



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00929**

(22) Data de depozit: **28/11/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2018** BOPI nr. **7/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2016 BOPI nr. **5/2016**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA, SPLAIUL
UNIRII NR.313, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO**

(72) Inventatori:
• **HRISTEA GABRIELA,
STR. LIVIU REBREANU NR. 27, BL. M12,
ET. 4, AP. 39, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **IORDOC MIHAI NICOLAE,
ALEEA TERASEI NR.4, BL.E 2, SC.2, ET.1,
AP.28, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **PRIOTEASA PAULA IONELA,
ȘOS. PANTELIMON NR. 291, BL. 9, SC. C,
ET. 8, AP. 109, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**LAURA J.COTE, FRANKLIN KIM AND
JAXING HUANG, "LANGMUIR-BLODGET
ASSEMBLY OF GRAPHITE OXIDE SINGLE
LAYERS", JOURNAL OF AMERICAN
CHEMICAL SOCIETY, VOL. 131(3), PP.
1043-1049, 2009; DAN LI, MARC B.
MULLER, SCOTT GLIJE, RICHARD B.
KANER, G. WALLACE, "PROCESSABLE
AQUEOUS DISPERSIONS OF GRAPHENE
NANOSHEETS", NATURE
NANOTECHNOLOGY, VOL. 3, PP. 101-105,
2008**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE FILME AUTO-ASAMBLATE**



RO 131108 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a filmelor autoasamblate, pe bază de
oxid de grafenă, cu aplicații în industria electronică, industria chimică și medicină.

3 Este cunoscută, din articolul "**Langmuir-blodgett assembly of graphite oxide single
layers**"- Laura J. Cote, Franklin Kim and Jaxing Huang, **Journal of american chemical
5 society, 2009, 131(3), pp. 1043-1049**, obținerea de monostraturi stabile de oxid de grafen
fără a fi necesar un surfactant sau agent de stabilizare, datorită respingerii electrostatice
7 puternice dintre straturi, fiind utilizat ca material pentru aplicații compozite și electronice.

9 De asemenea, se cunoaște, din articolul "**Processable aqueous dispersions of
graphene nanosheets**"- Dan Li, Marc B. Müller, Scott Gljie, Richard B.Kaner, G Wallace,
11 **Nature Nanotechnology, 3(2008), pp. 101-105**, faptul că se pot obține pe scară largă
dispersii apoase de grafen, fără a fi nevoie de stabilizatori polimerici sau surfactanți.

13 Termenul general de „autoasamblare” (self-assembly) descrie procesele în care
entități de mărimi diferite (atomi, molecule, agregate de molecule etc.) se aranjează ordonat
în structuri funcționale. Procesul se poate desfășura pentru particule de diferite dimensiuni.

15 Autoasamblarea moleculară este un proces în care moleculele (sau părți de
17 molecule) sunt ordonate spontan sub formă de agregate, iar interacțiunile implicate sunt de
obicei noncovalente. În autoasamblările moleculare, structura moleculară determină structura
de asamblare. Spre deosebire de sinteza chimică, autoasamblarea ordonează ansambluri
19 de molecule (sau forme ordonate de macromolecule). Structurile generate în
autoasamblarea moleculară sunt de obicei în stare de echilibru (sau cel puțin în stări
21 metastabile).

23 Monostraturile autoasamblate au o gamă largă de aplicații, ca: electrochimie,
pasivarea suprafețelor, cuplarea proteinelor, asamblarea AND, interacții celulare etc.; de
25 asemenea, monostraturile autoasamblate sunt cuprinse într-o gamă largă de materiale
destinate industriei electronice, cum ar fi nanotranzistorii și nanosenzorii.

27 Structurile formate prin autoasamblare sunt: micelii, geluri amfifilice, liposomi,
nanodiscuri, coloidosomi, microemulsii, particule lipidice, capsule de polielectrolit etc.
Un exemplu îl constituie agregarea proteinelor prin autoasamblare. S-a constatat că
29 formarea particulelor din constituția virușilor, particule care sunt autoansambluri
multiproteice, este dirijată de polinucleotice, cum sunt ARN (acid ribonucleic) și ADN (acid
31 dezoxiribonucleic). Un alt exemplu elocvent îl constituie formarea compușilor amiloidici, în
care asamblarea proteinelor este dirijată de polipeptide.

33 Micelizarea bloc a copolimerilor prin autoasamblare în mediu apos Riess [G. Riess,
"**Micellization of block copolymers**", **Prog. Polym. Sci., 28 (7), 2003, pp. 1107-1170**]
35 oferă posibilități de utilizare a copolimerilor sub formă de ansambluri coloidale, ca
stabilizatori de emulsii, floculanți, ca agenți bioactivi, sau pentru aglomerarea latexului
37 (pentru obținerea de cauciuc natural).

39 Până în prezent grafenele au fost obținute prin exfolierea mecanică a grafitului,
depunere chimică din faza de vapori, creștere epitaxială, exfolierea și reducerea oxidului de
41 grafit, ca și metodele interfacial Langmuir-Blodgett compression [L. J. Cote, F. Kim, J. X.
Huang, **Langmuir - Blodgett assembly of graphite oxide single layers**, **Journal of the
43 American Chemical Society 131 (2009), 1043-1049**], template-model growth [L. Estevez,
A. Kelarakis, Q. Gong, E. H. Da'as, E. P. Giannelis, "**Multifunctional
45 graphene/platinum/nafion hybrids via ice tem- plating**", **Journal of the American
Chemical Society, 133 (2011), 6122-6125**], direct-flow filtration [D. Li, M. B. Muller, S. Gilje,
47 R. B. Kaner, G. G. Wallace, "**Processable aqueous dispersions of graphene
nanosheets**", **Nature Nanotechnology, 3 (2008), 101-105**].

RO 131108 B1

Dezavantajele procedeelor cunoscute sunt următoarele:	1
- introducerea defectelor de rețea în rețeaua grafenică din cauza formării grupelor funcționale cu oxigen, tratamentului de ultrasonare și reducerii incomplete a oxidului de grafenă;	3
- obținerea precursorului de oxid de grafenă se bazează pe utilizarea de acizi anorganici concentrați.	5
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este obținerea de filme autoasamblate macroscopice, cu suprafețe de ordinul cm^2 și grosimi controlabile cuprinse în intervalul 0,1...2 μm , pe bază de oxid de grafenă, la interfața lichid/aer și prin evaporarea unui hidrosol de oxid de grafenă.	7
Procedeul de obținere filme autoasamblate, pe bază de oxid de grafenă, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că se realizează în 4 etape:	11
Etapa 1: obținerea precursorului oxidului de grafenă: oxidul de grafit	13
Un substrat grafitic (de obicei un grafit natural) este supus oxidării cu agenți oxidanți $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{KCrO}_7/\text{FeCl}_3$ timp de 3...48 h; raportul $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ variază de la 1:4 până la 1:9; acceleratorul de oxidare ($\text{KCrO}_7/\text{FeCl}_3$) este adăugat în raport de 1:50 față de amestecul sulfonitric; solul rezultat este spălat cu CH_3OH și apă distilată până la $\text{pH} = 7$, apoi este uscat la 85°C în vacuum, timp de 1 h.	15
Etapa 2: ultrasonare în solvenți aprotici dipolari timp de 1...5 h a oxidului de grafit obținut în etapa 1; concentrațiile testate: 10...300 mg oxid de grafit: 100 ml solvent; produsul rezultat este un oxid de grafenă (GO) a cărui structură este condiționată de tipul oxidului de grafit precursor;	19
Etapa 3: reducerea oxidului de grafenă, prin adaos de agenți reducători de tip borohidruură de sodiu, raport 1:100 față de soluția de oxid de grafenă.	21
Etapa 4: solul de oxid de grafenă obținut în etapa 3 se încălzește la 50°C , timp de 1...3 h, timp în care se inițiază formarea de filme autoasamblate a căror grosime se controlează prin concentrația de grafit folosit la obținerea oxidului de grafenă; filmele autoasamblate se formează la interfața lichid/aer și se separă de restul soluției prin filtrare la vid, urmată de spălare cu apă distilată. Suprafața filmelor este dependentă de mărimea vasului de filtrare.	23
Avantajele invenției sunt următoarele:	25
- procedeul este eficient, rapid;	27
- condițiile de sinteză nu implică temperaturi sau presiuni mari, nu sunt necesare instalații speciale, ci doar echipamente uzuale de laborator;	29
- grosimea și suprafața membranelor poate fi controlată;	31
- membranele sunt constituite din multistraturi individuale de oxid de grafenă;	33
- reproductibilitatea procesului de autoasamblare a filmelor pornind de la același hidrosol de oxid de grafenă indică posibilitatea de scaled-up (transpunerea procesului pentru fabricarea în condiții industriale) pentru membrane carbonice pe bază de oxid de grafenă cu microstructură controlabilă, destinate diferitelor aplicații.	35
Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu fig. 1...5, care reprezintă:	37
- fig. 1, oxid de grafit - difracție de raze X;	39
- fig. 2, mostra oxid de grafenă;	41
- fig. 3, formare film autoasamblat pe bază de oxid de grafenă la interfața lichid/aer, conform invenției;	43
- fig. 4, microscopie electronică a membranelor de oxid de grafenă;	45
- fig. 5, membrane autoasamblate de diferite grosimi.	47

RO 131108 B1

1 Conform invenției, oxidul de grafit,- precursorul membranelor autoasamblate, este
2 redus în faza apoasă cu diferiți reactanți chimici. Oxidul redus rezultat poate suporta diferite
3 grupări funcționale, și acestea se pot utiliza în modelarea funcțională a oxidului de grafenă.
4 Gradul de reducere a oxidului de grafenă se controlează prin intermediul temperaturii,
5 timpului alocat reducerii și atmosferei de lucru. Exfolierea oxidului de grafit, urmată de
6 reducerea chimică, reprezintă un procedeu facil de obținere la scară industrială a grafenelor.

7 Procedeu de obținere de filme autoasamblate, macroscopice (grosimi cuprinse în
8 intervalul 0,1...2 μm) și suprafețe de ordinul cm^2 , pe bază de oxid de grafenă, conform
9 invenției, se realizează în 4 etape:

10 Etapa 1: obținerea precursorului oxidului de grafenă: oxidul de grafit; un substrat
11 grafitic (de obicei un grafit natural) este supus oxidării cu agenți oxidanți
12 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{KCrO}_7/\text{FeCl}_3$, timp de 3...72 h; raportul $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ variază de la 1:4 până la
13 1:9; acceleratorul de oxidare ($\text{KCrO}_7/\text{FeCl}_3$) este adăugat în raport de 1:50 față de amestecul
14 sulfonitric; solul rezultat este spălat cu CH_3OH și apă distilată până la $\text{pH} = 7$, apoi este uscat
15 la 85°C în vacuum timp de 1 h.

16 Etapa 2: ultrasonare în solvenți aprotici dipolari timp de 1...5 h a oxidului de grafit
17 obținut în etapa 1; concentrațiile testate: 10...300 mg oxid de grafit: 100 ml solvent; produsul
18 rezultat este un oxid de grafenă (GO), conform fig. 2.1 și fig. 2.2, a cărui structură este
19 condiționată de tipul oxidului de grafit precursor.

20 Etapa 3: reducerea oxidului de grafenă, prin adaos de agenți reducători de tip
21 borohidruură de sodiu, raport 1:100 față de soluția de oxid de grafenă.

22 Etapa 4: solul de oxid de grafenă obținut în etapa 3 se încălzește la 50°C , timp de
23 1...3 h, timp în care se inițiază formarea de filme autoasamblate a căror grosime se
24 controlează prin concentrația de oxid de grafit folosit la obținerea oxidului de grafenă -
25 concentrațiile testate: 10...300 mg oxid de grafit :100 ml solvent; filmele autoasamblate se
26 formează la interfața lichid/aer, conform fig. 3, și se separă de restul soluției prin filtrare la
27 vid, la temperatura camerei; filmele sunt spălate cu apă distilată.

28 Membranele obținute prin procedeul conform invenției sunt constituite din multistraturi
29 individuale de oxid de grafenă, conform fig. 4.

30 Conductivitatea electrică a membranelor autoasamblate este dependentă de oxidul
31 de grafit precursor, și se situează în domeniul: 1 Ω ...100 $\text{M}\Omega$.

32 Procedeu conform invenției este eficient, rapid, realizându-se filme autoasamblabile
33 pe bază de oxid de grafenă cu grosime controlabilă, stabilitate chimică și fizică, robustețe și
manevrabilitate.

RO 131108 B1

Revendicare

	1
Procedeu de obținere de filme autoasamblate, pe bază de oxid de grafenă, caracterizat prin aceea că se realizează în următoarele etape:	3
- etapa 1: obținerea precursorului oxidului de grafenă: oxidul de grafit; un substrat grafitic (de obicei un grafit natural) este supus oxidării cu agenți oxidanți $H_2SO_4/HNO_3/KCrO_7/FeCl_3$ timp de 3...72 h; raportul $H_2SO_4:HNO_3$ variază de la 1:4 până la 1:9; acceleratorul de oxidare ($KCrO_7/FeCl_3$) este adăugat în raport de 1:50 față de amestecul sulfonitric; solul rezultat este spălat cu CH_3OH și apă distilată până la $pH = 7$, apoi este uscat la $85^\circ C$ în vacuum, timp de 1 h;	5
- etapa 2: ultrasonare în solvenți aprotici dipolari timp de 1...5 h a oxidului de grafit obținut în etapa 1; concentrațiile testate: 10...300 mg oxid de grafit:100 ml solvent;	7
- etapa 3: reducerea oxidului de grafenă, prin adaos de agenți reducători de tip borohidruă de sodiu, raport 1:100 față de soluția de oxid de grafenă;	9
- etapa 4: solul de oxid de grafenă obținut în etapa 3 se încălzește la $60^\circ C$, timp de 1...3 h, timp în care se inițiază formarea de filme autoasamblate a căror grosime se controlează prin concentrația de oxid de grafit folosit la obținerea oxidului de grafenă; concentrațiile testate: 10...300 mg oxid de grafit:100 ml solvent; filmele autoasamblate se formează la interfața lichid/aer, se separă de restul soluției prin filtrare la vid, la temperatura camerei, și filmele sunt spălate cu apă distilată.	11
	13
	15
	17
	19

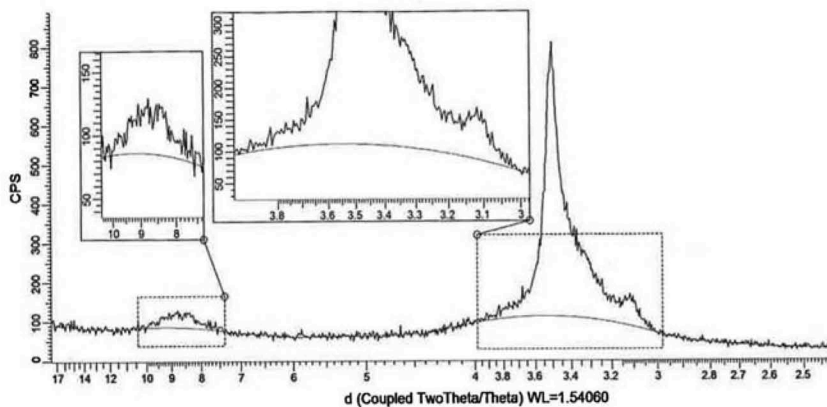


Fig. 1

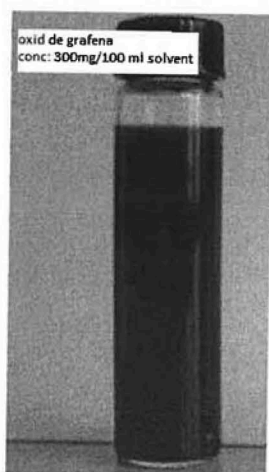


Fig. 2.1.

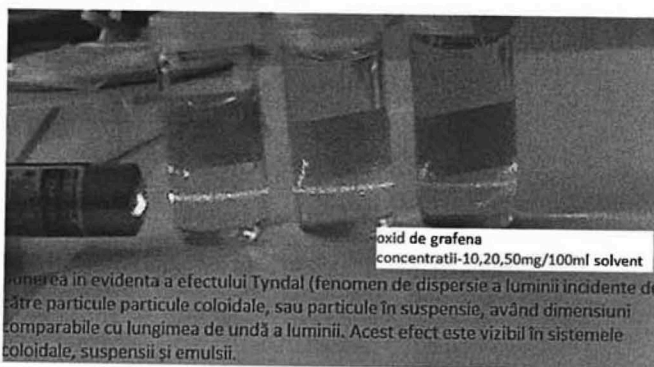


Fig. 2.2

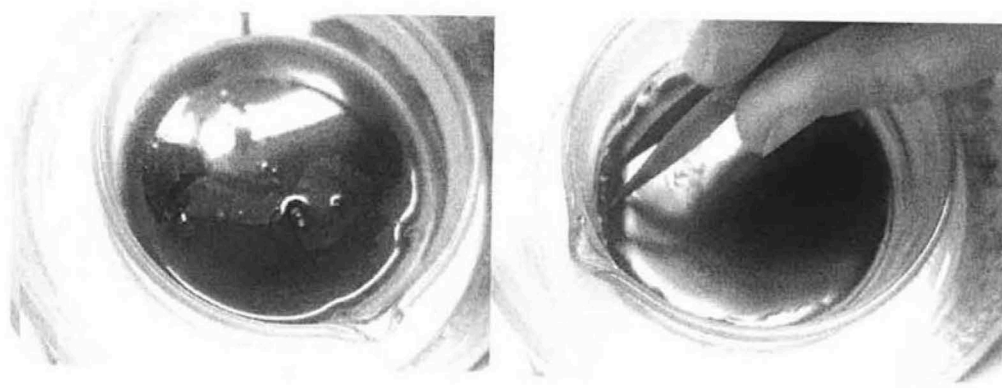


Fig. 3

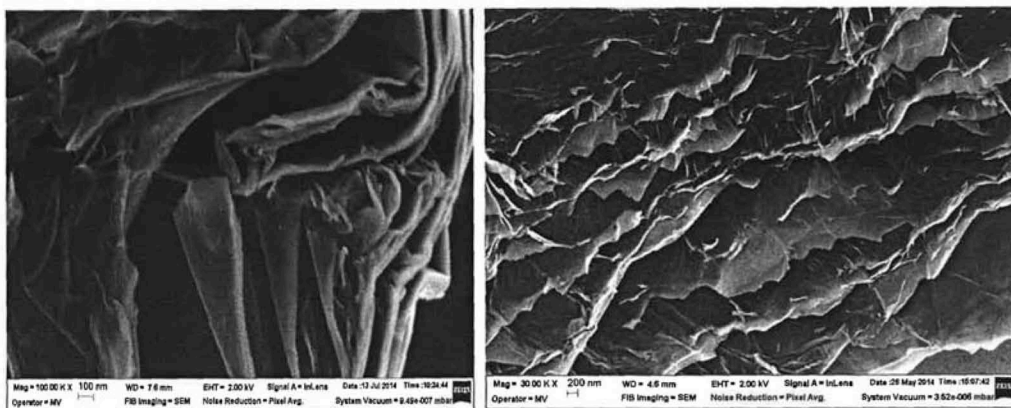


Fig. 4

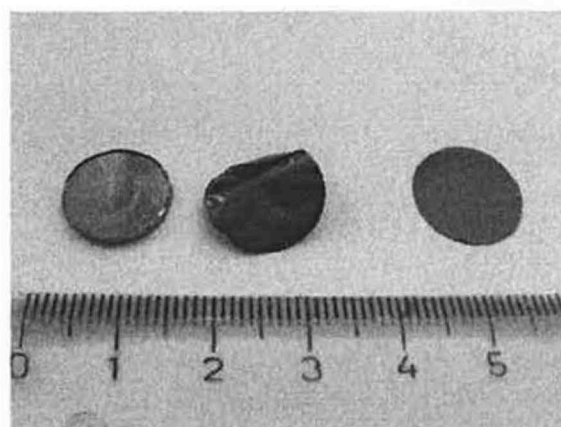


Fig. 5