



(11) RO 130085 B1

(51) Int.Cl.

C23C 16/26 (2006.01),

C23C 16/44 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00481**

(22) Data de depozit: **28/06/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2018** BOPI nr. **3/2018**

(41) Data publicării cererii:
27/02/2015 BOPI nr. **2/2015**

(73) Titular:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE,
STR. DONATH NR. 65-103, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO

(72) Inventatori:
• PRUNEANU STELA MARIA, STR. HOREA
NR. 37-39, AP. 43, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• BIRIŞ ALEXANDRU RADU, STR. MORICZ
ZSIGMOND NR. 12, AP. 1, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO;
• LAZĂR DIANA MIHAELA, STR. DONATH,
BL. XV, AP. 24, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• COROŞ MARIA, STR. VIDRARU NR. 1,
BL. 98, AP. 4, ET.1, MEDIAŞ, SB, RO;

• POGĂCEAN FLORINA, STR. CALISTRAT
HOGAŞ NR. 4, AP. 1, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
S. PRUNEANU, A. R. BIRIŞ, F.
POGĂCEAN, D. M. LAZĂR, "NOVEL
MULTIFUNCTIONAL GRAPHENE SHEETS
WITH ENCASED Au/Ag NANOPARTICLES
FOR ADVANCED ELECTROCHEMICAL
ANALYSIS OF ORGANIC",
CHEMPHYSCHM, VOL. 13, PP.
3632-3639, 2012; S. PRUNEANU, F.
POGĂCEAN, A. R. BIRIŞ, M. COROS, F.
WATANABEB, E. DERVISHIB, A. S. BIRIŞ,
"ELECTRO-CATALYTIC PROPERTIES OF
GRAPHENE COMPOSITES CONTAINING
GOLD OR SILVER NANOPARTICLES",
ELECTROCHIMICA ACTA, VOL. 89, PP.
246-252, 2013

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI MATERIAL COMPOZIT
PE BAZĂ DE GRAFENE ȘI NANOPARTICULE BIMETALICE,
ȘI UTILIZAREA ACESTUIA**

Examinator: inginer chimist PIȚU MARCELA



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

RO 130085 B1

Invenția se referă la domeniul nanotehnologiei, mai precis la prepararea unui nanomaterial compozit pe bază de grafene și nanoparticule bimetalice de AuAg, utilizat ulterior la îmbunătățirea performanțelor electrochimice ale unui electrod metalic de platină, în vederea folosirii acestuia la detectarea unui compus organic, carbamazepina.

Grafenele sunt printre cele mai extraordinare nanomateriale, având proprietăți mecanice, termice și optice. Datorită suprafeței specifice mari și a mobilității ridicate a purtătorilor de sarcină ($200000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, “*Electric field effect in atomically thin carbon films*”, *Science*, 2004, 306, pp. 666-669], grafenele îmbunătățesc procesele de transfer de electroni. În plus, structura bidimensională a grafenelor este deosebit de atractivă pentru atașarea de nanoparticule metalice/bimetalice.

Este cunoscut, din literatură [S. Pruneanu, A. R. Biriş, F. Pogăcean, D.M. Lazăr, “*Novel Multifunctional graphene sheets with encased Au/Ag Nanoparticles for Advanced Electrochemical Analysis of Organic*”, *ChemPhysChem*; Volume 13, Issue 16; November 12, 2012; pp. 3632-3639], faptul că sinteza grafenelor decorate cu nanoparticule de aur și argint (Gr-Au-Ag) se poate realiza prin depunere chimică de vapori pe un catalizator pe bază de MgO, utilizând metanul ca sursă de carbon.

De asemenea, este cunoscut, din articolul S. Pruneanu, F. Pogăcean, A. R. Biriş, M. Coros, F. Watanabeb, E. Dervishib, A. S. Biriş “*Electro-catalytic properties of graphene composites containing gold or silver nanoparticles*”, *Electrochimica Acta*, Volume 89, 1 February 2013, pp. 246-252, faptul că nanostructurile compozite pe bază de grafene decorate cu nanoparticule de aur sau argint (denumite Gr-Au și, respectiv, Gr-Ag) au fost preparate separat, într-o singură etapă, prin depunere catalitică din stare de vapori cu încălzire inductivă (RF-cCVD) pe Au_x/MgO , respectiv Ag_x/MgO .

Conform datelor din literatură, o metodă de preparare a grafenelor decorate cu nanoparticule bimetalice este aceea de expunere a oxidului de grafit, împreună cu ioni metalici, la radiația UV-Vis sau IR [M. S. El-Shall, V. Abdelsayed, S. I. Al-Resayes, Z. A. M. Alothman, “*Production of graphene and nanoparticle catalysts supported on graphene using laser radiation*”, US patent No US 2012/0265122 A1, oct. 18, 2012].

O altă metodă de obținere de grafene decorate cu nanoparticule metalice este prin depunere electrochimică. Prin această metodă s-au obținut grafene decorate cu nanoparticule de aur și paladiu [Q. Wan, Y. Liu, Z. Wang, W. Wei, B. Li, J. Zou, N. Yang, “*Graphene nanoplatelets supported metal nanoparticles for electrochemical oxidation of hydrazine*”, *Electrochemistry Communications*, 2013, vol. 29, pp. 29-32]. Prin metoda depunerii catalitice din stare de vapori cu încălzire inductivă, au fost sintetizate grafene pe un catalizator de fier și cobalt, având ca suport oxidul de magneziu (Fe-Co/MgO) și folosind ca sursă de carbon acetilena [E. Dervishi, Z. Li, F. Watanabe, A. Biswas, Y. Xu, A. R. Biriş, V. Saini, A. S. Biriş, “*Large-scale graphene production by RF-cCVD method*”, *Chem. Commun.*, 2009, pp. 4061-4063]. Astfel de materiale compozite au demonstrat o mare versatilitate la fabricarea de senzori electrochimici și biosenzori, având excelente proprietăți analitice, demonstrează în detecția unor compuși farmaceutici [I. Aglietto, “*Graphene based electrodes for electrochemical reactions, and electrooxidation process for the removal of contaminants from liquids using said electrodes*”, US 2012/0031852 A1, feb. 9, 2012; K. -B. Lee, S. Myung, A. Solanki, “*Graphene-encapsulated nanoparticle-based biosensor for the selective detection of biomarkers*”, US 2012/0220053, Aug. 30, 2012. M. Briman, V. Joshi, “*Carbon-based electrodes with graphene modification*”, US 2012/0255860 A1, Oct. 11, 2012], dintre care menționăm carbamazepina, S-captoprilul, paracetamolul, etc.

Carbamazepina este un medicament din familia antiepilepticelor, în prezent fiind cel mai frecvent prescris pentru tratarea crizelor convulsive. Datorită importanței sale clinice, au fost dezvoltate multe tehnici analitice pentru detectia sa și a metabolitilor săi în fluidele biologice, inclusiv cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC) [E. Oh, E. Ban, J. S. Woo, C.-K. Kim, "Analysis of carbamazepine and its active metabolite, carbamazepine-10,11-epoxide, in human plasma using high-performance liquid chromatography", Anal Bioanal Chem, 2006, 386, pp. 1931-1936], cromatografia lichidă cuplată cu spectrometrie de masă [H. Breton, M. Cociglio, F. Bressolle, H. Peyriere, J. P. Blayac, D. Hillaire-Buys, "Liquid chromatography-electrospray mass spectrometry determination of carbamazepine, oxcarbazepine and eight of their metabolites in human plasma", Journal of Chromatography 5, 2005, 828, 1-2, 80-90], gaz cromatografia [Y. Kadioglu, F. Demirkaya, "Determination of carbamazepine in pharmaceutical dosage form using GC-FID", Chromatographia Supplement, 2007, 66, pp. 169-172].

Metodele convenționale enumerate mai sus sunt scumpe, necesită timp îndelungat de preparare a probelor și, în general, sunt laborioase. Metodele electrochimice permit reducerea timpului de analiză comparativ cu metodele spectrofotometrice sau cromatografice. Detectia electrochimică a carbamazepinei s-a realizat cu electrozi de grafit [S. Atkins, R. Jimenez-Perez, J. M. Sevilla, M. Blazquez, T. Pineda, J. Gonzalez-Rodriguez, "Electrochemical reduction of carbamazepine in ethanol and water solutions using a glassy carbon electrode", Int. J. Electrochem. Sci., 2013, 8, pp. 2056-2068], [R. Dominguez, T. González, P. Palo, J. Sánchez-Martin, "Electrochemical advanced oxidation of carbamazepine on boron-doped diamond anodes. Influence of operating variables", Ind. Eng Chem. Res., 2010, 49 (18), pp. 8353-8359], cu electrozi de mercur [W. Y. Lin, M. L. Pan, H. Y. Wang, Y. O. Su, P. W. Huang, "Analysis of carbamazepine serum by differential pulse voltammetry (DPV) and comparison with fluorescence polarization immunoassay (FPIA): an animal study", Med Chem Res, 2012, 21, pp. 4389-4394] și cu electrozi modificați cu grafene decorate cu nanoparticule de aur [S. Pruneanu, F. Pogăcean, A. R. Biriş, S. Ardelean, V. Canpean, G. Blanita, E. Dervishi, A. S. Biriş, "Novel graphene-gold nanoparticle modified electrodes for the high sensitivity electrochemical spectroscopy detection and analysis of carbamazepine", J. Phys. Chem. C, 2011, 115, pp. 23387-23394] și de argint [S. Pruneanu, F. Pogacean, A. R. Biris, M. Coros, F. Watanabe, E. Dervishi, A. S. Biris, "Electro-catalytic properties of graphene composites containing gold or silver"].

Invenția se referă la un procedeu de preparare a unui material compozit pe bază de grafene și nanoparticule bimetalice de aur și argint (grafene-AuAg) prin tehnica de depunere catalitică din stare de vapozi cu încălzire inductivă (RF-cCVD) (Radio Frequency - catalytic Chemical Vapor Deposition) pe un sistem catalitic format din nanoparticule de aur (Au) și argint (Ag) depuse pe oxid de magneziu (MgO), utilizând gazul metan (CH_4) ca sursă de carbon. Invenția se mai referă la o metodă de detectie a carbamazepinei (medicament anticonvulsivant) utilizând ca senzor un electrod modificat cu grafene și nanoparticule bimetalice de AuAg.

Problema tehnică se referă la procedeul de preparare a nanocompozitului pe bază de grafene și nanoparticule bimetalice de AuAg într-o singură etapă, printr-o metodă reproductibilă, care duce la obținerea unui material calitativ superior și de puritate ridicată. Acșt material a fost utilizat la modificarea suprafetei unui electrod metalic de platină și apoi la detectia electrochimică a carbamazepinei.

1 Procedeul de preparare a grafenelor decorate cu nanoparticule bimetalice de AuAg,
2 conform inventiei, este simplu, economic, materiile prime sunt usor accesibile si relativ
3 ieftine, comparativ cu alte metode de preparare a acestor comozite. Principalele avantaje
4 ale metodei de preparare propuse sunt:

- 5 - reducerea semnificativa a consumului de energie in timpul sintezei materialului
6 compozit;
7 - prevenirea formarii de carbon amorf sau a altor produsi secundari;
8 - metoda de detectie electrochimica a carbamazepinei este avantajoasa comparativ,
9 cu alte metode utilizate, electrodul modificat conform inventiei are calitate de detectie superioara
10 a electrodului nemodificat, precum limita de detectie mai scurta si activitatea electro-
11 catalitic mai buna.

12 Prepararea catalizatorilor cu metale nobile depuse pe diversi suporti se realizeaza
13 prin una dintre urmatoarele metode: co-precipitare, depunere/precipitare sau prin impregnare.
14 Nanoparticulele metalelor nobile, depuse pe oxizi metalici, pot furniza catalizatori activi pentru
15 un numar mare de reactii de importanta industriala. Conform inventiei, s-a preparat catalizatorul
16 mixt Au-Ag/MgO (Au 1,5% si Ag 1,5% in greutate) prin depunerea secventiala a aurului si
17 argintului pe pulbere de oxid de magneziu (MgO). Argintul a fost depus primul, prin impregnarea
18 suportului de MgO cu o solutie apoasa de AgNO₃. Apoi s-a depus aurul, prin metoda de
19 depunere - precipitare cu uree. După depunere, catalizatorul a fost tratat termic la 200°C, timp
20 de 2 h in aer, urmat de inca un tratament termic, de 3 h si 30 min la 250°C [S. Pruneanu,
21 A. R. Biris, F. Pogacean, D. M. Lazar, S. Ardelean, F. Watanabe, E. Dervishi, A. S. Biris,
22 "Novel multifunctional graphene sheets with encased Au/Ag nanoparticles for advanced
23 electrochemical analysis of organic compounds", ChemPhysChem, 2012, 13, 3632-3639]. Catalizatorul astfel preparat contine nanoparticule cu dimensiuni mai mari, cuprinse intre
24 20...25 nm, constand majoritar din nanoparticule bimetalice de Au-Ag si un numar mai mic
25 de nanoparticule, cu dimensiunea de aproximativ 7 nm, majoritatea fiind nanoparticule de
26 Au, situate in vecinatarea nanoparticulelor bimetalice de Au-Ag.

27 Folosind acest catalizator mixt de Au-Ag/MgO (Au 1,5% si Ag 1,5% in greutate), s-au
28 sintetizat grafene decorate cu nanoparticule bimetalice de AuAg, prin metoda RF-cCVD, folo-
29 sind gazul metan ca sursa de carbon, conform urmatorului procedeu: aproximativ 50 mg de
30 catalizator s-au depus uniform intr-o nacela de grafit plasata orizontal in centrul unui reactor
31 de cuart cu pereti dubli, intre care circula apa de racire, aflat in centrul unei bobine de cupru,
32 racita si ea cu apa si conectata la un generator de inalta frecventa (1,2 MHz, 5 kW). După
33 inchidere, reactorul a fost degazat timp de 10 min cu un gaz inert (argon, cu un debit de
34 300 ml/min). Nacela s-a incalzit inductiv la 500°C, pentru 5 min, urmată de o incalzire la
35 1000°C (temperatura de reacție), moment in care, pe langa argon, s-a introdus in reactor
36 gazul metan, la un debit de 100 ml/min, timp de 45 min. Temperatura nacelei a fost monitori-
37 zata pe tot parcursul procesului cu un pirometru Impac, IGA8 plus. După sinteza materialului
38 nanocompozit, gazul metan s-a oprit, s-a decuplat generatorul de inalta frecventa, iar nacela
39 a fost lăsată să se răcească la temperatura camerei, în reactorul de sinteză, în atmosfera
40 de argon [18]. Prin acest procedeu s-au obținut pentru prima dată grafene decorate cu
41 nanoparticule bimetalice de aur și argint într-o singură etapă (fig. 1). După purificare și
42 uscare, materialul nanocompozit a fost utilizat la modificarea suprafeței unui electrod de
43 platini și apoi în experimente electrochimice, la detectia carbamazepinei (fig. 2).

44 Modificarea electrodului utilizat pentru detectia carbamazepinei, conform inventiei,
45 presupune urmatoarele etape:

- 46 - se disperseaza materialul compozit (grafene-AuAg) intr-un solvent cu grad de eva-
47 porare scurta, in acest caz dimetilformamida (DMF) - concentrația finală de 0,5 mg gra-
48 fenă/ml DMF;

RO 130085 B1

- se ultrasonează amestecul obținut;	1
- electrodul metalic, curățat în prealabil electrochimic, a fost modificat cu materialul compozit prin tehnica "drop casting" și ulterior lăsat să se usuce în aer timp de câteva ore.	3
Conform invenției, este prezentată în continuare o metodă de aplicare a electrodului modificat cu grafene-AuAg la detecția carbamazepinei. Înainte de modificare, electrodul metalic de platină a fost curățat prin voltametrie ciclică într-o soluție de 0,2 M H_2SO_4 (50 de cicluri în intervalul -0,25...+1,6 V vs Ag/AgCl, viteza de baleaj 50 mVs ⁻¹), apoi, prin ultrasونare, în etanol și apă deionizată (3 min). Din suspensia coloidală de grafene-AuAg în DMF (0,5 mg/ml), s-au depus volume diferite (10, 20 sau 30 µl) pe electrodul uscat, care s-au lăsat să se usuce la temperatura camerei. Măsurările electrochimice s-au efectuat cu electrodul curat, precum și cu electrozi modificați cu 10, 20 și, respectiv, 30 µl din suspensia coloidală de grafene-AuAg în DMF. Currentul de oxidare a carbamazepinei crește semnificativ (de două ori) când sunt folosiți electrozi modificați cu grafene. În urma studiului, s-a ajuns la concluzia că o depunere de 20 µl din suspensia coloidală de grafene-AuAg în DMF este optimă pentru îmbunătățirea performanțelor electrochimice ale electrodului.	5
În cazul electrodului nemodificat de Pt, potențialul de oxidare al carbamazepinei apare la aproximativ + 1,51 V (vs. Ag/AgCl) și se micșorează la + 1,35 V, în cazul electrodului modificat cu cantitatea optimă de material compozit grafene-AuAg (fig. 2). Acest fapt se datorează morfologiei compozitului grafene-AuAg, ce are o suprafață specifică foarte mare, precum și transferului îmbunătățit de sarcină, la interfața electrod modificat/soluție.	7
Electrodul de platină modificat cu grafene-AuAg prezintă următorii parametri funcționali: domeniul liniar de măsură 10^{-5} ... 10^{-3} M, limita de detecție (LOD) de $2,6 \times 10^{-5}$ M, și o bună sensibilitate de 6 mA/decada (fig. 3).	9
	11
	13
	15
	17
	19
	21
	23

- 3 1. Procedeu de preparare a unui material compozit pe bază de grafene și nanopar-
5 ticule bimetalice de Au-Ag, **caracterizat prin aceea că** se folosește un sistem catalitic format
7 din nanoparticule de aur (Au) și argint (Ag) depuse pe oxid de magneziu (MgO), utilizând
9 gazul metan (CH_4) ca sursă de carbon, și cuprinde următoarele etape:
11 1) depunerea catalizatorul într-o nacelă de grafit;
13 2) plasarea nacelei într-un reactor de quart, aflat în centrul unei bobine de cupru,
15 răcită cu apă și conectată la un generator de înaltă frecvență;
11 3) îndepărțarea aerului din camera de sinteză și introducerea sursei de carbon (CH_4)
pe lângă gazul inert;
13 4) tratarea termică timp suficient pentru a induce formarea compozitului.
15 2. Materialul nanocompozit obținut conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se utilizează pentru modificarea suprafeței unui electrod de platină pentru detectarea carbamazepinei din soluții.

(51) Int.Cl.

C23C 16/26 (2006.01).

C23C 16/44 (2006.01)

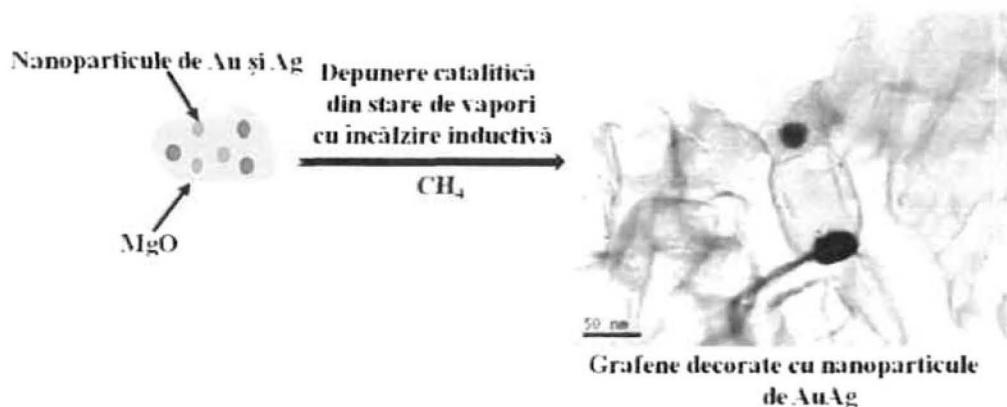


Fig. 1

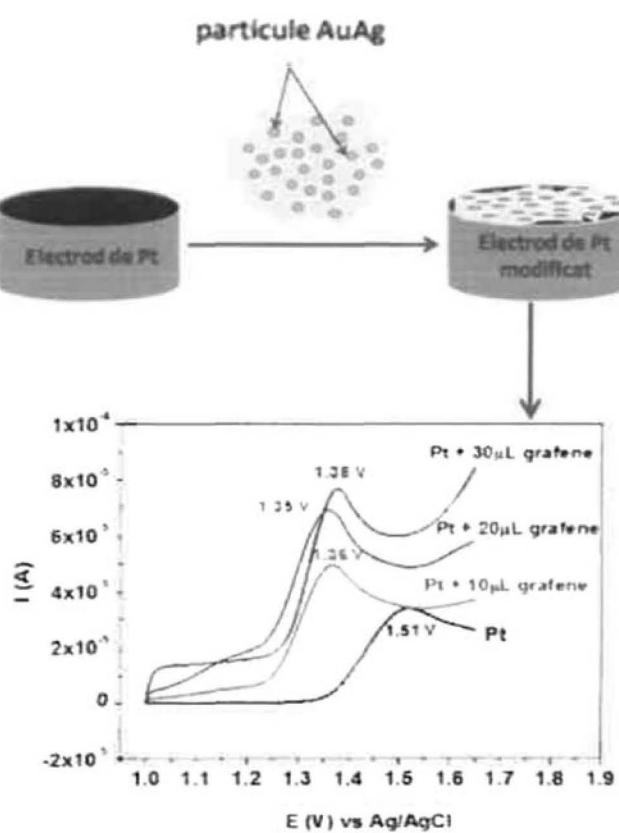


Fig. 2

RO 130085 B1

(51) Int.Cl.

C23C 16/26 (2006.01);

C23C 16/44 (2006.01)

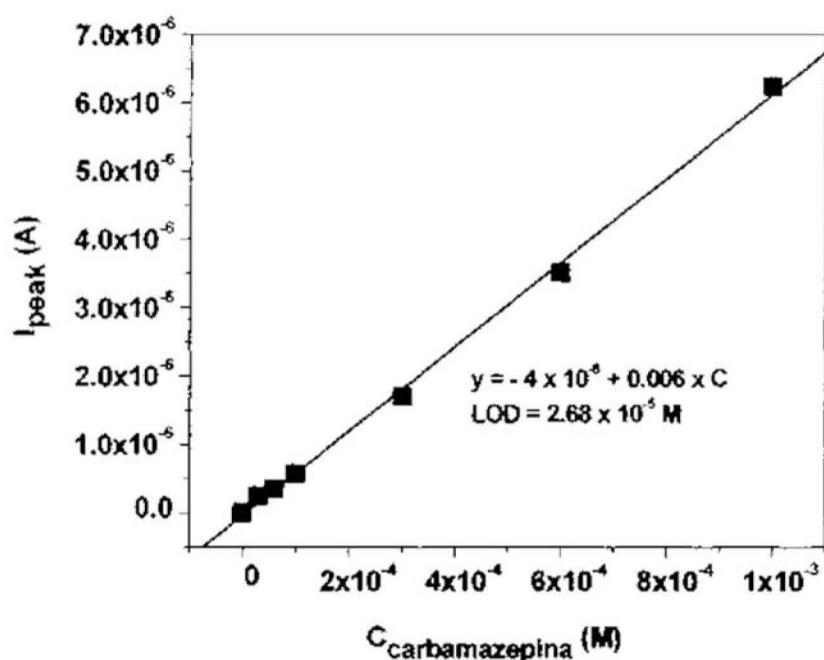


Fig. 3

