



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00796**

(22) Data de depozit: **06/12/2022**

(41) Data publicării cererii:
28/04/2023 BOPI nr. **4/2023**

(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;**
• **OUBRAHAM ANIȘOARA,
ALEEA TRANDAFIRILOR, NR.3, BL.B9,
SC.A, AP.10, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **BORTA ELENA SIMONA, NR.63,
SAT BULETA, COMUNA MIHAESTI, VL, RO;**
• **NICULESCU VIOLETA-CAROLINA,
STR.DACIA NR.10, BL. UJCM, SC.B, ET.1,
AP.8, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **CARCADEA ELENA, CALEA LUI TRAIAN
NR.60, BL.S31, SC.A, ET.4, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE FIBRE DE CARBON DECORATE
CU NANOPARTICULE DE FIER**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la fibre de carbon realizate din materiale carbonice poroase decorate cu nanoparticule de Fe și la un procedeu de obținere a acestora, fibrele fiind utilizate pentru stocarea energiei și ca material pentru electrozi. Fibrele de carbon conform invenției sunt formate din fibre de carbon provenite din precursor PAN în proporție masică de 90...98% și Fe în proporție masică de 1,47...9,06%, produsul final având, în funcție de parametrii de operare, suprafața specifică BET cuprinsă între 2...7 m²/g și un volum total de pori cuprins între 0,006...0,227 cm³/g. Procedeu de obținere conform invenției constă în realizarea unei soluții formată

dintr-un precursor polimeric de poliacrilonitril (C) și un precursor anorganic de Fe (azotatul de fier), peste soluția obținută prin dizolvarea ultrasonică a PAN în solvent DMF la 50°C introducându-se precursorul anorganic de Fe continuând agitarea ultrasonică încă o oră, iar în final soluția este electrofilată în câmp de tensiune înaltă, apoi carbonizată într-o singură etapă, într-un cuptor tubular, la temperaturi cuprinse între 1200...1500°C, în mediu inert.

Revendicări: 2
Figuri: 6



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 0756
Data depozit	06-12-2022

Documentație tehnică

Procedeu de obținere fibre de carbon decorate cu nanoparticule de fier

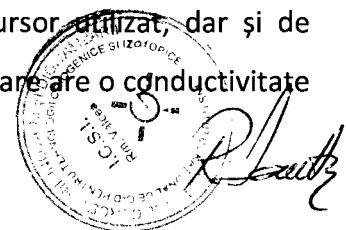
Descrierea invenției

Invenția se referă la un procedeu de obținere a materialelor carbonice poroase decorate cu nanoparticule de fier. Nanofibrele au fost realizate folosind tehnica de electrofilare și carbonizare. Electrofilarea este o metodă de producere a fibrelor care utilizează forța electrică pentru a trage fire încărcate electrostatic din soluții de polimeri sau polimeri topiți până la diametre de fibre de ordinul zeci până la sute de nanometri. Electrofilarea are caracteristici atât ale electropulverizării, cât și ale filării uscate în soluție convențională a fibrelor. Fibrele electrofilate pot adopta o morfologie poroasă sau miez-înveliș, în funcție de tipul de materiale care sunt filate, precum și de vitezele de evaporare și miscibilitatea solvenților implicați. Nanofibrele de carbon (CNF) au structura cea mai de bază a carbonului sp^2 unidimensional la scară nanometrică. Structura CNF oferă un transfer rapid de curent și o suprafață mare și este utilizat pe scară largă ca material de stocare a energiei și ca material pentru electrozi. Poliacrilonitrilul (PAN) a fost folosit ca precursor pentru multe materiale carbonice datorită proprietăților sale unice, inclusiv duritatea, insolubilitatea relativă și temperatura ridicată de topire [1]. Proprietățile de înaltă performanță ale PAN îl fac un candidat ideal pentru electrofilare și fabricarea fibrelor. De fapt, s-a dovedit că carbonul fabricat din PAN are un punct de topire și un randament de carbon mai ridicat decât unii dintre precursorii bine cunoscuți, cum ar fi smoala sau creionul [2,3].

În ultimele decenii, au fost propuse metode pentru fabricarea nanofibrelor, nanotuburilor și nanofibrelor. Cu scopul de a produce aceste materiale carbonice au fost dezvoltate diferite metode de obținere a materialelor poroase, în special pentru fabricarea de electrozi. Electrofilarea este o metodă simplă și rentabilă pentru prepararea la scară largă a fibrelor cu diametre de la nanometru la micrometri [4-6]. Electrofilarea este o tehnică versatilă și viabilă pentru generarea de fibre ultrasubțiri. S-au făcut progrese remarcabile în ceea ce privește dezvoltarea metodelor de electrofilare și ingineria nanofibrelor electrofilate pentru a permite diverse aplicații [7].

Gradul de grafitizare a fibrelor depinde de materialul precursor utilizat, dar și de procedeu de preparare folosit. Grafitul este un material anizotrop, care are o conductivitate

[Handwritten signatures]

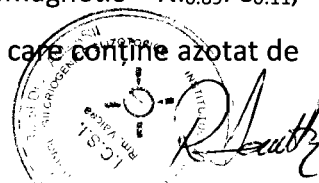


electrică foarte bună în direcția planurilor grafenice. Deoarece domeniile grafite sunt orientate în direcția longitudinală în fibre, acestea din urmă prezintă, de asemenea, bune proprietăți termice și electrice de-a lungul direcției firului. Prin urmare, rezistivitatea electrică a unei fibre scade când caracterul său grafitic crește.

Un procedeu recent pentru producerea de fibre este electrofilarea (electrospinning) cu ajutorul unui câmp de înaltă tensiune, care permite obținerea de fibre polimerice nețesute, iar ulterior, prin carbonizarea acestora se pot produce 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 nețesut. 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 că 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 tehnică descrisă mai sus, procedeu folosind o soluție de polimer pentru electrofilare.

T. Nawaz, G.V.M. Williams, M.P. Coles, A. Edgar, S.V. Chong, Synthesis of orientated $Ni_{0.89}Fe_{0.11}$ /polymer nanofibres with a bimodal nanoparticle size distribution by electrospinning and thermal processing, *Materials Today Communications*, 2022, 30, 103120. Conform acestui articol nanofibrele orientate feromagnetice $Ni_{0.89}Fe_{0.11}$, nanoparticule/polimer au fost realizate prin electrofilarea unei soluții care conține azotat de



fier (III) anhidru, acetat de nichel (II) tetrahidratat, polivinilpirolidonă și acid acetic în metanol și procesate termic în atmosferă de Ar și apoi 95% Ar: 5% H_2 până la 620 °C. După tratamentul termic, distribuția lățimii nanofibrelor a scăzut, iar lățimea medie a nanofibrelor a ajuns la 160 nm. O distribuție bimodală a dimensiunii nanoparticulelor $Ni_{0.89}Fe_{0.11}$ a fost identificată acolo unde existau nanoparticule de suprafață mare cu un diametru mediu de 35 nm și nanoparticule interioare mici cu un diametru mediu de 5 nm. A existat o mică magnetizare a învelișului dezordonat de spin, în rotație, care a fost doar de $\sim 2\%$ din magnetizarea totală de saturație, la 5 K și o temperatură caracteristică spinului de îngheț de 21 K. Magnetizarea câmpului a fost mare și a atins $41.7 \text{ Am}^2/\text{kg}$ la 5 K.

Soluția de precursor a fost preparată, mai întâi, separat din 6 mmol azotat de fier anhidru și 9 mmol acetat de nichel în 10 mL de metanol. Apoi, într-un vas de reacție se introduc 4 ml soluție de acetat de Ni și 1 ml acid acetic. Acidul acetic a fost adăugat înaintea azotatului de fier pentru a preveni oxidarea Fe^{3+} în soluția bazică. 1 mL soluție azotat de Fe anhidru a fost adăugat la amestecul de reacție pentru a obține un raport stoichiometric Ni/Fe de 86:14. Sub agitare continuă timp de 1 oră, pentru a obține o soluție maro limpede, se adăugă la soluția existentă 0.25 g (2.25 mmol) de PVP. În cele din urmă, această soluție limpede a fost încărcată într-o seringă de plastic prevăzută cu un ac din oțel inoxidabil de calibrul 21 atașat la seringă (aparatură Harvard) într-un sistem de electrofilare. Echipamentul a fost conectat la o sursă de alimentare de înaltă tensiune (Gamma High Voltage Research, Ormand Beach, FL). Tamburul rotativ folosit pentru colectarea nanofibrelor aliniat continuu a fost conectat la electrodul de împământare al sursei de înaltă tensiune. O folie de aluminiu a fost înfășurată în jurul tamburului cu diametrul de 15 cm pentru a permite colectarea nanofibrelor. Soluția a fost alimentată la un debit de 0.4 ml/h, la o tensiune aplicată de 12.5 kV, iar tamburul a fost rotit la 60 rpm. Distanța de la vârful acului până la tamburul rotativ a fost de 10 cm. Cantitatea de nanofibre obținută a fost colectată din tamburul rotativ după electrofilare și calcinată într-un cuptor tubular. Temperatura a fost setată la 300°C cu o viteză de 5°C/min și menținută la această temperatură în atmosferă de argon timp de 2 ore. Această etapă a fost aleasă pentru a asigura îndepărtarea solventului și a urmelor de ape reziduale din precursorii de săruri metalice hidratate. Gazul a fost apoi schimbat, utilizând 95%Ar:5% H_2 , urmat de o creștere a vitezei cu 5°C/min la 620°C. Gazul a fost menținut la 620°C timp de 2 ore, apoi a urmat scăderea temperaturii la 300°C cu o viteză de 5°C/min, iar în final cuptorul s-a răcit la temperatura camerei. Setarea temperaturii la valori mai mari nu



a fost posibilă din cauza topirii tablei de aluminiu. Amestecul de argon/hidrogen a fost folosit pentru a asigura reducerea Fe și Ni și este utilizat în mod obișnuit la fabricarea nanofibrelor metalice prin electrofilare.

Conform acestui studiu tratamentul termic aplicat (temperatura de carbonizare 620 °C) nu poate asigura carbonizarea totală în plus nu sunt date despre concentrația de carbon și metale obținută în urma carbonizării.

L. Wu, T. Wu, M. Mao, M. Zhang, T. Wang, Electrospinning Synthesis of Ni⁰, Fe⁰ Codoped Ultrafine-ZnFe₂O₄/C Nanofibers and Their Properties for Lithium Ion Storage - Electrochimica Acta, 2016, Vol. 194, 357-366, descrie codoparea nanoparticulelor metalice (Ni, Fe) pe nanofibrele compozite ferită/C pentru a îmbunătăți conductivitatea electronică. Nanofibrele ultrafine Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/Ni/C, ZnFe₂O₄/Ni/Fe/C și ZnO/Ni/Fe/C sunt sintetizate prin electrofilare și calcinare ulterioară la 450, 550 și, respectiv, 650 °C.

Nanofibrele ZnFe₂O₄/C codopate cu nanoparticule de Ni, Fe au demonstrat păstrarea valorii de 793 mAh g⁻¹ la 100 mA g⁻¹ și a capacității electrice după 200 de cicluri. Codoparea nanoparticulelor de Ni și Fe pe nanofibrele compozite ferită/C poate îmbunătăți foarte mult conductivitatea și poate facilita cinetica reacției electrochimice a materialelor electrozilor. În plus, conductivitatea electrică ridicată a materialelor compozite pe bază de nanoparticule de Ni și Fe reduce polarizarea pentru a îmbunătăți atât stabilitatea ciclică, cât și performanța vitezei. Cu toate acestea, când temperatura de calcinare a crescut la 650 °C, ionii Ni²⁺ și Fe³⁺ au fost reduși la Ni⁰ și Fe⁰, ceea ce duce la mai puține materiale active reversibile și capacități reversibile mai mici. Prin urmare, rezultatele de mai sus indică faptul că codoparea nanoparticulelor metalice moderate (Ni, Fe) pe nanofibrele compozite sunt un candidat atractiv și promițător pentru electrodul anod.

Conform acestui studiu, fabricarea nanofibrelor compozite ferite/C a constat în prepararea soluției, electrofilare și calcinare. Într-o sinteză tipică, s-au dizolvat 4,4 g etanol și 4,4 g N,N-dimetil formamidă (DMF) sub agitare continuă cu un agitator magnetic (Zhongtian DF-1) timp de 1 oră. Apoi, s-au adăugat 0,76 g polivinilpirolidonă (PVP; Mw = 1.300.000) în soluția obținută, apoi soluția a fost agitată magnetic timp de aproximativ 12 ore la temperatura camerei pentru a forma o soluție omogenă și vâscoasă pentru electrofilare. În cele din urmă, soluția vâscoasă a fost transferată într-o seringă de plastic cu un ac din oțel inoxidabil, care a fost conectată la o sursă de înaltă tensiune (Smiths Medical WZS-50F6). Procesul de electrofilare a fost efectuat la 15 kV la o distanță de 15 cm între ac și un colector



de metal, iar soluția a fost alimentată într- o seringă (Dongwen DW-103P) cu un debit de 0,4 mL/h⁻¹. Nanofibrele compozite obținute au fost uscate la 60 °C timp de 12 ore și calcinate la 450°C, 550°C și, respectiv, 650 °C, timp de 2 ore, în atmosferă de argon, cu o viteză de încălzire de 2°C min⁻¹, folosind un cuptor de calcinare (Zhonghuan SK- G08123 K).

Dezavantajul acestui studiu este timpul îndelungat față de etapa de calcinare pentru a se obține nanofibrele de carbon, precum și necesitatea agitării soluției. În plus tratamentul termic aplicat (temperatura de carbonizare 650 °C) nu poate asigura carbonizarea totală.

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 de bază. 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 precursorare, s-a pregătit o soluție apoasă care conține poli(acetat de vinil) (PVAC) și azotații metalelor menționate. Într-o procedură tipică, 0.25 g de PVAC (M.W. = 8000) a fost amestecat 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) a metalelor: Fe, Co și Ni și agitate timp de 10 ore. Soluția de precursor obținută a fost introdusă într-o seringă cu ac din oțel inoxidabil. Acul a fost conectat la o sursă de 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 direcționat fibre. Fibrele colectate au fost calcinate la 500°C timp de 4 ore

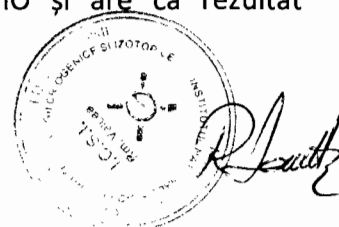


în aer, urmate de calcinare la 400°C timp de 1 oră în atmosferă de hidrogen, pentru a obține nanofibre de Fe, Co și Ni.

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 variat mai mult 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 constă în faptul că tratamentul termic aplicat (temperatura de carbonizare 500°C) nu asigură carbonizarea totală a amestecului PVAC și săruri metalice. Alte dezavantaje sunt timpul îndelungat pentru obținerea soluției de precursor (11 ore), precum și tensiunea mare (25 kV).

S. Liu, J. Jia, J. Wang, S. Liu, X. Wang, H. Song, X. Hu, Synthesis of Fe-doped NiO nanofibers using electrospinning method and their ferromagnetic properties, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, 324, 2070–2074 prezintă un procedeu de fabricare semiconductori magnetici (DMS) de tip-p, nanofibre NiO dopate cu Fe cu diametre de aproximativ 100 nm, prin tehnica de electrofilare, folosind alcool polivinilic (PVA) și Ni (CH₃COO)₂ · 4H₂O ca materii prime. Pentru a demonstra proprietatea de feromagnetism a acestor nanofibre NiO dopate cu Fe, au fost de asemenea investigate efectele dopajului cu Fe asupra structurii cristalului, morfologiei și magnetizării detaliate a nanofibrelor în funcție de temperatură și câmp. Rezultatele arată că dopajul cu Fe nu are nicio influență asupra diametrului și morfologiei suprafeței nanofibrelor NiO, iar nanofibrele sunt policristaline cu structură NaCl. Toate probele dopate cu Fe prezintă proprietăți feromagnetice evidente, iar magnetizarea de saturație este îmbunătățită odată cu creșterea concentrației de dopaj de Fe, ceea ce indică faptul că Fe dopat a fost încorporat în NiO și are ca rezultat feromagnetism la temperatura camerei în nanofibrele Ni_xFe_{1-x}O.





Conform acestei lucrări, soluția apoasă de alcool polivinilic (PVA, Mw 80.000) (10 wt %) a fost preparată prin dizolvarea a 10 g de pulbere PVA în 90 ml apă distilată. Apoi, 5 ml de alcool au fost picurați sub agitare în soluția apoasă de PVA la 40°C timp de 2 ore. În cele din urmă, a fost obținută o soluție clară și vâscoasă necesară pentru electrofilare.

Soluția a fost încărcată într-o seringă de plastic cu volum de 20 ml prevăzută cu un ac de seringă al cărui diametru intern este de 0,5 mm. A fost aplicată o tensiune de 10 kV între colectorul plăcii de cupru și acul seringii, la o distanță de 12 cm. Nanofibrele compozite PVA/Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O au fost colectate pe placa de cupru în timpul proceselor de electrofilare. Nanofibrele NiO pure și NiO dopate cu Fe au fost în cele din urmă obținute prin calcinare la 650 °C timp de 3 ore, în aer, pentru a îndepărta complet alcoolul polivinilic.

S-au studiat morfologia și structurile, precum și proprietățile magnetice pentru diferite concentrații de dopare cu Fe. Rezultatele au arătat că doparea cu Fe are o influență mică asupra diametrului și morfologiei suprafeței nanofibrelor NiO, iar nanofibrele prezintă structura NaCl și nu se formează faze secundare legate de Fe în probe. Se crede că feromagnetismul la temperatura camerei al nanofibrelor Ni_xFe_{1-x}O este intrinsec. Toate probele dopate cu Fe prezintă proprietăți feromagnetice evidente și, pe măsură ce concentrația de dopant cu Fe crește, magnetizarea de saturație este, de asemenea, îmbunătățită în mod corespunzător. Astfel, Fe dopat a fost încorporat în NiO, ceea ce a condus la atom de Ni vacant și a amplificat fenomenul de feromagnetism la temperatura camerei în nanofibrele Ni_xFe_{1-x}O.

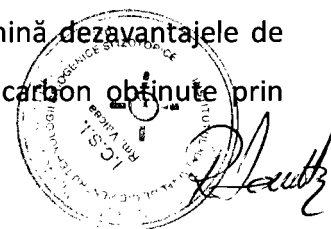
Carbonizarea este o creștere aromatică și o polimerizare, în care fibra este supusă procesului de încălzire la o temperatură ridicată între 800-1600 °C, de obicei, la un conținut de carbon de 95%. *Carbonizarea* la 1000 °C va produce fibre de carbon reduse și starea intermediară în care fibra de carbon de tip II va apărea până la 1500 °C.

Procesul are loc numai în condiții inerte și implică, de obicei, încălzirea polimerului într-un mediu bogat în azot. Fibra PAN stabilizată la o temperatură sub 250 °C nu poate rezista la o temperatură mai mare de încălzire de 1700 °C, producând astfel o fibră fragilă.

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în obținerea de materiale carbonice decorate cu fier, cu rezistență mecanică, cu structură adecvată pentru a fi utilizate în confecționarea de straturi de difuzie a gazelor în procesele fizice de separare.

Materialele carbonice decorate cu Fe, conform invenției, elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că sunt alcătuite dintr-un amestec de fibre de carbon obținute prin

R. J. Cant Bete albu Erdul



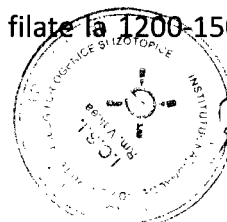
procesul de electrofilare a unui polimer uzual - poliacrilonitril și a unui precursor de tip sare de fier. Condițiile de operare sunt: viteza de 0.13 ml/min, potențial de 18 kV, distanța de la vârful seringii de 10 cm.

Conform acestei invenții, în procedeul de obținere a materialelor carbonice poroase decorate cu nanoparticule de fier, se utilizează ca materii prime un polimer accesibil - poliacrilonitril (PAN), un solvent ieftin – dimetilformamida (DMF), amestecate în baie de ultrasunete timp de 1 oră la 50 °C, peste care se adaugă un precursor anorganic de fier, de exemplu azotatul de Fe, continuând agitarea ultrasonică încă 1 oră la 50 °C. Soluția obținută este introdusă într-o seringă atașată dispozitivului de ultrafilare. Folosind tehnica de electrofilare și procesul de carbonizare, au fost preparate nanofibre de carbon decorate cu Fe. S-a pregătit mai întâi o soluție care conține 2 g de poliacrilonitril (PAN) și 26 ml de N, N-dimetilformamidă (DMF) care a fost ultrasonată inițial. Se adaugă diferite cantități de azotat de fier, cuprinse între 0.05 – 0.1 g. Se continuă agitarea în baie ultrasonică timp de 1 oră la 50 °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 un debit de alimentare a soluției polimerice de 0.13 ml/min. Nanofibrele au fost depuse 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°C -1500 °C, cu o viteză de încălzire de 5 °C /min, timp de 4 ore. Probele preparate au fost carbonizate la trei temperaturi diferite 1200 °C, 1400 °C și 1500 °C, cu scopul de a observa compoziția chimică. Rezultatele prezentate evidențiază că prin creșterea temperaturii de carbonizare scade cantitatea de carbon obținut (~98% la 1200 °C, ~96% la 1400 °C și ~95% la 1500 °C). Din aceste rezultate putem concluziona că o temperatură de carbonizare de 1200 °C este necesară pentru a obține o probă cu cel mai mare conținut de carbon.

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

Procedeul de obținere a materialelor carbonice decorate cu nanoparticule de Fe presupune următoarele etape: (i) prepararea unei soluții polimer în solvent (PAN în DMF); (ii) adăugarea de precursor de fier: diferite cantități de azotat de fier precizate în Tabelul 1; (iii) electrofilarea soluției finale; (iv) carbonizarea fibrelor polimerice filate la 1200-1500 °C

[Handwritten signatures]



[Handwritten signature]

cu o viteză de încălzire de 5 C min^{-1} în atmosferă inertă de azot, cu menținerea unui regim termic constant timp de 4 h.

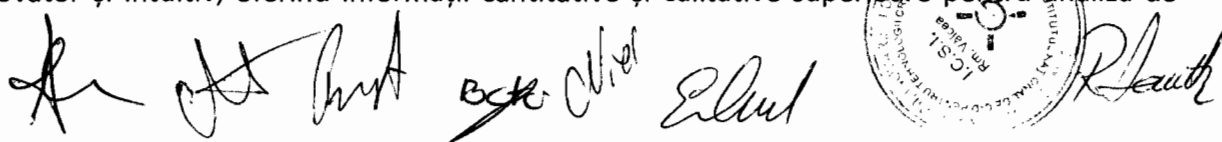
Se prezintă în continuare exemple de realizare a procedurii de obținere de materiale carbonice decorate cu Fe, conform invenției:

- Tabel 1 Analiză compozițională și proprietăți texturale materiale carbonice poroase decorate cu Fe, cu referire la un material carbonic poros decorat cu 1.47 % Fe
- Figura 1 prezintă imaginile TEM pentru materiale carbonice poroase decorate cu Fe, cu referire la un material carbonic poros decorat cu 1.47 % Fe
- Figura 2 prezintă izotermele de adsorbție-desorbție și distribuția mărimii porilor prin metoda BJH, cu referire la un material carbonic poros decorat cu 1.47 % Fe
- Figura 3 prezintă analiza FTIR, cu referire la un material carbonic poros decorat cu 1.47% Fe
- Figura 4 prezintă analiza TGA cu referire la un material carbonic poros decorat cu 1.47% Fe
- Figura 5 prezintă curbele de voltametrie ciclică (VC), cu referire la un material carbonic poros decorat cu 1.47 % Fe
- Figura 6 prezintă unghiul de contact, cu referire la un material carbonic poros decorat cu 1.47 % Fe

Metoda prin care s-a determinat continutul de fier 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. Determinarea de Fe a fost efectuată prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără. Echipamentul folosit a fost Varian 240FS DUO. Rezultatele privind continutul de Fe pentru fiecare probă sunt prezentate în Tabelul 1. S-a obținut un conținut de Fe cuprins între 1.47-9.06%, (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). Izotermele de adsorbție/desorbție și analizele de porozitate, respectiv volumul porilor și raza porilor au fost estimate prin metoda Barret-Joyner-Halenda (BJH) și sunt prezentate în Figura 2. Valorile obținute pentru proprietățile texturale indică o suprafață specifică cuprinsă între 2 și $7\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, un volum total de pori cuprins între 0.006 și $0.227\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. Diametrele porilor sugerează o structură poroasă în toate cazurile. Diferența între volumul porilor probelor este legată de temperatura de calcinare ($1200\text{ }^\circ\text{C}$ - $1500\text{ }^\circ\text{C}$).

Pentru analiza FTIR a fost utilizat un spectrometru FTIR Agilent Cary 630, versatil, inovator și intuitiv, oferind informații cantitative și calitative superioare pentru analiza de



Handwritten signatures and a circular stamp of the Institute for Research and Development in Chemistry (ICSI) of the Romanian Academy.

rutină a solidelor, lichidelor și gazelor. Cu o gamă largă de interfețe de probă și optică de înaltă performanță, inclusiv DialPath-ul unic și revoluționar de la Agilent pentru măsurarea lichidelor - Agilent Cary 630 FTIR oferă rezultate precise și rapide. Grupările funcționale obținute pe suprafața materialului au fost investigate folosind spectroscopia în infraroșu Fourier (FTIR). Figura 3 prezintă spectrele FTIR ale materialului carbonic poros decorat cu Fe. Vârfurile principale identificate la aproximativ 3600 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1563 cm^{-1} și 1183 cm^{-1} . Aceste grupări funcționale s-au comportat ca locuri de ancorare pentru ionii metalici de Fe.

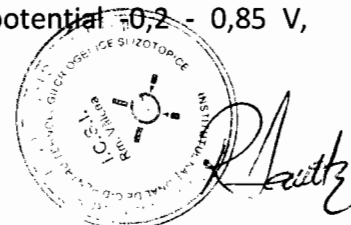
Pentru analiza TGA a fost utilizat un analizor termogravimetric (NETZSCH, STA 449 F3 Jupiter) pentru a determina temperatura de degradare și cantitatea de probe de reziduuri, care s-a bazat pe pierderea de masă. După cântărirea probelor, s-au efectuat scanările TGA, înregistrate la o viteză de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ în atmosfera de argon, de la temperatura camerei până la $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Determinarea unghiului de contact s-a efectuat cu "Analizorul de forma picăturii DSA 100". Pentru determinarea unghiului de contact s-a ales dimensiunea picăturii de $2\text{ }\mu\text{L}$ (volumul picăturii), iar metoda de integrare utilizată este Young-Laplace. Unghiurile mici de contact ($<90^{\circ}$) corespund unui nivel mare de udabilitate (suprafață hidrofilă), iar unghiurile mari ($>90^{\circ}$) corespund unui nivel scăzut de udabilitate a suprafeței (suprafață hidrofobă). În urma analizei unghiului de contact pentru proba Fe/C 1 s-a constatat că prezintă o suprafață hidrofobă, valoarea acestuia fiind de 124.5° . Înainte de a începe măsurătoare unghiului de contact, s-a preparat membrana GDL astfel: s-a mojarat 0.25 g Fe/C , peste care s-au adăugat $0,3\text{ g}$ grafit expandat și 6 picături de teflon. Amestecul obținut a fost presat la o temperatură de 120°C și 450 kgF timp de 5 min . GDL obținut a fost uscat în etuvă la 220°C timp de 1 oră .

Aparatul utilizat pentru efectuarea experimentelor electrochimice este un sistem potențiostat/galvanostat AutoLab PGStat 12, controlat de interfața General Purpose Electrochemical System (GPES) pentru Windows (versiunea 4.9.007).

Cinetica procesului de reducere a oxigenului a nanofibrelor de carbon decorate cu nanoparticule de Fe a fost studiată la o viteză de scanare $0,025\text{ mV/s}$. După cum se observă în figură (Figura 5), curentul crește și panta curbilor devine mai mare. Stabilitatea materialelor preparate a fost evaluată prin teste de stabilitate electrochimică prin utilizarea unui protocol ce implică voltomograme ciclice în domeniul de potențial $-0,2 - 0,85\text{ V}$, electrod de referință Ag/AgCl.

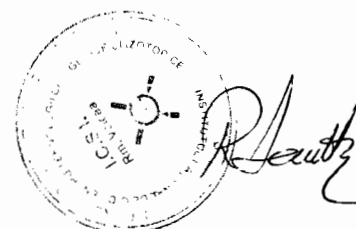
R. J. P. Costa et al.



BIBLIOGRAFIE

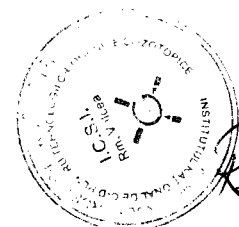
- [1] Rahaman, M.S.A.; Ismail, A.F.; Mustafa, A. **A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber**, Polym. Degrad. Stab. 2007, 92, 1421–1432. [CrossRef]
- [2] Bahl, O.; Mathur, R. **Effect of load on the mechanical properties of carbon fibres from pan precursor**. Fibre Sci. Technol. 1979, 12, 31–39. [CrossRef]
- [3]. Wangxi, Z.; Jie, L.; Gang, W. **Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers**. Carbon 2003, 41, 2805–2812. [CrossRef]
- [4] DH.Reneker, AL.Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, **Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning**, J Appl Phys, 2000; 87(9):4531–47.
- [5] LW. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, XG. Zhang; **Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium–iron batteries**, Energy Environ Sci, 2011; 4:2682–99.
- [6] LW. Ji, O. Toprakci, M. Alcoutlabi, S. Zhang, et al; **α -Fe₂O₃ nanoparticle-loaded carbon nanofibers as stable and high-capacity anodes for rechargeable lithium–iron batteries**, ACS Appl Mater Interfaces 2012; 4(5):2672–9.
- [7] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, Y. Xia, **Electrospinning and electrospun nanofibers: methods, materials, and applications**, Chem. Rev. 119 (8) (2019) 5298–5415
- [8] T. Nawaz, G.V.M. Williams, M.P. Coles, A. Edgar, S.V. Chong, **Synthesis of orientated Ni_{0.89}Fe_{0.11}/polymer nanofibres with a bimodal nanoparticle size distribution by electrospinning and thermal processing**, Materials Today Communications, 2022, 30, 103120
- [9] L. Wu, T. Wu, M. Mao, M. Zhang, T. Wang, **Electrospinning Synthesis of Ni⁰, Fe⁰ Codoped Ultrafine-ZnFe₂O₄/C Nanofibers and Their Properties for Lithium Ion Storage** - Electrochimica Acta, 2016, Vol. 194, 357-366,
- [10] 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
- [11] S. Liu, J. Jia, J. Wang, S. Liu, X. Wang, H. Song, X. Hu, **Synthesis of Fe-doped NiO nanofibers using electrospinning method and their ferromagnetic properties**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, 324, 2070–2074

[Handwritten signatures]



Revendicări:

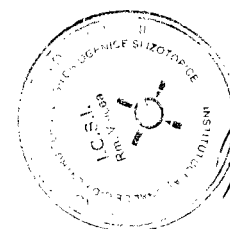
1. Materiale carbonice poroase decorate cu nanoparticule de fier, **caracterizate prin aceea că**, sunt formate din fibre de carbon provenite din precursor PAN în proporție masică de 90-98% și fier în proporție masică de 1.47-9.06 %, produsul final având, în funcție de parametrii de operare, suprafață specifică BET cuprinsă între 2 și 7 m² g⁻¹, un volum total de pori cuprins între 0.006 și 0.227 cm³ g⁻¹.
2. Procedeu de obținere a materialelor carbonice decorate cu nanoparticule de fier, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se utilizează ca materii prime un precursor polimeric de C (poliacrilonitril) și un precursor anorganic de Fe (azotat de Fe). Peste soluția obținută prin dizolvarea ultrasonică a PAN în solvent DMF (la 50° C) se introduce precursorul anorganic de Fe continuând agitarea ultrasonică încă 1 h. Soluția finală este electrofilată în câmp de tensiune înaltă, apoi carbonizată într-o singură etapă, într-un cuptor tubular, la temperaturi în domeniul 1200° C -1500° C, în mediu inert.



Tabel 1. Analiză compozițională și proprietăți texturale pentru probele de Fe/C
preparate conform prezentei invenții

Denumire Proba	Cantitate precursor (g)	Fe (%)	C (%)	Suprafață specifică (m ² g ⁻¹)	Volumul de pori BJH (cm ³ g ⁻¹)	Raza medie a porilor (BJH) Å
Fe/C 1-1200°C	0.05	1.47	98,53	4	0.006	19.622
Fe/C 2-1400°C	0.05	3.87	96.13	6	0.029	19.631
Fe/C 3-1500°C	0.05	4.96	95.04	2	0,007	17.495
Fe/C 4-1200°C	0.1	2.05	97.95	7	0.227	17.506
Fe/C 5-1400°C	0.1	3.56	96.44	5	0.024	16.548
Fe/C 6-1500°C	0.1	9.06	90.94	2	0.004	16.537

[Handwritten signatures and text]



[Handwritten signature]

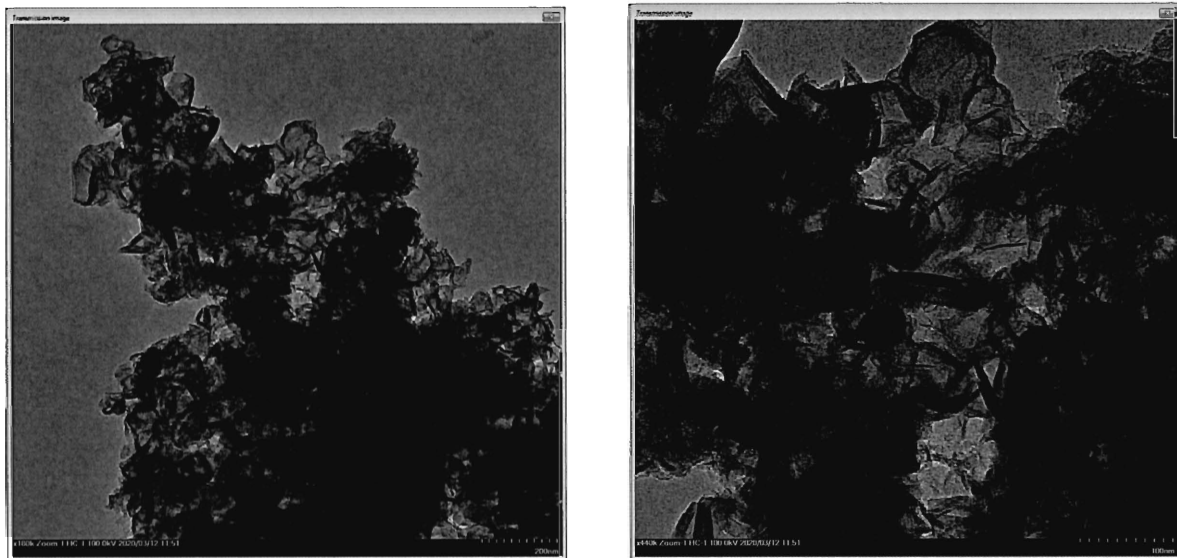


Figura 1. Analiza TEM pentru materiale carbonice poroase decorate cu Fe, cu referire la un material carbonic poros decorat cu 1.47 % Fe

Dr. Alina Pătrășcu



R. Hăuț

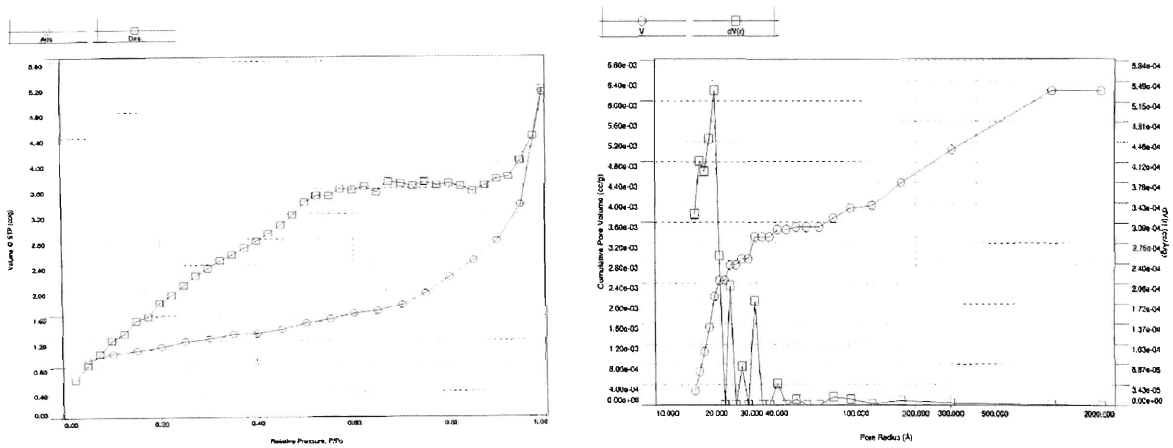


Figura 2. Izotermele de adsorbție-desorbție și distribuția mărimii porilor prin metoda BJH cu referire la un material carbonic poros decorat cu 1.47 % Fe

[Handwritten signatures]



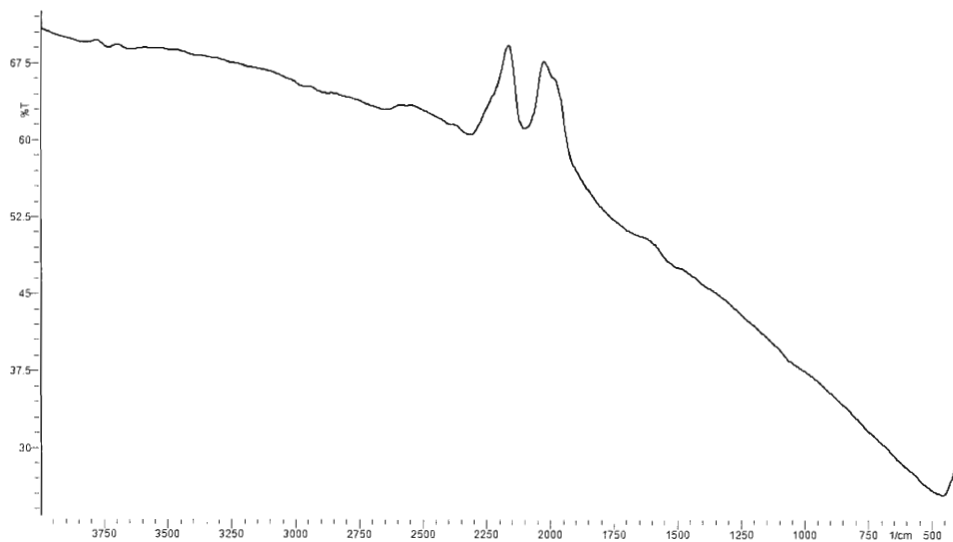


Figura 3 prezintă analiza FTIR cu referire la un material carbonic poros decorat cu 1.47 % Fe

Dr. H. P. ...



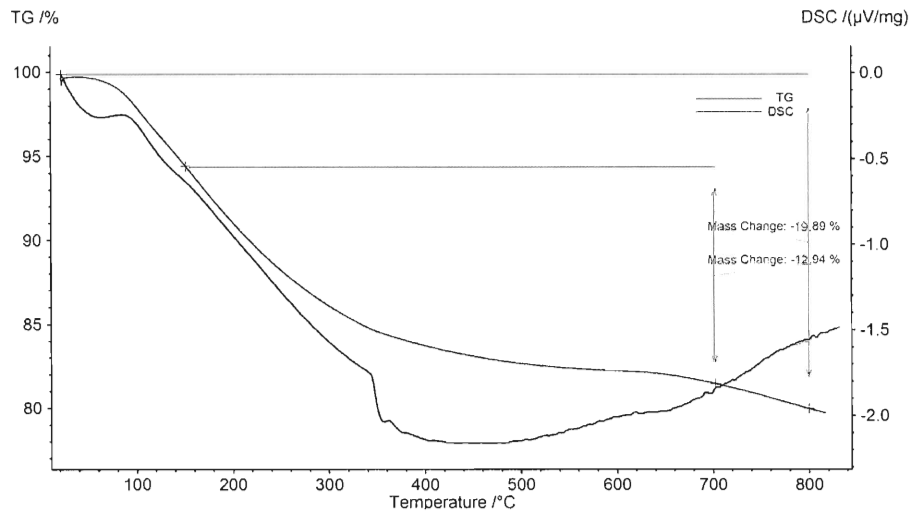


Figura 4 prezintă analiza TGA , cu referire la un material carbonic poros decorat cu 1.47 % Fe

Handwritten signature and text: [Signature] [Signature] [Signature]



Handwritten signature: [Signature]

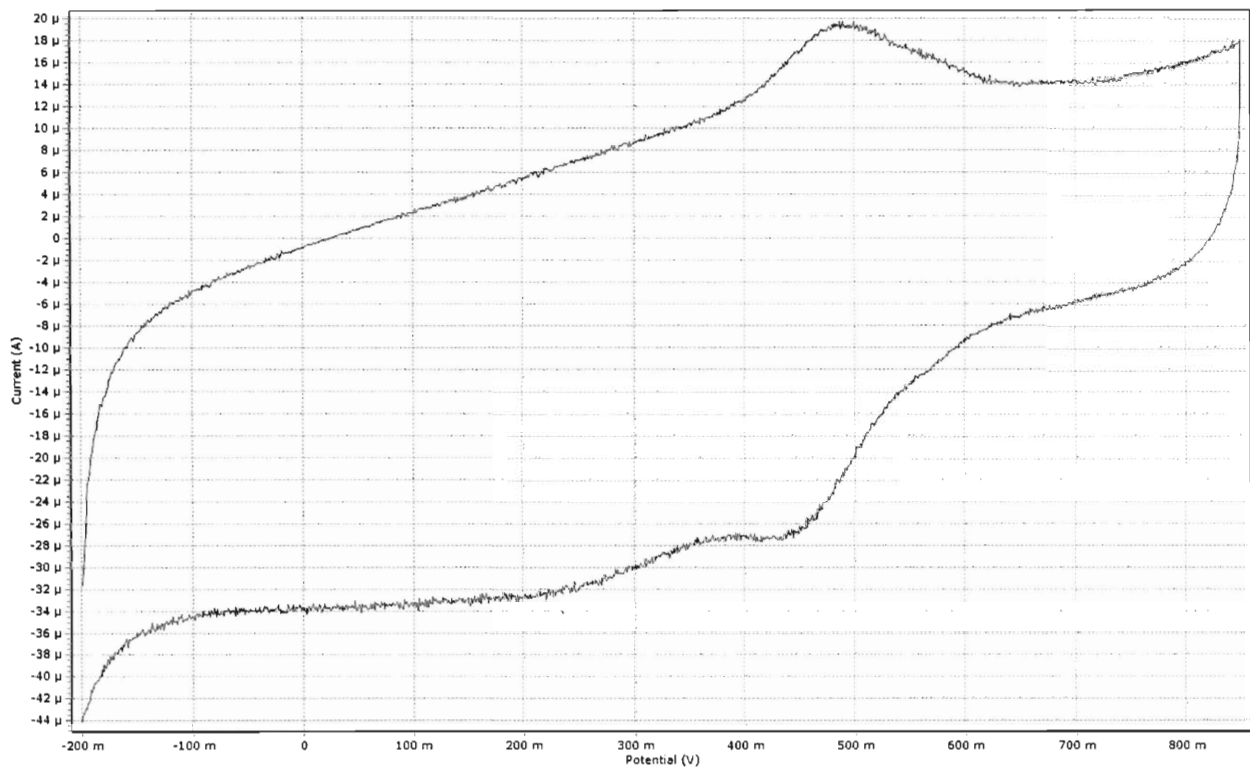


Figura 5 prezintă curbele de voltametrie ciclica (VC), cu referire la un material carbonic poros decorat cu 1.47 % Fe

[Handwritten signatures]



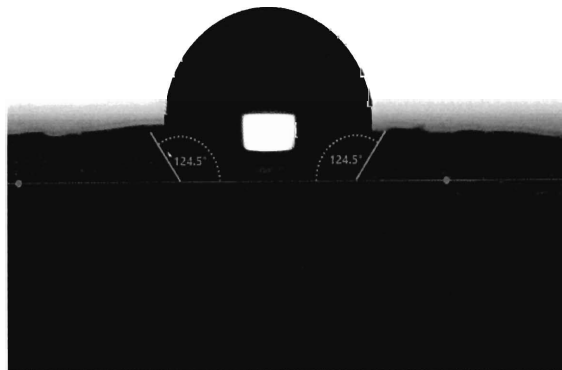


Figura 6 prezinta unghiul de contact la $124,5^{\circ}$, cu referire la un material carbonic poros decorat cu 1.47 % Fe

[Handwritten signatures and text]
Scrieți aici

