



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00481

(22) Data de depozit: 28.06.2013

(41) Data publicării cererii:
27.02.2015 BOPI nr. 2/2015

(71) Solicitant:
• 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. 37-38, AP. 43, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• BIRIȘ 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;
• COROȘ MARIA, STR. VIDRARU NR. 1,
BL. 98, AP. 4, MEDIAȘ, SB, RO;
• POGĂCEAN FLORINA,
STR. CALISTRAT HOGAȘ NR. 4, AP. 1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) PREPARAREA UNUI MATERIAL COMPOZIT PE BAZĂ DE
GRAFENE ȘI NANOPARTICULE BIMETALICE

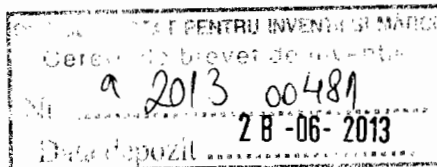
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit pe bază de grafene și nanoparticule metalice, utilizat pentru modificarea unui electrod- detector de carbamazepină. Procedeu conform invenției constă în sinteza prin metoda RF-cCVD, pe un sistem catalitic format din nanoparticule bimetalice de AuAg suportate

pe oxid de magneziu, utilizând metanul ca sursă de carbon, din care rezultă un compozit grafene nanoparticule bimetalice AuAg.

Revendicări: 5
Figuri: 1





PREPARAREA UNUI MATERIAL COMPOZIT PE BAZĂ DE GRAFENE ȘI NANOPARTICULE BIMETALICE

Invenția este legată de domeniul nanotehnologiei, mai precis de prepararea unui nanomaterial compozit pe bază de grafene și nanoparticule bimetalice, utilizat ulterior la îmbunătățirea performanțelor electrochimice ale unui electrod metalic, în vederea folosirii acestuia la detectarea unor compuși organici. Grafenele sunt printre cele mai extraordinare nanomateriale având excelente proprietăți mecanice, termice și optice. Datorită suprafeței specifice mari și a mobilității ridicate a purtătorilor de sarcină ($200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [1] grafenele îmbunătățesc procesele de transfer de electroni. În plus, structura bidimensională a grafenelor este deosebit de atractivă pentru fixarea nanoparticulelor metalice. Astfel de materiale compozite au demonstrat o mare versatilitate pentru fabricarea de senzori electrochimici și biosenzori cu excelente proprietăți analitice demonstrate în detecția moleculelor organice [2-4]. O metodă eficientă de preparare a grafenelor decorate cu particule bimetalice este prin expunerea oxidului de grafit și a unuia sau mai multor ioni metalici, la radiație UV-Vis sau IR [5]. O altă metodă de obținere de grafene decorate cu nanoparticule metalice este prin depunere electrochimică. S-au obținut prin această metodă grafene decorate cu nanoparticule de aur și paladiu [6].

Invenția se referă la metoda de sinteză a grafenelor decorate cu nanoparticule bimetalice de aur și argint (grafene-AuAg) prin RF-cVD (Radio Frequency - catalytic Chemical Vapor Deposition) pe un sistem catalitic format din nanoparticule de aur (Au) și argint (Ag) suportați pe oxid de magneziu (MgO), utilizând gazul metan (CH_4) ca sursă de carbon. Metoda RF-cVD reduce semnificativ consumul de energie în cursul sintezei grafenelor, prevenind în același timp formarea de carbon amorf sau a altor produși secundari. Prin aceeași metodă au fost sintetizate grafene pe un catalizator de Fe-Co/MgO, folosind ca sursă de carbon acetilena [7].

Conform prezentei invenții, procedeul de preparare a *grafenelor decorate cu nanoparticule bimetalice de AuAg*, este simplu, economic, materiile prime sunt ușor accesibile și relativ ieftine comparativ cu alte metode de preparare a acestor compozite.

Prepararea *catalizatorilor cu metale nobile* depuse pe diverși suporturi se realizează prin una dintre următoarele procese: co-precipitare, depunere/ precipitare sau prin impregnare [8]. Nanoparticulele metalelor prețioase depuse pe oxizi metalici pot furniza catalizatori activi pentru un număr mare de reacții de importanță industrială [9]. Conform prezentei invenții, s-a preparat catalizatorul mixt Au-Ag/MgO (Au 1.5% - Ag 1.5% în greutate) prin depunerea secvențială a Au și Ag pe MgO. Argintul a fost depus primul, prin impregnarea suportului de MgO cu o soluție apoasă de AgNO_3 . Apoi s-a depus aurul, prin metoda de depunere - precipitare cu uree. După depunere, catalizatorul a fost tratat termic la 200°C timp de 2 ore în aer, urmat de încă un tratament termic, de 3.5h la 250°C [10]. În catalizatorul astfel preparat s-au observat două tipuri de nanoparticule: cele cu diametrul cuprins între 20-25 nm, constând majoritar din nanoparticule bimetalice de Au-Ag și un număr mai mic de nanoparticule, cu diametrul de aproximativ 7 nm,

majoritatea fiind nanoparticule de Au, situate în vecinătatea nanoparticulelor bimetalice de Au-Ag.

Folosind acest catalizator mixt de Au-Ag/MgO (Au 1.5% și Ag 1.5% în greutate) s-au sintetizat grafene decorate cu nanoparticule bimetalice de AuAg, prin metoda RF-cVD, folosind gazul metan ca și sursă de carbon, conform următorului procedeu: aproximativ 50 mg de catalizator s-au depus uniform pe fundul plat al unei nacele de grafit plasată orizontal în centrul unui reactor de cuarț cu pereți dubli, între care circulă apa de răcire, aflat în centrul unei bobine de cupru, răcită cu apă, și conectată la un generator de înaltă frecvență (1.2 MHz, 5 kW). După închidere, reactorul a fost purjat timp de 10 min cu Ar (300 ml/min). Nacela s-a încălzit inductiv la 500° C, pentru 5 minute, urmată de o încălzire la 1000° C (temperatura de reacție) moment în care, pe lângă Ar, s-a introdus în reactor gazul metan, la un debit de 100 ml/min, timp de 45 de minute. Temperatura nacelei a fost monitorizată pe tot parcursul procesului cu un pirometru Impac, IGA8 plus. După sinteza materialului nanocompozit, gazul metan s-a oprit, s-a decuplat generatorul de înaltă frecvență iar nacela a fost lăsată să se răcească la temperatura camerei, în reactorul de sinteză, în atmosfera de argon [10]. Prin acest tip de sinteză s-au obținut pentru prima dată grafene decorate cu bimetale (Au și Ag), într-o singură etapă. După purificare și uscare, materialul nanocompozit a fost utilizat pentru experimente electrochimice.

Invenția se mai referă la o metodă de detecție a carbamazepinei utilizând ca și senzor un electrod modificat cu materialul nanocompozit. Electrocul modificat nu este specific pentru carbamazepină. Modificarea electrodului utilizat pentru determinarea carbamazepinei, conform acestei invenții, presupune următoarele etape:

- se dispersează materialul compozit (grafene-AuAg) într-un solvent cu grad de evaporare scăzut, în acest caz dimetilformamida (DMF)- concentrația finală este de 0.5 mg/mL;
- se ultrasonează amestecul obținut;
- electrodul metalic, curățat în prealabil mecanic și apoi electrochimic a fost modificat cu materialul compozit prin tehnica "drop casting" și ulterior lăsat să se usuce în aer timp de câteva ore.

Conform invenției, este prezentată în continuare o metodă de aplicare a electrodului modificat cu grafene-AuAg, la detecția carbamazepinei. Carbamazepina este un medicament din familia antiepilepticilor, în prezent fiind cel mai frecvent prescris anticonvulsivant pentru tratarea crizelor convulsive complexe. Datorită importanței sale clinice au fost dezvoltate multe tehnici analitice pentru determinarea sa și a metaboliților săi în fluidele biologice, incluzând HPLC [11], cromatografie lichidă cu spectrometrie de masă [12], gaz cromatografia [13]. Metodele convenționale sunt scumpe, necesită timp îndelungat și sunt destul de complicate. Metodele electrochimice permit reducerea timpului de analiză comparativ cu metodele spectrofotometrice și cromatografice. Detecția electrochimică a carbamazepinei s-a realizat cu electrozi de grafit [14], cu electrozi de diamant dopați cu bor [15], cu electrozi de Hg [16] și cu electrozi modificați cu grafene decorate cu nanoparticule de Au [17] și de Ag [18].

Prezenta invenție poate oferi avantajul unei detecții precise, ușoare și necostisitoare comparativ cu metodele de detecție existente. Invenția furnizează o metodă eficientă de detectare a carbamazepinei. Metoda este avantajoasă comparativ cu alte metode utilizate pentru analiza carbamazepinei, electrodul modificat conform invenției are calități de detecție superioare electrodului nemodificat, precum limita de detecție mai scăzută și activitate electro-catalitică mai bună.

Determinarea cantității optime de grafene-AuAg depuse pe suprafața electrodului metalic

Înainte de modificare, electrodul de platină a fost curățat prin voltametrie ciclică într-o soluție de 0.2 M H₂SO₄ (50 de cicluri în intervalul - 0.25/+ 1.6 V vs Ag/AgCl, viteza de baleiaj 50 mVs⁻¹) apoi, prin ultrasonare, în etanol și apă deionizată (3 minute). 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. Măsurătorile electrochimice s-au efectuat cu electrodul de Pt curat precum și cu electrozi modificați cu 10, 20 și respectiv 30 μL din suspensia coloidală de grafene-AuAg în DMF. Maximul de oxidare a carbamazepinei apare la 1.51 V vs Ag/AgCl pe electrodul nemodificat și crește semnificativ (de două ori) când sunt folosiți electrozii 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 ideală pentru îmbunătățirea performanței electrochimice a electrodului.

Este important să subliniem faptul că, în cazul electrodului nemodificat, potențialul de oxidare al carbamazepinei apare la aproximativ +1.51 V (vs. Ag/AgCl) și se micșorează simțitor, la +1.36 V, în cazul electrodului modificat cu materialul compozit grafene-AuAg. Acest fapt se datorează morfologiei compozitului grafene-AuAg, care are o suprafață specifică foarte mare, precum și transferului îmbunătățit de sarcină, la interfața electrod modificat/soluție.

Bibliografie

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, 666- 669
2. I. Aglietto, *Graphene based electrodes for electrochemical reactions, and electrooxidation process for the removal of contaminants from liquids using said electrodes*, US Patent No. US 2012/0031852 A1, feb. 9, **2012**;
3. K.-B. Lee, S. Myung, A. Solanki, *Graphene-encapsulated nanoparticle-based biosensor for the selective detection of biomarkers*, US Patent No. US 2012/0220053, Aug. 30, **2012**;
4. M. Briman, V. Joshi, *Carbon- based electrodes with graphene modification*, US Patent No. US 2012/0255860 A1, Oct. 11, **2012**
5. M. S. El-Shall, V. Abdelsayed, S. I. Al-Resayes, Z. A.M. Allothman, *Production of graphene and nanoparticle catalysts supported on graphene using laser radiation*, US patent No US 2012/0265122 A1, oct. 18, **2012**

Revendicări:

1. Metoda de obținere a catalizatorului utilizat pentru sinteza materialului compozit pe bază de grafene și nanoparticule bimetalice de AuAg, **caracterizată prin aceea că:** se depune Ag prin impregnarea MgO cu o soluție apoasă de AgNO₃. Se depune Au prin metoda depunere-precipitare cu uree. După depunere, se tratează termic catalizatorul timp suficient pentru a fi activat.
2. Metoda de preparare a materialului compozit grafene-AuAg **caracterizată prin aceea că:** se depune catalizatorul într-o nacelă de grafit, se plasează nacela într-un reactor de cuarț aflat în centrul unei bobine de Cu, răcită cu apă și conectată la un generator de înaltă frecvență. Se îndepărtează aerul din camera de sinteza și se introduce sursa de carbon (gazul metan) pe lângă gazul inert (argon). Se tratează termic timp suficient încât să inducă formarea compozitului grafene-AuAg.
3. Metoda de modificare a unui electrod **caracterizată prin aceea că:** se dispersează materialul compozit grafene-AuAg într-un solvent cu punct de fierbere ridicat (DMF), se ultrasonează amestecul obținut timp de 3 minute; se modifică electrodul cu suspensia de compozit.
4. Metoda de preparare a materialului compozit grafene-AuAg, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că:** sursa de carbon poate fi metan (CH₄) sau acetilena (C₂H₂).
5. Metoda de modificare a unui electrod, conform revendicării 3, **caracterizată prin aceea că:** materialul compozit utilizat pentru modificarea electrodului este selectat dintre grafene, grafene decorate cu un singur metal și grafene decorate cu nanoparticule bimetalice.



Figura 1. Imaginea HRTEM a materialului compozit grafene-nanoparticulelor bimetalice AuAg (scala: 50 nm)