

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00272

(22) Data de depozit: 18/05/2022

(41) Data publicării cererii:
29/11/2023 BOPI nr. 11/2023

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• HRISTEA GABRIELA,
STR. LIVIU REBREANU NR. 27, BL. M12,
ET. 4, AP. 39, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A GRAFITULUI EXPANDAT
ÎN CONDIȚII STANDARD DE TEMPERATURĂ ȘI PRESIUNE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere în condiții normale de presiune atmosferică și temperatură 20...25°C a unui grafit modificat, cunoscut sub numele de grafit expandat, care poate fi utilizat în aplicații precum stocarea hidrogenului, pile de combustie, cataliză, senzori, dezvoltare de biomateriale, materiale absorbante sau materiale biocompozite și ignifuge. Procedeu conform invenției are loc într-o singură etapă și constă în obținerea unei soluții omogene, vâscoase prin amestecarea a 5 părți în greutate de $\text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8$ cu 10 până la 20 de părți în volum de acid sulfuric concentrat peste care se adaugă timp de 30 min. grafit natural, într-un raport molar amestec oxidant: grafit - 10 : 1, și 10 părți în volum apă oxigenată 30%, amestec care, lăsat să reacționeze timp de 1...12 ore, se transformă treptat într-un grafit expandat cu proprietăți fizico-chimice și morfologie vermiculară, similare grafitului expandat obținut prin procedee electrochimice, procedee care necesită temperaturi înalte cuprinse între 900...1000°C, sau prin iradiere.



Fig. 2

Revendicări: 1
Figuri: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Procedeu de obținere a grafitului expandat în condiții standard de temperatură și presiune

Invenția se referă la un procedeu de obținere în condiții standard de temperatură (20-25°C) și presiune atmosferică a unui grafit modificat cunoscut sub numele de grafit expandat - destinat diverselor aplicații precum: aplicații de stocare a hidrogenului, pile de combustie, cataliză, senzori, dezvoltare de biomateriale, materiale compozite, compozite ignifuge și materiale adsorbante (uleiuri, solvenți organici etc)

Se cunosc următoarele procedee de obținere:

Grafitul expandat este un tip de grafit modificat ce prezintă o structură vermiculară caracteristică. Deoarece grafitul expandat păstrează pe de o parte, proprietățile excelente ale grafitului natural (folosit adesea drept materia primă) cum ar fi, rezistența la temperaturi înalte, rezistența la coroziune, rezistența la radiații și conductivitate electrică, dar pe de altă parte manifesta o serie de proprietăți unice, cum ar fi flexibilitatea, rezistența, autoadeziunea, impermeabilitatea, capacitate de sorbție ridicată și densitate scăzută, a devenit posibilă utilizarea acestuia pe scară largă în industria chimică, domeniul nuclear (garnituri de etanșare), industria energetică și electrotehnică (1). Odată cu progresul științei și tehnologiei, grafitul expandat, ca nou material carbonic funcțional, a înlocuit treptat în funcție de utilizare anumite materiale metalice și materiale sintetice organice din domeniul tehnologic de varf (2-6).

Metodele tradiționale de preparare a grafitului expandat (EG) necesită adesea condiții dure de sinteză fiind concomitent consumatoare de timp (timp de reacție și procesare îndelungat), conducând în cele din urmă la o poluare severă a mediului (volum mare de produse secundare toxice) și costuri ridicate de producție.

Principiul general care stă la baza diferitelor metode pentru producerea de grafit expandat constă într-o primă etapă în obținerea de compuși de intercalare grafitici (GIC- graphite intercalated compounds) (7), produs cunoscut sub denumirea de grafit expandabil, care mai apoi sunt transformați în gaze (produse secundare), în general prin încălzire rapidă la temperaturi ridicate (mai mari de 900°C). Eliberarea moleculelor intercalate în substratul grafitic inițial vor duce la dilatarea distanțelor atomice interstraturi grafenice și obținerea unei structuri vermiculare (worm-like) cunoscută sub denumirea de grafit expandat. De obicei, ca agenți de intercalare sunt utilizați compuși cu sulf sau azot (8,9). Pentru sinteza GIC au fost dezvoltate numeroase metode. Acestea sunt clasificate în:

- metode chimice de intercalare în faza lichidă și intercalare în fază de vapori (10) și
- metode electrochimice (oxidare galvanostatică sau potențiostatică) (11)

Recent au fost dezvoltate și metode de obținere (prin iradiere) a grafitului expandat utilizând microunde (12-14)

Proprietățile grafitului expandabil, cum ar fi temperatura inițială de expansiune și gradul de expansiune, sunt definite în primul rând de gradul de intercalare și de tipul agentului de intercalare. Astfel, la nivel industrial obținerea grafitului expandat implică tratarea unui tip de grafit (natural sau sintetic) cu amestecuri oxidante puternice (pe baza de acid azotic și acid sulfuric) și diverși acceleratori de oxidare. După 24-72 de ore, amestecul rezultat se filtrează, se spală cu apă și se usucă în cuptor la 60°C. Acest grafit modificat se numește „grafit expandabil” și este ulterior supus unui șoc termic (pe perioada scurtă) la aprox. 900–1000°C. Se obține astfel un grafit expandat cu caracteristici dependente de amestecul oxidant inițial, de tipul grafitului utilizat, de timpul alocat procesului de oxidare și de post-tratamentele ulterioare.

Dezavantajele soluțiilor cunoscute sunt următoarele :

- formarea puternică de faza gazoasă (toxică)- prin eliberarea compușilor de intercalare înglobați în substratul grafitic inițial, în timpul expansiunii termice
- generare masivă de agenți chimici poluanți (proveniți îndeosebi din apele de spălare ale grafitului expandabil în vederea purificării și îndepărtării excesului de acizi utilizați în procesul de sinteză)
- echipamente energofage care să asigure temperaturi înalte de tratament (900-1000°C)
- timp de procesare îndelungat.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu de obținere a grafitului expandat în condiții standard de temperatură (20-25°C) și presiune atmosferică, care asigură obținerea eficientă, economică, simplă și rapidă a unui volum/cantități de grafit modificat de tip vermicular analog ca morfologie și proprietăți fizico-chimice cu ale grafitului expandat obținut prin metode termice, electrochimice sau iradiere .

Procedeu de obținere a **grafitului expandat în condiții standard de temperatură și presiune**, conform invenției **înlătură dezavantajele menționate prin aceea că**, într-o singură etapă se obține o soluție omogenă vâscoasă asemănătoare unui nămol, prin amestecarea la temperatura camerei a 5 părți în greutate de $\text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8$ cu 10 până la 20 de părți în volum de acid sulfuric concentrat peste care se adaugă sub agitare timp de 30 de min. grafit natural (raport molar amestec oxidant grafit – 10 :1) și 10 părți în volum apă oxigenată 30% ; amestecul obținut, care, treptat se transformă într-un grafit expandat cu morfologie vermiculară caracteristică, este lăsat să reacționeze timp de 1 -12 ore. Produsul poate fi purificat prin îndepărtarea urmelor de acid prin spălare cu etanol și apă distilată.

Avantajele invenției sunt următoarele :

- nu sunt necesare echipamente/instalații costisitoare de procesare ci doar echipamente uzuale de laborator
- numărul etapelor de sinteză este redus
- condițiile de sinteză nu implică temperaturi sau presiuni mari
- condiții blânde de reacție: reacție de oxidare blândă
- procedeu simplu, economic, poluare moderată
- procedeu pretabil pentru scalare la nivel industrial
- cu toate că nu sunt implicate temperaturi înalte de tratament se asigură un volum de expandare al produsului final comparabil cu cel obținut prin metodele cunoscute
- volumul de expandare poate fi controlat prin raportul molar al reactanților raportat la materia prima (grafitul natural)
- conductivitate electrică a grafitului expandat : 0.1-2Ω
- densitate aparentă: 0.5-1.5 g/cm³
- grafitul expandat obținut prin acest procedeu poate fi utilizat pentru obținerea de grafene sau materiale de tip *graphene-like* prin exfoliere în fază lichidă

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figura 1, figura 2 și figura 3, care reprezintă :

Fig.1. Imagini din timpul procedurii de obținere a grafitului expandat, conform invenției : a. la 10 minute de la inițierea sintezei; b. la 45 min de la inițierea sintezei; c. 2 ore de la inițierea sintezei.

Fig.2. Grafit expandat pulbere, conform invenției.

Fig.3. Microscopie electronică de baleiaj-grafit expandat, conform invenției.

Procedul de obținere a grafitului expandat în condiții normale de temperatură și presiune, conform invenției, se realizează după următoarea tehnologie :

În vederea obținerii de grafit expandat în condiții standard de temperatură și presiune, conform invenției, se folosesc următoarele materii prime:

- Grafit natural (10 mesh) 99% puritate (Alpha Aesar)
- $\text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8$ reactiv pentru analiză (Fisher Chemical)
- H_2SO_4 (98%) - Chimexim
- H_2O_2 (30%) - Chimexim

Pentru obținerea grafitului expandat conform invenției, materiile prime se dozează și se prelucrează după procedul următor:

Etapa 1

La temperatura camerei, 5 părți în greutate de $\text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8$ se amestecă cu 10 până la 20 părți în volum de acid sulfuric concentrat peste care se adaugă timp de 30 min. grafit natural (raport molar amestec oxidant grafit – 10 :1) și 10 părți în volum apă oxigenată 30% . Amestecul obținut este lăsat să reacționeze timp de 1-12 ore. Pentru îndepărtarea excesului de acid produsul final se spală cu etanol și apă distilată până la pH 6.

Prin aplicarea *procedurii de obținere a grafitului expandat în condiții standard de temperatură și presiune* conform invenției, se obțin următoarele caracteristici:

- morfologie vermiculară
- conductivitate electrică nanoparticule: 0.1-1 Ω (în funcție de timpul alocat reacției)
- densitate aparentă: 0.5-1 g/cm³
- volum de expandare : 300 ml/1g
- capacitate de aglomerare fără liant

Bibliografie:

1. E.V. Strativnov, Design of Modern Reactors for Synthesis of Thermally Expanded Graphite. *Nanoscale Res Lett* 10, (2015),245.
2. A.D. Lucking, L. Pan, D.L. Narayanan, C.E.B. Clifford, Effect of expanded graphite lattice in exfoliated graphite nanofibers on hydrogen storage, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12,710–12,717.
4. A. Bhattacharya, A. Hazra, S. Chatterjee, P. Sen, S. Laha, I. Basumallick, Expanded graphite as an electrode material for an alcohol fuel cell, *J. Power Sources* 136 (2004) 208–210.
5. C. Calas-Blanchard, T. Noguer, M. Comtat, S. Mauran, J.L. Marty, Potentialities of expanded natural graphite as a new transducer for NAD⁺-dependent dehydrogenase amperometric biosensors, *Anal. Chim. Acta* 484 (2003) 25–31.
6. W. Li, C. Han, W. Liu, M.H. Zhang, K.Y. Tao, Expanded graphite applied in the catalytic process as catalyst support, *Catal. Today* 125 (2007) 278–281.
7. W.C. Shen, S.Z. Wen, N.Z. Cao, L. Zheng, W. Zhou, Y.J. Liu, J.L. Gu, Expanded graphite—a new kind of biomedical material, *Carbon* 37 (1999) 356–358.
8. L. B. Ebert, Intercalation Compounds of Graphite, *Annual Review of Materials Science*, 1976, 6:1, 181-211.
7. D.D.L. Chung, Exfoliation of graphite, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 4190–4198.
9. N. Sykam, K.K. Kar, Rapid synthesis of exfoliated graphite by microwave irradiation and oil sorption studies, *Mater. Lett.* 117 (2014) 150–152.
10. L. Dong, Z. Chen, S. Lin, K. Wang, C. Ma, H. Lu, Reactivity-controlled preparation of ultra large graphene oxide by the chemical expansion of graphite, *Chem. Mater.* 29 (2017) 564–572
11. H. Wang, C. Wei, K. Zhu, Y. Zhang, C. Gong, J. Guo, J. Zhang, L. Yu, J. Zhang, Preparation of graphene sheets by electrochemical exfoliation of graphite in confined space and their application in transparent conductive films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 34456–34466.
12. J. Li, M. Li. Preparation of expandable graphite with ultrasound irradiation. *Materials Letters*, (2007), 61(28): 5070-5073.
13. Zhu F-l, Yang Z, Zhao J-p, et al. Microwave-assisted preparation of expanded graphite/sulfur composites as cathodes for Li-S batteries. *New Carbon Materials*, 2016, 31(2): 199-204.
14. V. Sridhar, J. Jeon, I. Oh. Synthesis of graphene nano-sheets using eco-friendly chemicals and microwave radiation, *Carbon*, 48 (10) (2010), pp. 2953-2957.

Revendicare

Procedeu de obținere a grafitului expandat în condiții standard de temperatură (20-25 °C) și presiune atmosferică, caracterizat prin aceea că, în prima etapă se obține o soluție omogenă, vâscoasă prin amestecarea a 5 părți în greutate $\text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8$ cu 10 până la 20 de părți în volum de acid sulfuric concentrat peste care se adaugă timp de 30 min. grafit natural (raport molar amestec oxidant grafit – 10 :1) și 10 părți în volum apă oxigenată 30%, amestec care, lăsat să reacționeze timp de 1-12 ore, se transformă treptat într-un grafit expandat cu proprietăți fizico-chimice și morfologie vermiculară, similare grafitului expandat obținut prin procedee termice (ce necesită temperaturi de 900-1000°C), procedee electrochimice sau prin iradiere.

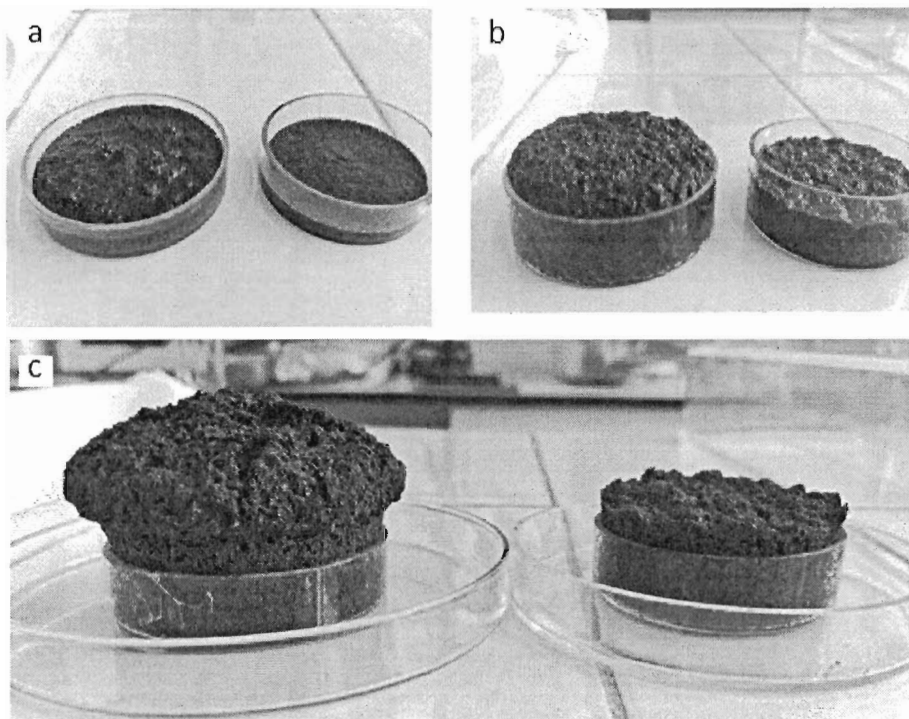


Fig.1. Imagini din timpul procedului de obtinere a grafitului expandat, conform invenției : a. la 10 minute de la inițierea sintezei ; b. la 45 min de la inițierea sintezei ; c. 2 ore de la inițierea sintezei.

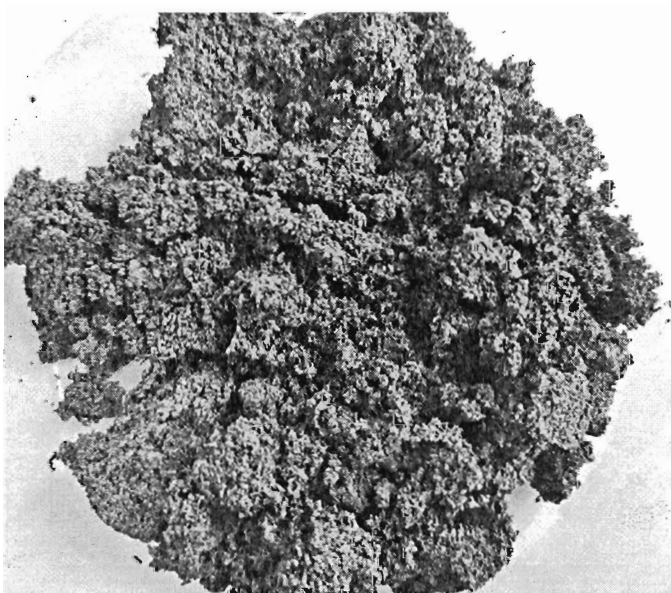


Fig.2. Grafit expandat pulbere, conform invenției

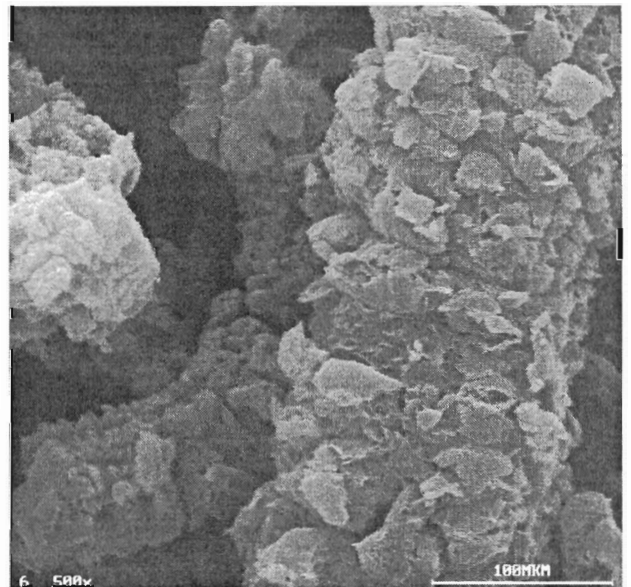


Fig.3. Microscopie electronică de baleiaj grafit expandat, conform invenției