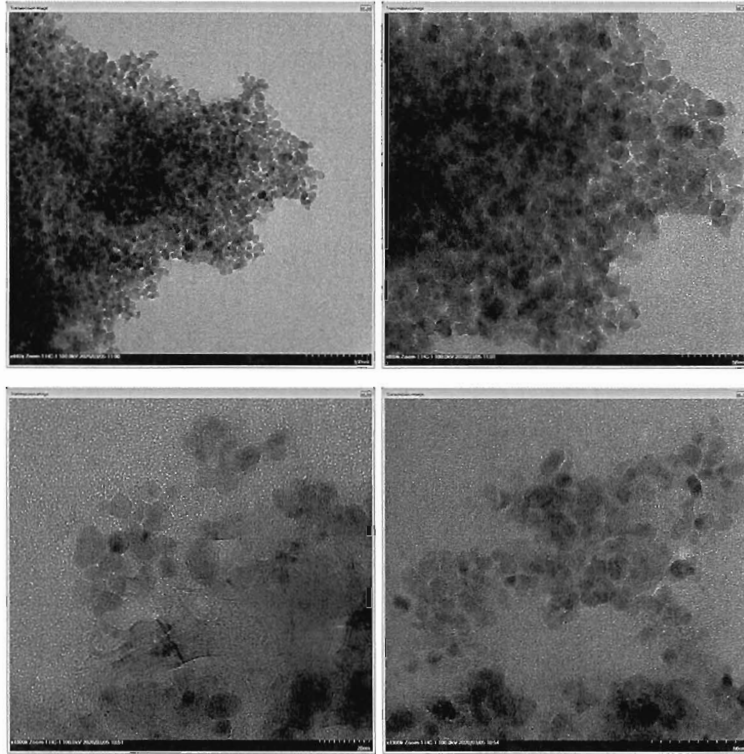


Figura 1. Imagini TEM, cu referire la un material carbonic poros decorat cu 3.1% Ni (sus)
si 0.7% Ni (jos)

Handwritten signatures and initials, including 'Eleni'.



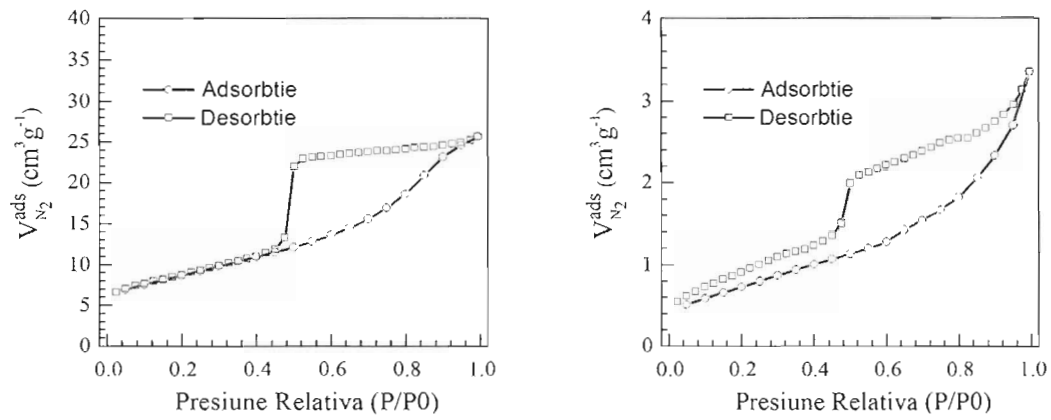


Figura 2. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului obținute prin metoda BET, cu referire la un material carbonic poros decorat cu 3.1% Ni (stanga) și 0.7% Ni (dreapta)

Handwritten signature: R. J. Ach. Elaul



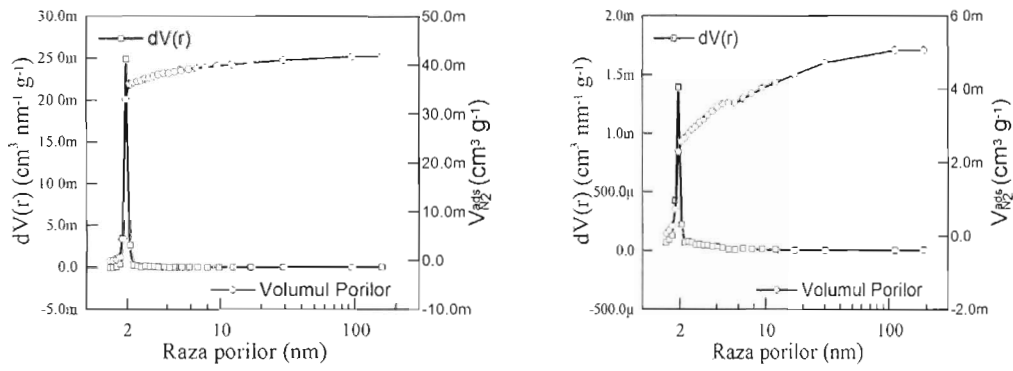


Figura 3. Distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la un material carbonic poros decorat cu 3.1% Ni (stanga) și 0.7% Ni (dreapta)

[Handwritten signatures]



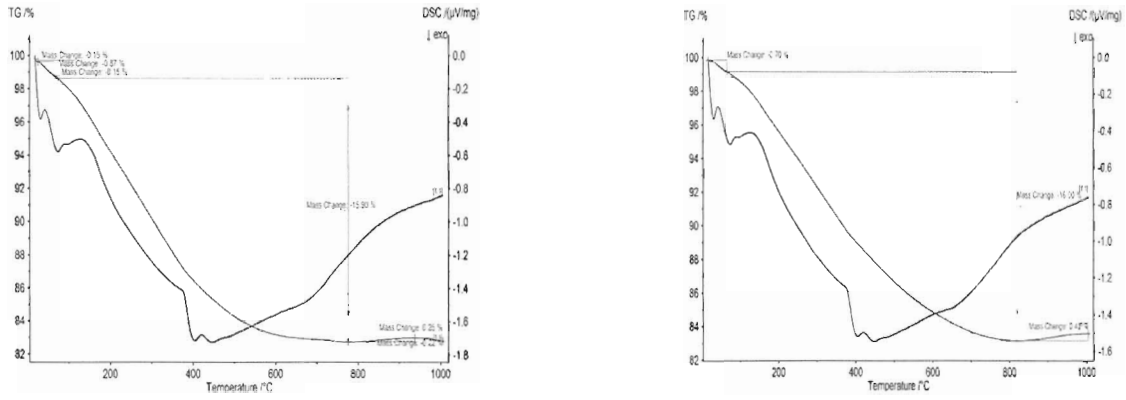


Figura 4. Analiza TGA a materialului carbonic decorat cu Ni cu referire la un material carbonic poros decorat cu 3.1% Ni (stanga) si 0.7% Ni (dreapta)

Handwritten signature

