



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2017 00670**

(22) Data de depozit: **18/09/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2020** BOPI nr. **6/2020**

(41) Data publicării cererii:  
**30/05/2019** BOPI nr. **5/2019**

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN  
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI  
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **PRUNĂ ALINA, STR.LABORATOR,  
NR 134, BL. S22, AP.42, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 201971925 (U); A. PRUNĂ, Q. SHAO,  
M. KAMRUZZAMAN, J. A. ZAPIEN,  
A. RUOTOLO, "OPTIMIZED PROPERTIES  
OF ZnO NANOROD ARRAYS GROWN ON  
GRAPHENE OXIDE SEED LAYER BY  
COMBINED CHEMICAL AND  
ELECTROCHEMICAL APPROACH",  
CERAMICS INTERNATIONAL, VOL. 42,  
PP. 17192-17201, 2016; US 2011048956**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI FOTOCATALIZATOR  
FLEXIBIL SUB FORMĂ DE FILM NANOSTRUCTURAT  
PRIN ELECTRODEPUNERE ÎN PULS DUBLU**



Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor fotocatalizatori semiconductori flexibili, sub formă de filme nanostructurate pentru aplicații în degradarea fotocatalitică a diverși poluanți organici din apele reziduale din industria textilă.

ZnO prezintă un interes considerabil față de alți fotocatalizatori precum  $\text{TiO}_2$  datorită ușurinței în obținere, costului scăzut de obținere, domeniului larg de morfologii, transparenței ridicate, dar și pentru că absoarbe o porțiune mai largă a spectrului UV. Fotocatalizatorii de ZnO prezintă însă dezavantajul recombinării rapide ale purtătorilor de sarcină fotogenerați. În plus, fotocatalizatorii semiconductori se utilizează sub formă de pulbere, însă forma imobilizată la suprafața unui substrat este de preferat ca alternativă cost-eficientă.

Este cunoscut faptul că proprietățile fotocatalitice depind de proprietățile de suprafață ale materialului semiconductor. Un raport suprafață-volum mai ridicat îmbunătățește adsorbția de molecule de poluant la suprafața catalizatorului, reducerea dimensiunilor fotocatalizatorului la nanoscală accelerează transportul de electroni, iar defectele de suprafață pot servi nu numai ca sit de adsorbție pentru poluant, ci și la blocarea purtătorilor de sarcină, ceea ce întârzie recombinarea purtătorilor de sarcină fotogenerați.

Este cunoscută din **CN 201971925 (U)** o metodă de sinteză electrochimică a fotocatalizatorilor de ZnO sub formă de filme nanostructurate cu o arie superficială mai mare și mai multe defecte de suprafață, prin electrodepunere chimică.

De asemenea, articolul "*Optimized properties of ZnO nanorod arrays grown on graphene oxide seed layer by combined chemical and electrochemical approach*", - **A. Pruna, Q. Shao, M. Kamruzzaman J. A. Zapien A. Ruotolo, Ceramics International, Volume 42, 15 November 2016, Pages 17192-17201**, se referă la obținerea de filme nanostructurate de ZnO prin electrodepunere chimică la suprafața unui film de oxid de grafenă predepus pe un substrat conductor.

Este cunoscută din cererea de brevet **US 2011048956 (A)** o metodă de sinteză a nanostructurilor de ZnO prin electrodepunere dintr-o soluție de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ce include și agent de dopare.

Separarea purtătorilor de sarcină fotogenerați în ZnO se poate îmbunătăți prin introducerea de defecte de suprafață în structura ZnO, mărirea suprafeței catalitice și îmbunătățirea transportului de electroni.

Electrodepunerea chimică este o procedură de obținere extrem de versatilă care permite un control ridicat asupra morfologiei, dimensiunilor și structurii materialului imobilizat prin intermediul condițiilor electrochimice. Electrodepunerea potențiostatică în puls dublu este avantajoasă din punct de vedere al duratei necesare pentru obținerea unui film, față de o metodă clasică de electrodepunere, și asigură o distribuție omogenă a nucleilor în timpul pulsului de nucleație.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui fotocatalizator nanostructurat pe bază de ZnO sub formă de film cu activitate fotocatalitică îmbunătățită în domeniul UV.

Procedeul conform invenției elimină dezavantajele prin aceea că se utilizează metoda electrochimică potențiostatică în puls dublu, depunerea de fotocatalizator realizându-se la suprafața unui substrat de sticlă sau tereftalat de polietilenă acoperit cu film conductor de oxid de indiu și staniu (ITO), prin utilizarea unei faze preliminare de acoperire prin metoda drop-casting, cu un film hibrid de oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă. După faza preliminară, are loc electrodepunerea potențiostatică în puls dublu a ZnO. Fotocatalizatorul rezultat prin procedeul conform invenției este flexibil, nanostructurat, cu arhitectură complexă constând

dintr-un strat hibrid de oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă, acoperit ulterior cu un strat de ZnO nanostructurat. Condițiile specifice de obținere, și anume, natura filmului de pretratare a suportului și caracteristicile pulsurilor de potențial permit controlul proprietăților fotocatalitice ale filmului nanoarhitecturat obținut.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că permite obținerea rapidă a unor fotocatalizatori flexibili, cu activitate fotocatalitică în domeniu UV îmbunătățită, care să se poată utiliza în procesul de depoluare a apelor.

Prin procedeul conform invenției se obține un fotocatalizator de ZnO sub formă de film nanostructurat, electrodepus pe un suport flexibil acoperit cu strat transparent conductor de ITO, prin depunerea în prealabil a unui film hibrid de oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă prin drop-casting, și apoi prin aplicarea unui potențial pulsat, rezultând un film fotocatalitic nanoarhitecturat. Utilizarea fotocatalizatorului de ZnO sub formă de film nanoarhitecturat, obținut conform invenției, asigură un grad mărit de fotodegradare a albastrului de metilen din apă.

Drept precursor pentru ZnO s-a utilizat  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , soluție apoasă. Oxidul de grafenă prezintă raport atomic carbon:oxigen 0,7, iar nanoconurile de grafenă au perete unic, lungime 30...50 nm și diametru 2...5 nm.

Invenția este prezentată în continuare, în legătură și cu fig. 1...2, ce reprezintă:

- fig. 1, curba cronoamperometrică de depunere a ZnO la suprafața filmului hibrid de oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă;

- fig. 2, imaginea microscopică a unui film fotocatalitic nanoarhitecturat.

Pentru obținerea filmelor fotocatalitice de ZnO, conform invenției, s-a utilizat o suspensie apoasă de oxid de grafenă conținând nanoconuri de grafenă la acoperirea suportului ITO solid sau flexibil prin drop-casting, folosind 40  $\mu\text{L}$  suspensie. Suportul tratat a fost lăsat să se usuce la temperatura camerei timp de 2 h, apoi a fost folosit drept suport la depunerea electrochimică potențiostatică în puls dublu a ZnO. Temperatura electrolitului a fost de 70°C. Sistemul electro-litic conține trei electrozi (electrodul de lucru este suportul transparent conductor de ITO pretratat cu o suprafață expusă de 0,5  $\text{cm}^2$ , contra-electrodul este o plăcuță de Pt, iar electrodul de referință este electrodul de Ag/AgCl).

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

## Exemplu

Pentru prepararea filmului nanostructurat de fotocatalizator, conform invenției, s-a folosit electrodepunerea potențiostatică în puls dublu (fig. 1). Se obține produsul finit, respectiv, filmul nanostructurat de ZnO la suprafața unei acoperiri hibride de oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă de la suprafața suportului flexibil transparent conductor de ITO (fig. 2). Pentru pretratarea suportului ITO cu filmul hibrid de oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă s-a utilizat o suspensie apoasă 0,1 mg/ml cu raport masic 1:1. Electrodepunerea ZnO la suprafața suportului ITO pretratat cu oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă s-a realizat prin aplicarea unui puls de nucleație de -1,3 V timp de 100 s, și apoi a unui puls de creștere a nucleilor de -1,05 V timp de 600 s.

În tabel sunt prezentate performanțele fotocatalitice ale fotocatalizatorilor obținuți conform exemplului, comparativ cu proba de fotocatalizator de ZnO obținut în absența pulsului de nucleație, de asemenea, raportat la proba de fotocatalizator de ZnO depusă la suprafața unui suport ITO pretratat fără nanoconuri de grafenă, precum și la proba de ZnO depusă la suprafața suportului ITO netratat, în aceleași condiții. Experimentele de fotodegradare au fost efectuate în recipient de cuarț. S-a utilizat albastrul de metilen drept moleculă model pentru poluantul organic.

| Proba                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | $\eta$ fotodegradare albastru de metilen (%) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| ZnO depus la suprafața suportului netratat, prin aplicarea pulsului de creștere                                                                                                                                                                                                                                      | 4,96                                         |
| ZnO depus la suprafața suportului netratat, prin aplicarea celor două pulsuri                                                                                                                                                                                                                                        | 5,41                                         |
| ZnO depus la suprafața suportului tratat cu oxid de grafenă, prin aplicarea pulsului de creștere                                                                                                                                                                                                                     | 10,18                                        |
| ZnO depus la suprafața suportului tratat cu oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă, prin aplicarea pulsului de creștere                                                                                                                                                                                            | 12,37                                        |
| ZnO depus la suprafața suportului tratat cu oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă, prin aplicarea celor două pulsuri                                                                                                                                                                                              | 20,78                                        |
| Condiții experimentale:<br>Volum analizat: 3 ml<br>Concentrație inițială albastru de metilen: 1 $\mu$ M<br>Suprafață suport cu fotocatalizator imobilizat: 0,5 cm <sup>2</sup><br>Lampă: 4 W, 0,6 $\mu$ W/cm <sup>2</sup><br>Distanță: 10 cm<br>$\Lambda = 365 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$<br>Durată iradiere: 2 h |                                              |

Din exemplul prezentat în cadrul invenției rezultă că prin utilizarea fotocatalizatorilor hibridi ZnO-oxid de grafenă-nanoconuri de grafenă sub formă de film se realizează depoluarea fotocatalitică a apelor contaminate cu compuși organici.

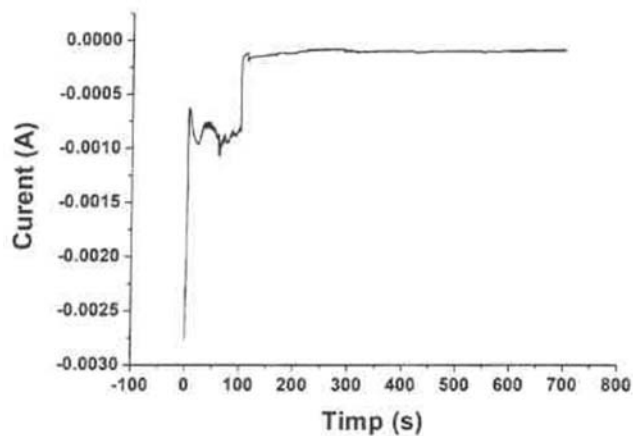
- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1  |
| 1. Procedeu de obținere a unui fotocatalizator flexibil de ZnO, sub formă de film nanostructurat, <b>caracterizat prin aceea că</b> se realizează prin electrodepunere a ZnO pe suport conductor transparent flexibil cu suprafața de 0,5 cm <sup>2</sup> , și cuprinde două etape:                                                                                                           | 3  |
| a) pretratarea suportului prin turnare în picătură a 40 μL dintr-o suspensie apoasă 0,1 mg/mL de oxid de grafenă, care conține nanoconuri de grafenă cu perete unic; și                                                                                                                                                                                                                       | 5  |
| b) electrodepunere potențiostatică în puls dublu de ZnO la suprafața suportului pretratat, folosind mai întâi un puls de nucleație de -1,3 V timp de 100 s, la o temperatură de 70°C, apoi creșterea la -1,5 V timp de 600 s la 70°C.                                                                                                                                                         | 7  |
| 2. Procedeu de obținere a unui fotocatalizator flexibil de ZnO, conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> oxidul de grafenă are un raport atomic carbon:oxigen de 0,7 și conține nanoconuri de grafenă cu perete unic, având lungimea cuprinsă în intervalul 30...50 nm și diametrul de 2...5 nm, cu raport masic 1:1, fotocatalizatorii fiind obținuți pe substrat flexibil. | 9  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 11 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 13 |

(51) Int.Cl.

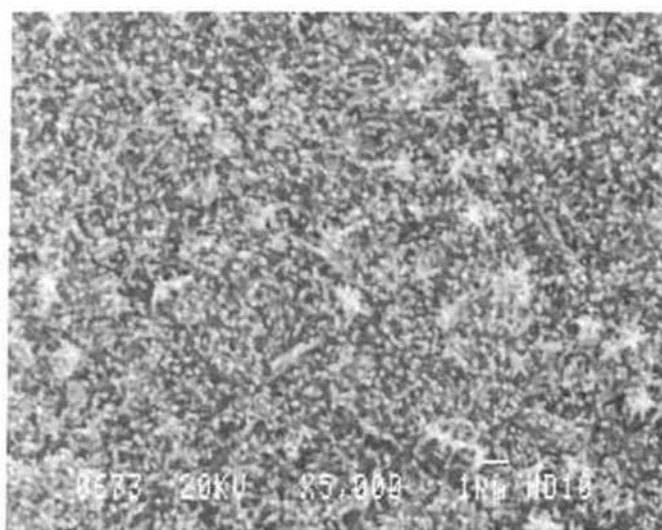
**B82B 3/00** (2006.01),

**C25D 9/04** (2006.01),

**C01G 9/02** (2006.01)



**Fig. 1**



**Fig. 2**



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 279/2020