(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Bucureşti

ROMÂNIA

(11) **RO 137281 B1**

(51) Int.Cl.
B01J 27/24 (2006.01);
B01J 35/02 (2006.01);
C01B 32/00 (2017.01)

(12) # BREVET DE INVENŢIE

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

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

(45) Data publicării menţiunii acordării brevetului: **28/03/2025** BOPI nr. **3/2025**

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAŢIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII CRIOGENICE ŞI IZOTOPICE - ICSI RÂMNICU VÂLCEA**, *STR. UZINEI NR. 4,OP RÂURENI, CP 7, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO*

(72) Inventatori:
• **MARIN ELENA**, *STR.GORUNULUI, NR.15, SAT BUDEŞTI, COMUNA BUDEŞTI, 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*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
Y. JI, X. ZHANG, Y. ZHU, B. LI, Y. WANG, J. ZHANG, Y. FENG, "NICKEL NANOFIBRES SYNTHESIZED BY THE ELECTROSPINNING METHOD", MATERIALS RESEARCH BULLETIN, VOL. 48, PP. 2426-2429, 2013; US 8404174 (B2); US 2008255492 (A1)

(54) # MATERIALE CARBONICE POROASE SUB FORMĂ DE NANOFIBRE DE NICHEL ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE A ACESTORA

Examinator: **inginer chimist PIŢU MARCELA**

Orice persoană are dreptul să formuleze în scris şi motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenţie, în termen de 6 luni de la publicarea menţiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 137281 B1

Invenţia se referă la materiale carbonice poroase decorate cu nanoparticule de nichel şi la procedeul de obţinere a acestora.

Este cunoscută din brevetul **US 8404174** (**B2**) o metodă pentru producerea nanofibrei de carbon, pe care se depun particule fine de diverse metale tranziţionale distribuite uniform, s-a amestecat timp de 48 h poliacrilonitril, acetilacetonat de fier (III), acetilacetonat de nichel (II), acetilacetonat de cobalt (III) şi N,N-dimetilformamidă, soluţia obţinută a fost filată printr-o duză cu diametrul interior de 50 µm; distanţa între duză şi colector a fost de 30 cm, puterea câmpului electric a fost de 2 kV/cm, iar viteza de alimentare a fost de 0,1 ml/m, nanofibrele obţinute au fost mai întâi uscate în aer la 60°C timp de 2 h şi încălzite sub atmosferă de azot în intervalul de temperatură 180°C până la 300°C timp, de 16 h, obţinându-se nanofibre polimerice, care conţin particule fine de metale tranziţionale, între care şi nichel.

Este cunoscut din cererea de brevet **US 2008255492** (**A1**) un material fibros absorbant cuprinzând fibre preparate prin filare în topitură, filare cu solvent, filare uscată sau electrofilare a unei compoziţii de polimer având o capacitate de absorbţie a apei de cel puţin 10 g/g compoziţie polimerică şi cuprinzând un copolimer bloc hidrofil termoplastic precum şi pansamente cuprinzând plăgi astfel de material fibros absorbant.

Pe de o parte, fibrele de carbon sunt materiale cu conţinut foarte ridicat de carbon (peste 90%). La nivel atomic, o fibră este compusă din foi de carbon poliaromatic 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 şi de procedeul de preparat folosit.

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

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

Pe de altă parte, un procedeu recent pentru producere fibre este electrofilarea (electrospinning) cu ajutorul unui câmp de înaltă tensiune, care permite obţinerea de fibre polimerice neţesute, iar ulterior, prin carbonizarea acestora se pot produce materiale carbonice. În ultimii ani, procesul a fost îmbunătăţit, astfel încât, în prezent procesul este foarte simplu şi constă în producerea de fibre polimerice din diverse soluţii polimerice vâscoase. Pe scurt, soluţia de polimer este introdusă în seringa ataşată dispozitivului de filare şi direcţionată 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 şi colector), precum şi a geometriei specifice a picurilor vâscoase de polimer lichid, la o valoare specifică a câmpului electric se vor depune pe colector filamente subţiri de polimer. Depunerea fibrelor polimerice descrie o traiectorie nerectilinie, ceea ce conferă un aspect de material neţesut. Parametrii şi condiţiile de operare (tipul solventului, concentraţia şi

vâscozitatea soluţiei de precursor, tipul şi masa moleculară a polimerului, distanţa între vârful acului seringii şi colector, potenţialul aplicat între cei doi electrozi, viteza cu care se mişcă tamburul, debitul soluţiei de polimer, care intră în câmpul electric) permit controlul proprietăţilor chimice, mecanice şi morfologice. Acest procedeu permite producerea fibrelor cu diametre micro şi nanometrice cu costuri reduse şi în cantităţi importante ca să poată fi transpus la scară industrială.

Datorită faptului că nanofibrele de carbon oferă o bună conductivitate electrică, termică, suprafaţă specifică şi porozitate mare, stabilitate chimică şi rezistenţă mecanică, s-a investigat producerea de nanofibre de carbon cu diametre de micrometri/nanometri decorate cu metale, folosind această tehnică descrisă mai sus, procedeul folosind o soluţie de polimer pentru electrofilare.

Există un interes ştiinţific semnificativ pentru confecţionarea 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 [**Darrell H. Reneker, Haoqing Hou, US 20090068461 A1; *Carbon nanotubes on carbon nanofiber substrate*; Ioannis Chasiotis, Mohammad, Naraghi, Salman N. Arshad US 8,608,992 B2; *Carbon nanofibers derived from polymer nanofibers and method of producing the nanofibres*; Upma Sharma; Quynh Pham, John Marini, Xuri Yan, Lee Core, US9194058B2; *Electrospinning process for manufacture of multi-layered structures*; H. Nakanishi,H. Arikawa,K. Uchisasai; US 8404174 B2; *Method for producing carbon nanofiber supporting metal fine partide*, Mar. 26,2013**].

Nanofibrele au fost calcinate în intervalul de temperatură de 1100˚C până la 2000˚C timp de 2 h şi s-au obţinut nanofibre de carbon decorate cu particule fine de metale. S-a confirmat faptul că nanofibrele de carbon conţin particule metalice şi sunt lipsite de prezenţa elementului azot, deci polimerul iniţial a fost complet carbonizat.

Conform acestui brevet, studiul experimental descris nu prezintă concentraţia de nichel obţinută în urma aplicării metodei descrise în brevet; în plus, nu sunt precizate detalii ale proprietăţilor texturale pentru nanofibrele obţinute (suprafaţă specifică, volumul porilor, raza porilor) ori ale compoziţiei elementare.

Y. Ji, X. Zhang, Y. Zhu, B. Li, Y. Wang, J. Zhang, Y. Feng, *Nickel nanofibers synthesized by the electrospinning method*, Materials Research Bulletirt, 48, 2013) descrie prepararea de nanofibre de nichel prin electrofilarea dintr-o soluţie de alcool polivinilic (PVA) şi azotat de nichel, ca soluţie de precursor, urmată de calcinarea la temperaturi ridicate. Rezultatele indică faptul că: PVA şi azotatul de nichel au fost aproape complet descompuse la 460˚C şi produsele cu nanofibre de nichel pur au structură cubică centrată pe faţă (fcc). În plus, nanofibrele de nichel preparate posedă o structură continuă cu suprafaţă aspră şi 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 soluţie de alcool polivinilic (20 g PVA în 80 ml apă distilată, 1 h, 80˚C); după ce PVA a fost dizolvat complet, soluţia a fost răcită la temperatura camerei şi apoi s-a amestecat cu soluţia saturată de azotat de nichel (cu un raport volumic de 3:7) prin agitare timp de 1 h. Soluţia obţinută a fost încărcată într-o seringă de plastic prevăzută cu un ac din oţel inoxidabil (diametrul interior de 0,42 mm), în acest experiment, s-a aplicat acului o tensiune de 15 kV, iar distanţa dintre ac şi colector a fost de aproximativ 15 cm. Nanofibrele compozite de PVA/$Ni(NO_3)_2$ $6H_2O$ obţinute după electrofilare au fost calcinate în cuptor tubular în aer la 500˚C timp de 3 h cu o viteză de creştere de 1˚C/min. Acest studiu a urmărit degradarea

PVA şi 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 obţinut nanofibre de nichel pur.

D. Aussawasathien, E. Sancaktar, Nickel Nanofibers Manufactured via Sol-Gel and Electrospinning Processes for Electrically Conductive Adhesive Applications, Chem. Engineering, 2020, 4(2), 26 descrie fibre electrofilate obţinute din polifvinil pirolidonă) PVP şi acetat de nichel $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ utilizând tehnica de prelucrare sol gel şi electrofilare. Nanofibrele de oxid de nichel (NiO) au fost obţinute ulterior prin calcinarea la temperatură înaltă a fibrelor precursoare, adică a nanofibrelor compozite de acetat de PVP/$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, la 700°C timp de 10 h. 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 îmbunătăţi proprietăţile electrice şi pentru a preveni oxidarea suprafeţei.

Conform acestui studiu, o soluţie formată din PVP (2,2 g, M.W. = 120000) într-un amestec de apă distilată şi etanol (1:1) au fost picurate încet în soluţia apoasă de acetat de Ni (1 g $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ şi 3 g H_2O, M.W. = 176,80) la 60°C sub agitare mecanică timp de 5 h. S-a obţinut o soluţie de gel vâscos de culoare verde limpede de compozit PVP/$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, care apoi a fost introdus în seringă. Soluţia a fost menţinută sub agitare şi încălzită pentru a preveni precipitarea complexului metalic. O tensiune de 30 kV a fost aplicată soluţiei printr-un fir de cupru cu distanţa dintre vârful seringii (cu diametrul de 1,25 mm), iar colectorul s-a ţinut la aproximativ 30 cm. Fibrele au fost colectate pe folie de aluminiu, care serveşte drept contra electrod. Fibrele 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 h pentru a produce nanofibre de NiO. Reducerea nanofibrelor de NiO a fost efectuată într-un cuptor închis cu flux de gaz N_2 şi H_2 la 400°C timp de 1 h. Metalul redus a fost răcit lent în cuptor în atmosferă de N_2 gazos pentru a preveni reoxidarea până când cuptorul se răceşte la temperatura camerei. Dezavantajul acestui studiu este tensiunea mare aplicată (30 kV), timpul îndelungat pentru a se obţine nanofibrele de carbon, precum şi necesitatea încălzirii şi agitării soluţiei din seringă (încălzirea şi agitarea fiind necesare datorită vascozităţii mari a soluţiei, 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 şi asamblarea nanofibrelor de metale tranziţionale feromagnetice. Utilizând tehnica de electrofilare, urmată de un tratament termic ulterior, au fost pregătite nanofibre uniforme de Fe, Co şi Ni cu diametre de ~ 25 nm şi lungimi mai mari de 100 µm. Folosind un colector de fibre special conceput, se asamblează în mod convenabil nanofibrele magnetice în reţele aliniate. Nanofibrele metalice magnetice electrofilate au proprietăţi magnetice unice, cu mult îmbunătăţite în raport cu materialele în vrac. Caracteristicile remarcabile ale acestei abordări pentru a obţine nanostructură magnetică unidimensională sunt eficacitatea şi uşurinţa de asamblare.

Conform acestui studiu, din punct de vedere experimental, pentru a sintetiza nanofibrele de Fe, Co şi Ni, s-au pregătit mai întâi nanofibre de Fe_2O_3, CoO şi NiO prin combinaţia de electrofilare şi procesul sol-gel. Pentru a electrofila fibrele precursoare, s-a pregătit o soluţie apoasă care conţine poli(acetat de vinil (PVAC) şi azotaţii metalelor menţionate. 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 h pentru a asigura dizolvarea PVA. Peste această soluţie au fost adăugate 0,25 g sare (sub formă de azotat) ale metalelor: Fe, Co şi Ni şi

agitate timp de 10 h. Soluţia de precursor obţinută fost introdusă într-o seringă cu ac din oţel inoxidabil. Acul a fost conectat la o sursă de alimentare de înaltă tensiune şi poziţionat 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/h) a fost evacuat de la vârful acului. Solventul s-a evaporat şi pe colector s-au direcţionat fibre. Fibrele colectate au fost calcinate la 500˚C timp de 4 h în aer, urmate de calcinare la 400˚C timp de 1 h într-o atmosferă de hidrogen pentru a obţine nanofibre de Fe, Co şi Ni.

Aceasta constituie o nouă strategie pentru sinteza simplă a nanofibrelor de metale tranziţionale feromagnetice. Nanofibrele uniforme de Fe, Co şi Ni au fost preparate prin electrofilare şi tratament termic ulterior (500˚C pentru 4 h în aer urmată de calcinare în atmosferă de hidrogen timp de 1 h la 400˚C). Nanofibrele sintetizate au demonstrat proprietăţi feromagnetice cu îmbunătăţiri coercitive. Lucrarea de mai sus menţionează că reţelele aliniate de nanofibre metalice, precum şi nanofibre simple orientate, pot fi, de asemenea, preparate folosind un colector de fibre modificat. Prin ajustarea unui număr de parametrii de fabricaţie, diametrul nanofibrelor poate fi mai mult variat într-un mod controlabil, iar proprietăţile nanofibrelor pot fi controlate magnetic în continuare şi reglate cu ajutorul acestor mijloace. Aceste nanofibre magnetice pot fi utilizate la fabricarea materialelor magnetice de înaltă densitate, senzori magnetici, magneţi 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 obţine soluţia de precursor (11 h), precum şi tensiunea mare (25 kV).

H. El-Maghrabi, A. Nada, M. Bekheet, S. Roualdes, W. Riedel, et al., *Coaxial nanofibers of nickel/gadolinium oxide/nickei oxide as highiy effective electrocatalysts for hydrogen evolution*, Journal of Colloid and Interface Science, Elsevier, 2021, 587, pp. 457-466 descrie prepararea unor heterostructuri noi din nanofibre (NF) Ni/Gd_2O_3/NiO prin tehnica de electrofilare. Materialele preparate prezintă performanţe electrocatalitice ridicate pentru reacţia de formare a hidrogenului (HER) cu activităţi cu potenţial de debut la 89 mV, care este aproape apropiată de cea a platinei. Proprietăţile chimice şi electronice ale materialelor sintetizate au fost optimizate sub formă de heterostructuri coaxiale Ni/Gd_2O_3/NiO; NiO IMF cu $Gd3^+$ şi s-a indicat că s-au îmbunătăţit substanţial conductivitatea electrică, dar şi cinetica reacţiei HER.

Conform acestui studiu, din punct de vedere experimental, 0,5 g de acetat de nichel tetrahidrat şi 0,0477 g de azotat de gadoliniu hexahidrat au fost dizolvate într-un amestec de solvenţi de 2 mL DMF şi 2 mL etanol cu agitare peste noapte (soluţie precursor) pentru a obţine raportul Ni:Gd = 2,009:0,106 moli. 0,5 g de polivinil pirolidona (PVP) dispersată în 4 mL etanol prin agitare peste noapte au fost apoi adăugate la soluţia de precursor. Nanofibrele au fost obţinute la un potenţial de 25 kV cu o viteză polimer de 2 ml/h din soluţia preparată. Nanofibrele au fost depuse pe o bobină rotativă acoperită cu o folie de aluminiu cu o viteză de rotaţie de 400 rpm distanţa 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 h sub aer sau atmosferă de Ar. Totuşi, 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 cunoaşte faptul că, fibrele obţinute din poliacrilonitril (PAN) reprezintă cea mai mare parte a armăturilor utilizate în compozite. Acest lucru se datorează faptului că pot avea proprietăţi mecanice bune, în timp ce au un cost de fabricaţie moderat. PAN este un polimer având formula [-CH 2-CH (CN)-]$_n$. Etapele de formare poliacrilonitril sunt următoarele (I)

obţinerea monofilamentelor prin rotirea şi întinderea polimerului, etapa care face posibilă deja obţinerea unei orientări preferenţiale a lanţurilor 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 şi 1500°C are ca rezultat eliminarea celei mai mari părţi a elementelor H, N şi O. Ciclizarea polimerului continuă şi se obţine o fibră cu structură dezordonată.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenţia constă în obţinerea unor materiale carbonice poroase sub formă de nanofibre de carbon decorate cu particule de nichel, cu rezistenţă mecanică, cu structură poroasă rigidă şi permeabilă.

Materiale carbonice poroase sub formă de nanofibre de carbon decorate cu particule de nichel, conform invenţiei sunt formate din fibre de carbon provenite din precursorul poliacrilonitril sub formă de soluţie în dimetilformamidă în proporţie masică de 7,49:92,5% şi nichel sub formă de sare selectată dintre azotat de nichel, acetat de nichel sau acetilacetonat de nichel în proporţie masică de 0,19-0,56%, produsul final având suprafaţă specifică BET cuprinsă între 3...46 $m^2 g^{-1}$ şi volum total de pori cuprins între 0,005...0,08 $cm^3 g^{-1}$.

Procedeu de obţinere a materialelor carbonice poroase sub formă de nanofibre de carbon decorate cu particule de nichel conform invenţiei, cuprinde următoarele etape:

- prepararea unei soluţii de poliacrilonitril în dimetilformamidă în proporţie masică de 7,49:92,5% şi adăugarea de precursor de nichel: azotat de nichel; acetat de nichel; acetilacetonat de nichel în proporţie masică de 0,19-0,56%, la 70°C, sub agitare ultrasonică timp de 4 h şi 30 min;
- electrofilarea soluţiei finale în câmp de tensiune înaltă la un potenţial de 18 kV cu o viteză a polimerului de 0,13 ml/min din soluţia preparată;
- carbonizarea fibrelor polimerice filate la o temperatură cuprinsă între 1200...1400°C cu o viteză de încălzire de 5°C min^{-1} în atmosferă inertă de azot, cu menţinerea unui regim termic constant timp de 2 h.

Materialele carbonice decorate cu Ni, conform invenţiei, elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că sunt alcătuite dintr-un amestec de fibre de carbon obţinute prin procesul de electrofilare a unui polimer uzual - poliacrilonitril şi 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 aceleaşi condiţii de operare (variaţia de potenţial, viteza de rotaţie a tamburului, debitul de soluţie, distanţa vârfului de ac faţă de tamburul rotativ).

În procedeul de obţinere a materialelor carbonice poroase decorate cu nanoparticule de nichel, conform acestei invenţii, 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 încă 4 h şi 30 min. Soluţia obţinută este transferată într-o seringă ataşată dispozitivului de ultrafilare.

Prepararea acestei soluţii de polimer amestecat cu o sare de nichel prezintă avantajul realizării *in situ* a reacţiei ulterioare de reducere a sării de Ni în timpul pre-carbonizării, cu efect asupra stabilităţii fibrelor carbonice decorate precum şi asupra proprietăţilor morfologice.

Conform acestei invenţii, 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 soluţie care conţine 2 g de poliacrilonitril (7,49%) şi 26 ml de N, N-dimetilformamidă (92,5%) ultrasonată la o temperatură de 70°C timp de 2 h. Se adaugă diferite cantităţi de azotat de nichel, acetat de nichel, acetilacetonat de nichel, cuprinse între 0,05-0,15 g (0,19-0,56%). Se continuă agitarea în baie ultrasonică timp de 2 h şi 30 min la 70°C. Soluţia

obţinută a fost încărcată într-o seringă de plastic de 30 ml, prevăzută cu ac din oţel inoxidabil. Nanofibrele au fost obţinute la un potenţial de 18 kV cu o viteză a polimerului de 0,13 ml/min din soluţia preparată. Nanofibrele au fost depuse pe un tambur acoperit cu folie de aluminiu, distanţa 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 h.

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

Se prezintă în continuare exemple de realizare a procedeului de obţinere de materiale carbonice decorate cu Ni, conform invenţiei:

- tabelul 1, prezintă analiza compoziţională pentru probelor de Ni/C preparate;
- tabelul 2, prezintă proprietăţile texturale pentru probelor de Ni/C preparate;
- fig. 1, prezintă imaginile TEM pentru materiale carbonice poroase decorate cu Ni, cu referire la un material carbonic poros decorat cu 3,1% Ni şi la un material decorat cu 0,7% Ni;
- fig. 2, prezintă izotermele de adsorbţie-desorbţie a azotului obţinute prin metoda BET, referire la un material carbonic poros decorat cu 3,1% Ni şi la un material decorat cu 0,7% Ni;
- fig. 3, prezintă distribuţia mărimii porilor prin metoda BJH, referire la un material carbonic poros decorat cu 3,1% Ni şi la un material decorat cu 0,7% Ni;
- fig. 4, prezintă analiza TGA, cu referire la un material carbonic poros decorat cu 3,1% Ni şi la un material decorat cu 0,7% Ni.

Metoda prin care s-a determinat conţinutul de nichel din materialele preparate a fost supunerea probelor la o mineralizare/extracţie cu un amestec de acid sulfuric, percloric şi fluorhidric, urmată de o extracţie cu apă regală. Digestorul cu microunde folosit a fost un sistem Milestone, MEGA 1200. Metoda de mineralizare/extracţie a fost: 2ml H_2SO_4 + 2ml $HClO_4$ + 2ml HF - program de putere (5 min la 250 W, 5 min la 400 W, 5 min la 650 W, 5 min la 250 W). Fiolele au fost răcite, depresurizate şi s-au adăugat 3 ml de apă regală. Determinarea de Ni a fost efectuată prin spectrometrie de absorbţie atomică, folosind flacăra ca sistem de atomizare. Echipamentul folosit a fost Varian 240FS DUO. Rezultatele privind conţinutul de Ni pentru fiecare probă sunt prezentate în tabelul 1. S-a obţinut un conţinut de Ni cuprins între 0,7 şi 3,5% (masic).

Măsurătorile texturale privind suprafaţa specifică, volumul de pori şi raza porilor s-au efectuat utilizând echipamentul Autosorb IQ (Quantachrome) prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET). Înainte de măsurătorile de adsorbţie propriu-zise, probele a fost degazate la 395 K, timp de minimum 2 h. Izotermele de adsorbţie şi desorbţie de azot au fost măsurate la 77 K, iar rezultatele sunt prezentate în fig. 2. Analizele de porozitate, respectiv volumul porilor şi raza porilor au fost estimate prin metoda Barret-Joyner-Halenda (BJH) şi sunt prezentate în fig. 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 şi 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 atmosferă de argon de la temperatura camerei până la 1000°C.

S-au obţinut materiale carbonice poroase decorate cu Ni, cu un conţinutul de Ni cuprins între 0,7 şi 3,5% (masic). Valorile obţinute pentru proprietăţile texturale indică o suprafaţă specifică cuprinsă între 3 şi 46 m^2 g^2, un volum total de pori cuprins între 0,005 şi

0,080 cm^3 g^{-1}. Izotermele din fig. 3 corespund tipului IV conform clasificării IUPAC, cu comportament tipic pentru structura mezoporoasă cu distribuţie uniformă a porilor. Datele de distribuţie a mărimii porilor au fost obţinute din metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Raza medie a porilor corespunzătoare pentru GO indică un vârf unimodal (între 1,965 şi 1,969 nm). Diametrele porilor sugerează o structură poroasă în toate cazurile. Diferenţa între volumul porilor probelor este legată de concentraţia diferită de Ni, funcţie de condiţiile de reacţie.

Analiză compoziţională pentru probele de Ni/C preparate conform prezentei invenţii

Tabelul 1

Proba	Cantitate precursor de Ni(g)	Compoziţie chimică (% masic)				
		C	H	O	N	Ni
Ni/Ci 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

Proprietăţile texturale pentru probele de Ni/C preparate conform prezentei invenţii

Tabelul 2

Proba	Suprafaţă specifică (mV)	Volumul de pori BJH (cm^3g^-1)	Raza medie a porilor (BJH)Å
Ni/Ci 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

Revendicări

1. Materiale carbonice poroase sub formă de nanofibre de carbon decorate cu particule de nichel, **caracterizate prin aceea că**, sunt formate din fibre de carbon provenite din precursorul poliacrilonitril sub formă de soluţie în dimetilformamidă în proporţie masică de 7,49:92,5% şi nichel sub formă de sare selectată dintre azotat de nichel, acetat de nichel sau acetilacetonat de nichel în proporţie masică de 0,19-0,56%, produsul final având suprafaţă specifică BET cuprinsă între 3...46 $m^2 g^{-1}$ şi volum total de pori cuprins între 0,005...0,08 $cm^3 g^{-1}$.

2. Procedeu de obţinere a materialelor carbonice poroase sub formă de nanofibre de carbon decorate cu particule de nichel, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:

- prepararea unei soluţii de poliacrilonitril în dimetilformamidă în proporţie masică de 7,49%:92,5% şi adăugarea de precursor de nichel: azotat de nichel; acetat de nichel; acetilacetonat de nichel în proporţie masică de 0,19%-0,56%, la 70°C, sub agitare ultrasonică timp de 4 h şi 30 min;
- electrofilarea soluţiei finale în câmp de tensiune înaltă la un potenţial de 18 kV cu o viteză a polimerului de 0,13 ml/min din soluţia preparată;
- carbonizarea fibrelor polimerice filate la o temperatură cuprinsă între 1200...1400°C cu o viteză de încălzire de 5°C min^{-1} în atmosferă inertă de azot, cu menţinerea unui regim termic constant timp de 2 h.

(51) Int.Cl.
B01J 27/24 (2006.01);
B01J 35/02 (2006.01);
C01B 32/00 (2017.01)

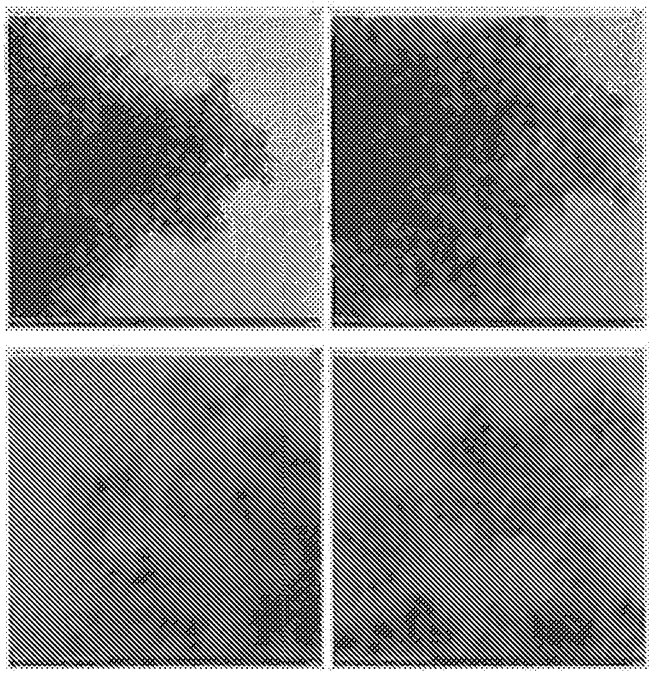


Fig. 1

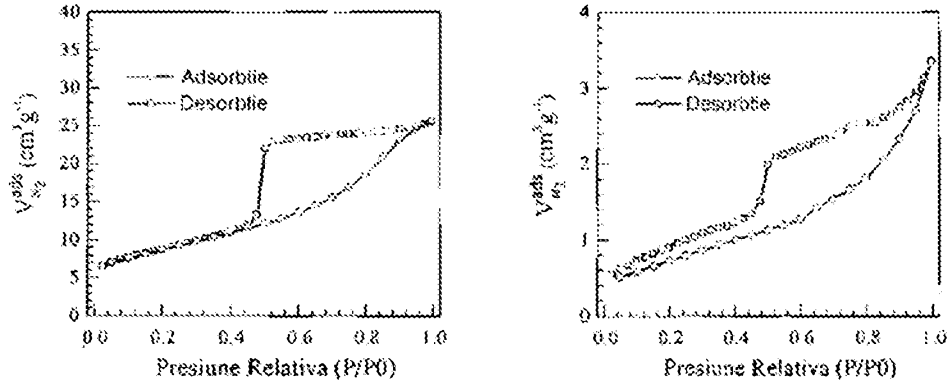


Fig. 2

(51) Int.Cl.
B01J 27/24 (2006.01);
B01J 35/02 (2006.01);
C01B 32/00 (2017.01)

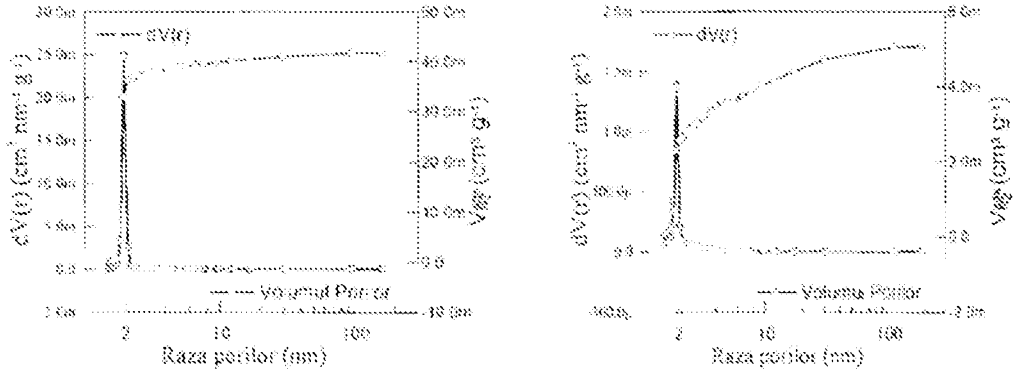


Fig. 3

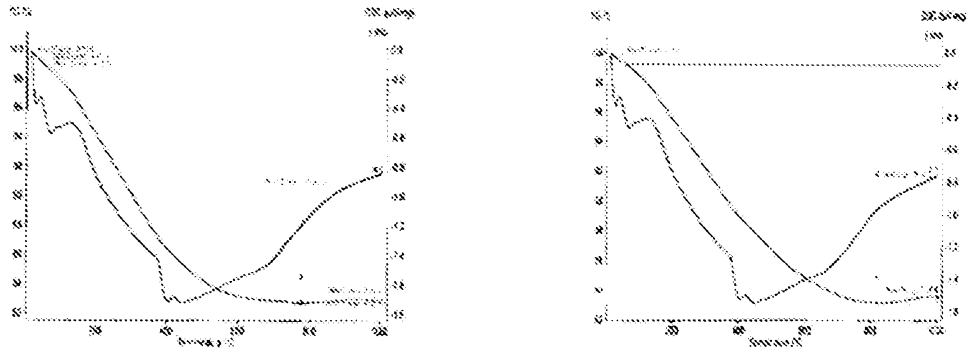


Fig. 4

Editare şi tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenţii şi Mărci
sub comanda nr. 94/2025