

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2023 00511

(22) Data de depozit: 19/09/2023

(41) Data publicării cererii:
28/03/2025 BOPI nr. 3/2025

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,
STR.EROU IANCU NICOLAE 126A,
VOLUNTARI, IF, RO

(72) Inventatori:
• ȚUCUREANU VASILICA,
STR.COMPLEXULUI NR.3, BL.61, SC.3,
ET.10, AP.131, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• OBREJA COSMIN-ALEXANDRU,
STR.ION BERINDEI, NR.12, BL.60, SC.3,
ET.5, AP.110, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• MATEI ALINA, STR. DELINEȘTI NR.4,
BL.TD 45, SC.A, AP.17, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A MATERIALELOR COMPOZITE
PE BAZĂ DE OXID DE COBALT ȘI MATERIALE CARBONICE
CU POTENȚIAL APLICATIV ÎN DEZVOLTAREA DE SENZORI
ELECTROCHIMICI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a materialelor nanocompozite pe bază de oxid de cobalt Co_3O_4 și oxid de grafenă redus RGO în matrice polimerică de polifluorură de viniliden PVDF, utilizate în dezvoltarea de senzori electrochimici. Procedeu conform invenției constă în sinteza nanocompozitului prin metoda *ex-situ*, de înglobare în matricea de polifluorură de viniliden a oxidului de cobalt și a oxidului de grafenă redus, atât prin agitare magnetică cât și prin ultrasonare și depunerea filmului urmat de un tratament termic final pentru reticularea compozitului, iar pentru sinteza prin precipitare a nanoparticulelor de oxid de cobalt se folosește azotat de cobalt, hidroxid de sodiu, hidroxi-propil celuloză, alcool izopropilic, nanoparticulele fiind obținute în urma unui proces termic final la 600°C , iar oxidul de grafenă redus este obținut prin reducerea oxidului de grafenă cu hidrazină în prezența de N-metil pirolidonă și etanol, oxidul de grafenă fiind obținut printr-un procedeu de tip Hummer, folosind grafit spectral, acid sulfuric, azotat de sodiu, permanganat de potasiu și neutralizare cu apă oxigenată și acid clorhidric.

Revendicări: 1
Figuri: 3

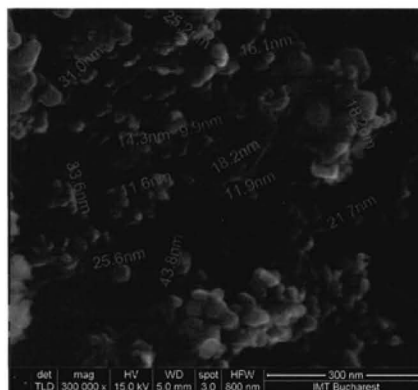


Fig. 1

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).



| |
|--|
| OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI |
| Cerere de brevet de invenție |
| Nr. a 2023 00 511 |
| Data depozit 19-09-2023 |

PROCEDEU DE SINTEZĂ A MATERIALELOR COMPOZITE PE BAZĂ DE OXID DE COBALT ȘI MATERIALE CARBONICE CU POTENȚIAL APLICATIV ÎN DEZVOLTAREA DE SENZORI ELECTROCHIMICI

Autor: Țucureanu Vasilica, Obreja Cosmin-Alexandru, Matei Alina

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de sinteză ex-situ a nanocompozitelor pe bază de oxid de cobalt (Co_3O_4) și oxid de grafenă redus (RGO) în matrice polimerică de polifluorură de viniliden (PVDF).

În ultimii ani, a existat un interes crescut pentru integrarea nanoparticulelor oxidice cu materiale carbonice creându-se premisele dezvoltării unor materiale compozite ce pot fi utilizate în aplicații din domeniul senzorilor (de gaz, biosenzori), mediilor de stocare (baterii litiu-ion, stocare hidrogen) celulelor de combustie (suport de catalizator), celulelor solare etc.

Oxidul de cobalt este un material abundent în natură, iar Co_3O_4 este cea mai stabilă formă. Co_3O_4 nanostructurat este un material antiferomagnetic, semiconductor de tip p și posedă o structură cristalină de tip spinel. Co_3O_4 se poate folosi pentru senzori, electrozi pentru sisteme de stocare a energiei, condensatoare, materiale cu emisie de câmp, dispozitive magnetorezistive și cataliză. În aplicațiile electrochimice Co_3O_4 se folosește în realizarea senzorilor pentru detecția gazelor (CO , NH_3), a glucozei, hemoglobinei, a unor reactivi chimici (4-nitrofenol, hidrazină, H_2O_2) sau medicamente (dopamină), dar și ca senzor de temperatură etc. Nanoparticulele de Co_3O_4 pot fi obținute printr-o mare varietate de metode atât de tip top-down cât și bottom-up, precum metoda hidrotermală, descompunerea termică, sol-gel, solvotermală, sonochimică, precipitare, piroliză în fază solidă, CVD, ALD, depuneri electrochimice etc., sub formă de nanopulberi, nanoflori, nanotuburi, nanofoi, filme etc. Este cunoscut, din cererea de brevet WO2016/115085A1 un procedeu de sinteză a dispersiilor apoase stabile și a concentratelor de nanoparticule de oxid de cobalt pornind de la săruri de cobalt (II), un acid carboxilic solubil în apă (ex. acid acetic, acid metoxiacetic), o bază (ex. hidroxid de amoniu) și un oxidant (ex. apă



oxigenată) care se adaugă în mai multe etape până la obținerea unui precipitat negru. Nanoparticulele de Co_3O_4 astfel obținute sunt păstrate ca suspensie apoasă pentru a evita tendința de aglomerare. Însă, multe dintre aceste tehnici necesită echipamente sofisticate, au protocoale complexe și limitate, greu de aplicat la nivel industrial, randament scăzut și un preț de producție ridicat.

Co_3O_4 prezintă rezistență variabilă și proprietăți electrocatalitice reglabile prin dezvoltarea de compozite pe bază de nanoparticule oxidice ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ pentru senzor fotoconductiv, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pentru senzor de etanol etc) sau materiale carbonice (RGO pentru senzor de gaze).

Grafena și implicit derivatul său, oxidul de grafenă redus, au deschis calea către noi tipuri de aplicații din diferite domenii, cum ar fi: nanoelectronica, stocarea energiei, catalizatorul și nanobiotehnologia etc, ca urmare a proprietăților remarcabile pe care le prezintă, precum: suprafață specifică mare, mobilitate intrinsecă mare, conductivitate ridicată și suprafață bună împreună cu un conținut foarte scăzut de oxigen etc.

Se cunoaște din brevetul US2021/0238042A1 posibilitatea sintezei RGO folosind smoală de gudron de cărbune (produs secundar industrial), parcurgând următoarele etape: a) încălzirea sursei de carbon la o temperatură cuprinsă între 480°C și 520°C , b) răcirea sursei de carbon încălzită la $20\text{-}30^\circ\text{C}$ și c) încălzirea sursei de carbon răcită, sub vid la o temperatură cuprinsă între 850°C și 950°C . Brevetul US10947121B2/2021 prezintă o altă cale abordată pentru sinteza RGO care presupune: (a) oxidarea unei cantități de grafit pentru o perioadă de timp cu un amestec acid în prezență de permanganat, producând astfel un strat de oxid de grafenă structurat; și (b) încălzirea structurii stratului de oxid de grafenă la $100\text{-}120^\circ\text{C}$ timp de aproximativ 15 minute, formând astfel oxid de grafenă redus (c) reducerea chimică RGO, în catalizată acidă la 120°C .

Folosirea RGO împreună cu un material oxidic conduce la îmbunătățirea timpului de răspuns și recuperare, reproductibilitatea și stabilitatea pe termen lung. Se cunoaște din brevetul CN102324503B posibilitatea integrării nanoparticulelor de Co_3O_4 cu RGO, folosind o metodă de sinteză in-situ asistată de microunde utilizând azotatul de cobalt și oxidul de grafenă (GO), în prezență de hexametilentetramină. Produsul intermediar este supus operației de piroliză în atmosferă de azot la 320°C , urmat de o a doua etapă în aer la aceeași temperatură. O altă direcție de cercetare a urmărit dezvoltarea de compozite de

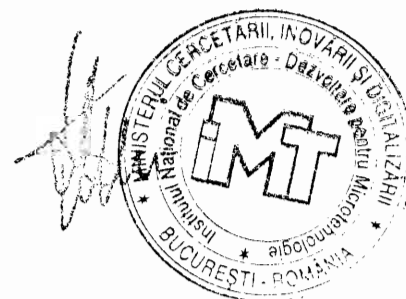


tipul Co_3O_4 -RGO pentru detecția acidului uric și a dopaminei, folosind metode solvotermale pornind de la GO în etilen glicol și clorură de cobalt, urmat de un tratament termic final la 450°C în atmosferă de azot.

Polifluorura de viniliden (PVDF) este un polimer electroactiv, semicristalin, ce a căpătat o atenție deosebită pentru dezvoltarea de nanocompozite, ca urmare a stabilității termice remarcabile, elasticității ridicate, transparenței relative și ușurinței de prelucrare, dar și a bunei rezistențe chimice, constantei dielectrice ridicate, unor excelente proprietăți piezoelectrice, piroelectrice, feroelectrice. PVDF este un polimer polimorf, care poate prezenta mai multe faze cristaline distincte legate de diferite configurații de lanț, cunoscute sub numele de faze α , β , γ , δ , ϵ . Dintre acestea faza β este în cea mai mare parte responsabilă pentru proprietățile sale dielectrice, piezoelectrice, feroelectrice și piroelectrice, fiind cea mai activă fază din punct de vedere electric, în timp ce faza α este stabilă termodinamic. Pentru aplicații electrochimice se dorește convertirea fazei α în faza β electroactivă.

Nanocompozite polimerice pe bază de grafenă permit dezvoltarea unor ansamble și subansamble cu proprietăți (optice, electrotehnice, termice, mecanice și catalitice) îmbunătățite, ca urmare a interacției dintre materialele de umplutură, în structuri auto-asamblate și multistrat. De asemenea, se cunosc metode de sinteză ex-situ a PVDF-materiale carbonice, însă pentru îmbunătățirea proprietăților compozitelor s-a găsit utilă adăugarea unui al doilea material de umplutură. Astfel, prin adăugarea de ZnO într-un compozit de tipul PVDF-RGO s-a obținut creșterea coeficientului piezoelectric, iar Fe_3O_4 crește proprietățile electromagnetice, conductivitatea electrică, cât și permitivitatea dielectrică.

Procedeu conform invenției, presupune folosirea a două materiale de umplutură, care prin adăugarea la matricea de PVDF, în faza de soluție, acționează ca substrat favorizând formarea fazei β electroactive. Conform invenției, prin integrarea nanoparticulelor de Co_3O_4 cu RGO în aceeași matrice polimerică de PVDF, s-a reușit dezvoltarea unui material cu o suprafață specifică mai mare ceea ce conferă dispozitivelor o mai bună sensibilitate, reproductibilitate, stabilitate, capacitate de recepție și stocare mai mare.



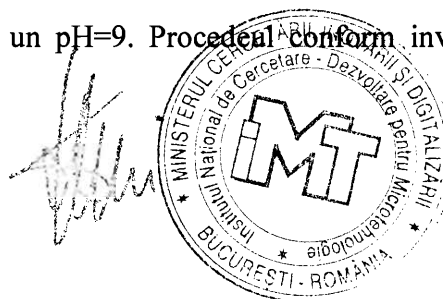
Alte avantaje ale procedului conform invenției derivă din: (i) Metoda de sinteză a nanocompozitului PVDF-RGO-Co₃O₄ relativ simplă, care nu necesită echipamente costisitoare; (ii) Sinteza prealabilă a RGO și nanoparticulelor de oxid de cobalt asigură un control bun asupra morfologiei, dimensiunii, distribuției, purității și densității nanoparticulelor în compozit; (iii) Folosirea surfactanților a condus la scăderea tendinței de aglomerare; (iv) Obținerea unui nou material compozit de tipul PVDF-RGO-Co₃O₄ pentru aplicații de detecție, în condiții avantajoase economic, în principal ca urmare a timpului de proces relativ redus.

Procedeul conform invenției presupune parcurgerea etapelor de: (i) obținere a nanoparticulelor de oxid de cobalt, (ii) sinteza RGO, (iii) sinteza nanocompozit PVDF-RGO-Co₃O₄, (iv) depunere film compozit și (v) tratament termic final. Pentru obținerea nanoparticulelor de oxid de cobalt și implicit a compozitului, care fac obiectul invenției, prezentăm rețeta tehnologică. Se pornește în procesare folosind următoarele substanțe chimice (reactivi de puritate analitică): azotat de cobalt (Co(NO₃)₂·6H₂O), hidroxid de sodiu (NaOH), hidroxipropil celuloză (HPC), grafit spectral, acid sulfuric (H₂SO₄, 96%), azotat de sodiu (NaNO₃), permanganat de potasiu (KMnO₄), apă oxigenată (H₂O₂), acid clorhidric (HCl), etanol (C₂H₅OH) alcool izopropilic (C₃H₇OH), hidrazină, polifluorură de viniliden (PVDF), N-metil-2-pirolidonă (C₅H₉NO, NMP) și apă deionizată (ADI).

(i) obținerea nanoparticulelor de oxid de cobalt:

Procedeul conform invenției presupune obținerea nanoparticulelor de oxid de cobalt prin metoda precipitării folosind soluție de azotat de cobalt de concentrație 10 mM, 0,01% hidroxipropil celuloză și soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 30 mM proaspăt preparată. Procedeul conform invenției permite obținerea a 1 g Co₃O₄ nanostructurat prin folosirea a 100 ml Co(NO₃)₂·6H₂O (10 mM) și 50 ml NaOH (30 mM).

Conform invenției, etapa de sinteză a nanoparticulelor de Co₃O₄ presupune folosirea unei soluții bazice obținută din apă deionizată, 5...10% din soluția de NaOH, 5...10% solvent și surfactant. Amestecul se așează pe o plită, cu agitare magnetică, preîncălzită și se aduce soluția la 80...100°C. Peste această soluție se adaugă simultan, în picătură, cu o viteză de circa 7 ml/min, soluțiile de azotat de cobalt și hidroxid de sodiu. Protocolul de sinteză presupune o etapă de omogenizare după adăugarea reactanților, prin menținerea timp de 2 ore a temperaturii la 80...100°C și un pH=9. Procedeul conform invenției



conține o etapă de maturare, care presupune oprirea încălzirii și lăsarea soluției să se răcească și menținerea agitării până ajunge la temperatura camerei, apoi se oprește agitarea și se lasă în repaus pentru circa 12 ore. Precursorul negru gelatinos este separat de supernatant prin etape succesive de centrifugare și decantare. Precipitatul astfel obținut este spălat cu apă și alcool izopropilic pentru îndepărtarea produșilor secundari de reacție. Etapele de centrifugare – decantare – spălare sunt repetate de cel puțin 3 ori.

Conform invenției, sinteza nanoparticulelor de Co_3O_4 presupune o etapă de tratament termic care se bazează pe descompunerea precursorului prin încălzirea foarte lentă (cu o viteză de încălzire de $3\text{...}5^\circ\text{C}/\text{min}$) de la 25°C și până la 700°C . Produsul obținut conform invenției, este sub formă unor particule nanostructurate de culoare gri închis de Co_3O_4 .

(ii) Sinteza RGO:

Procedeul conform invenției presupune sinteza RGO pornind de la un procedeu Hummers prin care: (a) $10\text{...}12\text{g}$ de grafit spectral se introduc într-un balon cotate împreună cu $230\text{...}250\text{g}$ H_2SO_4 96% și lăsat sub agitare timp de 24 h. În etapa următoare se introduc 6g NaNO_3 și amestecul format se răcește la 5°C . Peste amestecul răcit se adaugă $5\text{...}6\text{g}$ KMnO_4 , operație care se repetă de 6 ori din 30 în 30 min. Pulberea de grafit a fost lăsată în mediul oxidant creat conform invenției într-un interval de $3\text{...}5$ zile pentru o oxidare cât mai completă. (b) Peste amestecul oxidant răcit se adaugă $10\text{...}12\text{ml}$ apă deionizată din 10 în 10 min. timp de 2 ore. Procedeul conform invenției presupune neutralizarea KMnO_4 cu $180\text{...}200\text{ml}$ H_2O_2 5%, urmată de neutralizarea oxidului de mangan cu $130\text{...}150\text{ml}$ HCl 5%. (c) Procedeul conform invenției presupune $2\text{...}5$ etape de filtrare sub vid și spălarea cu apă deionizată, urmată de redispersarea pulberii în apă deionizată, centrifugare, decantare și umectată cu etanol. Pulberea umedă de oxid de grafit se usucă sub vid la temperatura de 60°C timp de 8 ore. (d) $3\text{...}4\text{g}$ oxid de grafit sunt dispersate în 100ml apă deionizată și lăsată la umectat pentru 24 ore. Soluția apoasă a fost ultrasonată într-o baie la frecvența de 45kHz timp de o oră. În etapa următoare se adaugă 25ml N-metil pirolidonă și 75ml etanol. Amestecul a fost plasat într-un vas închis și sub agitare magnetică au fost introduși prin picurare 10ml soluție de hidrazină (50...60%). Amestecul a fost încălzit la 90°C și menținut sub agitare pe plită timp de 8 ore. (e) Soluția cu oxid de grafenă redus (RGO) a fost introdusă în vialuri și centrifugată



la 4000 rpm timp de 10 minute. Operația a fost repetată de 3...5 ori. La final, supernatantul RGO a fost colectat și stocat în etanol.

(iii) Sinteza nanocompozit PVDF- RGO-Co₃O₄:

Procedeul conform invenției presupune folosirea nanoparticulelor de Co₃O₄ și RGO, împreună cu o matrice polimerică de PVDF. Conform invenției pentru sinteza nanocompozitului se pun în contact 10 părți soluție material carbonic cu 1...4 părți solvent, prin introducerea într-o fiolă a oxidului de grafenă redus, peste care se adaugă N-metil pirolidonă și se acoperă pentru evitarea evaporării solventului. Se omogenizează prin agitarea magnetică cu o viteză de rotație de 500 rpm, timp de 30 min. În etapa următoare se adaugă 1 parte Co₃O₄ și se continuă agitarea magnetică, cu o viteză de rotație de 500 rpm, timp de 60 min. În etapa de adăugare a liantului se adaugă 4 părți PVDF 10%. Se continuă agitarea magnetică timp de 60 min. În final, pentru asigurarea unui contact intim între componenții se introduce fiola cu compozit într-o baie de ultrasonare timp de 2...4 ore, la 45kHz, fără a se depăși 50°C.

(iv) Depunerea filmului compozit

Compozitul dezvoltat conform invenției permite depunerea filmului prin metode de tip spin-coating, drop-casting sau ștampilare.

(v) Tratamentul termic:

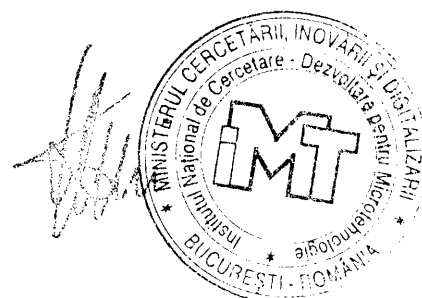
Procedeul conform invenției presupune realizarea unei etape termice finale la 80°C, timp de 4 ore.

Calitatea, compoziția și caracterul aplicativ al materialelor obținute conform invenției a fost confirmată prin: microscopie electronică de baleiaj (figura 1), spectroscopie FTIR (figura 2) și voltametrie ciclică (figura 3), unde s-a observat formarea nanoparticulelor de Co₃O₄, coexistența cu RGO în compozit, lipsa impurităților și favorizarea formării fazei β-PVDF electroactive. De asemenea, voltamograma arată că prin adăugarea celui de-al doilea material de umplutură, are loc un transfer mai rapid de electroni, confirmând faptul că compozitul PVDF-RGO-Co₃O₄ este un traductor adecvat pentru detectarea electrochimică.



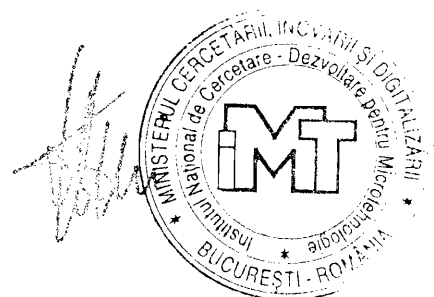
Bibliografie:

1. A. Anele, S. Obare, J. Wei, "Recent Trends and Advances of Co_3O_4 Nanoparticles in Environmental Remediation of Bacteria in Wastewater" *Nanomaterials* (2022), 12:1129. doi:10.3390/nano12071129;
2. R. Lakra, R. Kumar, D. N. Thatoi, P. K. Sahoo, A. Soam, "Synthesis and characterization of cobalt oxide (Co_3O_4) nanoparticles", *Materials Today: Proceedings*, (2021) 41(2): 269-271, doi:10.1016/j.matpr.2020.09.099;
3. Y. Zheng, P. Li, H. Li, S. Chen, "Controllable Growth of Cobalt Oxide Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide and its Application for Highly Sensitive Glucose Sensor" *Int. J. Electrochem. Sci.*, (2014) 9:7369 – 7381;
4. H. Xie, G. Luo, Y. Niu, W. Weng, Y. Zhao, Z. Ling, C. Ruan, G. Li, W. Sun, "Synthesis and utilization of Co_3O_4 doped carbon nanofiber for fabrication of hemoglobin-based electrochemical sensor" *Materials Science and Engineering: C*, (2020) 107:110209, doi:10.1016/j.msec.2019.110209;
5. Nr.patent: WO2016/115085A1;
6. V.V. Petrov, V.V. Sysoev, I.O. Ignatieva, I.A. Gulyaeva, M.G. Volkova, A.P. Ivanishcheva, S.A. Khubezhov, Y.N. Varzarev, E.M. Bayan, "Nanocomposite Co_3O_4 -ZnO Thin Films for Photoconductivity Sensors" *Sensors* (2023) 23:5617. doi:10.3390/s23125617;
7. A. Mirzaei, S. Park, G. J. Sun, et al. "Fe₂O₃/Co₃O₄ composite nanoparticle ethanol sensor" *Journal of the Korean Physical Society* (2016) 69:373–380. doi:10.3938/jkps.69.373;
8. S. Srirattanapibul, P. Nakarungsee, C. Issro, I-M. Tang, S. Thongmee, "Enhanced room temperature NH₃ sensing of rGO/Co₃O₄ nanocomposites" *Materials Chemistry and Physics*, (2021) 272:125033, doi:10.1016/j.matchemphys.2021.125033;
9. Nr.patent: US20210238042A1;
10. Nr.patent: CN102324503B;
11. G. Vinodhkumar, R. Ramya, I. Vetha Potheher, M. Vimalan, A. Cyrc Peter "Synthesis of reduced graphene oxide/Co₃O₄ nanocomposite electrode material for sensor application" *Research on Chemical Intermediates* (2019) 45:3033–3051, doi:10.1007/s11164-019-03777-5;
12. A. Rasheed, W. He, Y. Qian, H. Park, D. J. Kang "Flexible Supercapacitor-Type Rectifier-free Self-Charging Power Unit Based on a Multifunctional Polyvinylidene Fluoride–ZnO–rGO Piezoelectric Matrix" *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2020) 12:20891–20900, doi: 10.1021/acsami.9b22362;
13. Y. Li, Y. Duan, C. Wang "Enhanced Microwave Absorption and Electromagnetic Properties of Si-Modified rGO@Fe₃O₄/PVDF-co-HFP Composites" *Materials* (2020) 13:933, doi:10.3390/ma13040933.



Revendicări:

[1] Procedul de sinteză a nanocompozitelor de PVDF-RGO-Co₃O₄ caracterizat prin aceea că folosește ca materii prime oxid de cobalt nanostructurat obținut prin metoda precipitării, oxid de grafenă redus și polifluorură de viniliden în N-metil-2-pirolidon. Sinteza nanocompozitului prin metoda ex-situ, de înglobare în matricea de polifluorură de viniliden a oxidului de cobalt și oxidului de grafenă redus, atât prin agitare magnetică cât și prin ultrasonare, depunerea filmului urmat de un tratament termic la 80°C pentru reticularea compozitului. Pentru sinteza prin precipitare a nanoparticule de oxid de cobalt se folosește 100 ml azotat de cobalt 10 mM, 50 ml hidroxid de sodiu 30 mM, 0,01% hidroxipropil celuloză, 50 ml alcool izopropilic și 50 ml apă deionizată. Nanoparticulele sunt obținute în urma unui proces termic final la 600°C timp de 5 ore. Oxidul de grafenă redus obținut prin reducerea a 3...4g oxid de grafenă cu 10 ml hidrazină 50...60%, în prezență de N-metil pirolidonă și etanol. Oxidul de grafenă obținut printr-un procedeu de tip Hummer folosind 10...12g grafit spectral, 230...250 g acid sulfuric, 6g azotat de sodiu, 30...36 g permanganat de potasiu și neutralizare cu apă oxigenată și acid clorhidric. Pentru sinteza compozitului sunt necesare: PVDF:RGO:Co₃O₄ în raport de 4:10:1.



Desene:

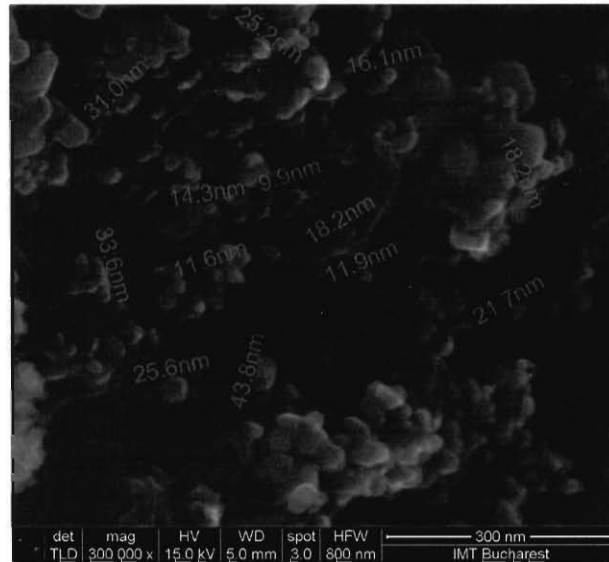


Figura 1: Micrograficul SEM pentru filmul compozit de PVDF- RGO-Co₃O₄

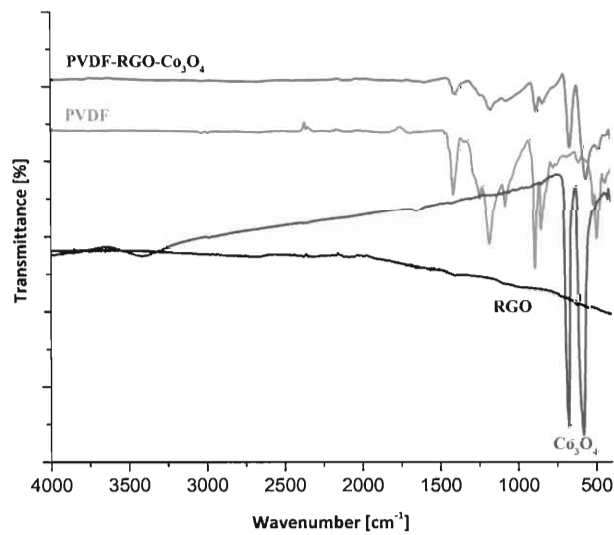


Figura 2: Spectrele FTIR pentru probe de: pulbere de Co₃O₄, RGO și filmul compozit de PVDF-RGO-Co₃O₄



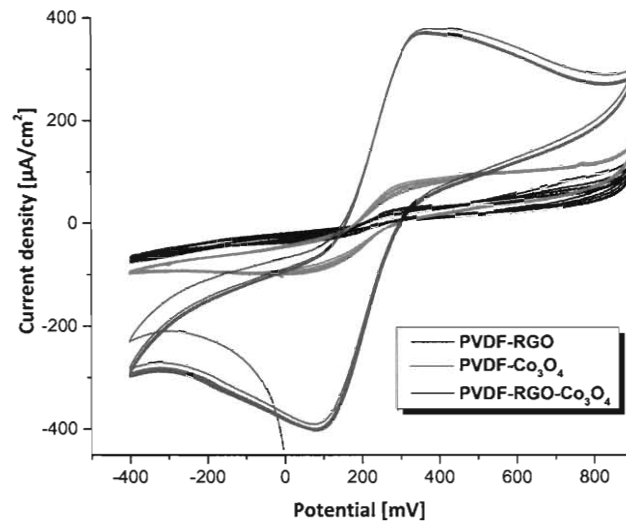


Figure 3: Curbele VC pentru PVDF-RGO, PVDF-Co₃O₄ și PVDF-RGO-Co₃O₄ în electrolit de Fe(CN)₆^{3-/4-} în PBS (pH=7,4) (2,5 mM)

