



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00929

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

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

(71) Solicitant:
• 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

(54) PROCEDEU DE OBȚINERE FILME AUTO-ASAMBLATE

(57) Rezumat:

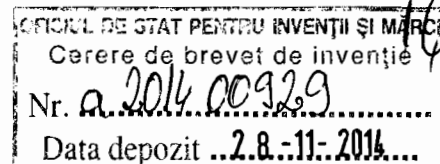
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor filme auto-asamblate, cu aplicații în industria electronică. Procedeu conform invenției constă în aceea că, în prima etapă, un substrat grafitic se supune oxidării cu un amestec sulfonitric și un accelerator de oxidare, rezultând oxidul de grafit care, în a doua etapă, este supus ultrasonării în solvenți aprotici dipolari timp de 1...5 h, din care rezultă oxid de grafenă care, în etapa

a treia, este redus cu borohidru de sodiu, după care, în etapa a patra, solul de oxid de grafenă rezultat se încălzește la temperatura de 50°C timp de 1...3 h, formând filme auto-asamblate cu grosime controlată, cuprinsă între 0,1 și 2 μm.

Revendicări: 1
Figuri: 5



Procedeu de obtinere filme auto-asamblate



Invenția se referă la: un procedeu de obtinere filme auto-asamblate, pe baza de oxid de grafena cu aplicatii in industria electronica, industria chimica si medicina.

Se cunosc urmatoarele procedee:

Auto- asamblarea poate avea loc spontan in natura de exemplu auto-asamblarea straturilor

Termenul general de „autoasamblare” (self-assembly) descrie procesele in care entitati de marimi diferite (atomi, molecule, agregate de molecule etc.) se aranjeaza ordonat in structuri functionale. Procesul se poate desfasura pentru particule de diferite dimensiuni.

Autoansamblarea moleculara este un proces în care moleculele (sau părți de molecule) sunt ordonate spontan sub forma de agregate iar interacțiunile implicate sunt de obicei noncovalente. În autoansamblările moleculare, structura moleculară determină structura de asamblare [1]. Spre deosebire de sinteza chimica, autoansamblarea ordoneaza ansambluri de molecule (sau forme ordonate de macromolecule). Structurile generate in autoansamblarea moleculara sunt de obicei în stare de echilibru (sau cel puțin în stari metastabile).

-monostraturile auto-asamblate au o gama larga de aplicatii ca: electrochimie, pasivarea suprafetelor, cuplarea proteinelor, asamblarea AND, interactii celulare etc; de asemenea monostraturile auto-asamblate aunt cuprinse intr-o gama larga de materiale destinate industriei electronice cum ar fi nanotranzistorii si nanosenzorii [2].

Structuri formate prin auto-asamblare: micelii, geluri amfifilice, liposomi, nanodiscuri, coloidosomi, microemulsii, particule lipidice, capsule de polielectrolit etc.

Un exemplu il constituie agregarea proteinelor prin autoasamblare. S-a constatat ca formarea particulelor din constitutia virusilor, particule care sunt autoansamble multiproteice, este dirijata de polinucleotice, cum sunt ARN (acid ribonucleic) si ADN (acid dezoxiribonucleic). Un alt exemplu elocvent il constituie formarea compusilor amiloidici, in care asamblarea proteinelor este dirijata de polipeptide

Micelizarea bloc-copolimerilor prin autoasamblare in mediu apos Riess [3]: se cunosc posibilitati de utilizare a copolimerilor sub forma de ansambluri coloidale, ca stabilizatori de emulsii, floculanti, ca agenti bioactivi, sau pentru aglomerarea latexului (pentru obtinerea de cauciuc natural).

Pana in prezent grafenele au fost obtinute prin exfolierea mecanica a grafitului, depunere chimica din faza de vapori, crestere epitaxiala, exfolierea si reducerea oxidului de grafit ca si metodele *interfacial Langmuir-Blodgett compression* [4], *template-molded growth* [5] *direct-flow filtration* [6]

Dezavantajele procedeelor cunoscute sunt urmatoarele: sunt opuse avantajelor

- *introducerea defectelor de retea in reteaua grafenica datorita formarii grupelor functionale cu oxigen, tratamentului de ultrasonare si reducerii incomplete a oxidului de grafena;*

- *obtinerea precursorului de oxid de grafena se bazeaza pe utilizarea de acizi anorganici concentrati.*

Problema tehnică pe care o rezolvă inventia este obtinerea de filme auto-asamblate macroscopice cu suprafate de ordinul cm^2 si grosimi controlabile cuprinse intre 0.1-2 μm , pe baza de oxid de grafena la interfața lichid/aer si prin evaporarea unui hidrozol de oxid de grafena

Procedeu de obtinere filme auto-asamblate, pe baza de oxid de grafena, conform inventiei, inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca se realizeaza in 4 etape:

- Etapa 1: obtinerea precursorului oxidului de grafena : oxidul de grafit

un substrat grafitic (de obicei un grafit natural) este supus oxidarii cu agenti oxidanti $H_2SO_4/HNO_3/KCrO_7/FeCl_3$ timp de 3 - 48 ore; raportul $H_2SO_4:HNO_3$ variaza de la 1:4 pana la 1: 9 ; acceleratorul de oxidare ($KCrO_7/FeCl_3$) este adaugat in raport de 1: 50 fata de amestecul sulfonitric; solul rezultat este spalut cu CH_3OH si apa distilata pana pH 7, apoi este uscat la $85^\circ C$ in vaccum timp de 1 ora;

- Etapa 2: ultrasonare in *solventi aprotici dipolari* timp de 1-5 ore a oxidului de grafit obtinut in etapa 1; concentratiile testate: **10-300mg oxid de grafit : 100 ml solvent**; produsul rezultat este un oxid de grafena (GO) a carui structura este conditionata de tipul oxidului de grafit precursor;
- Etapa 3. reducerea oxidului de grafena : prin adaos de agenti reducatori de tip borohidrua de sodiu : raport 1: 100 fata de solutia de oxid de grafena -
- Etapa 4: solul de oxid de grafena obtinut in etapa 3, se incalzeste la $50^\circ C$ timp de 1-3 ore, timp in care se initiaza formarea de filme auto-asamblate a caror grosime se controlaza prin concentratia de oxidul de grafit folosit la obtinerea oxidului de grafena; filmele autoasamblate se formeaza la interfata lichid /aer si se separa de restul solutiei prin filtrare la vid, urmata de spalare cu apa distilata; Suprafata filmelor este dependenta de marimea vasului de filtrare

Avantajele inventiei sunt urmatoarele:

- Procedeu este eficient, rapid
- Condițiile de sinteză nu implică temperaturi sau presiuni mari, nu sunt necesare instalații speciale, ci doar echipamente uzuale de laborator.
- Grosimea si suprafata membranelor poate fi controlata
- Membranele sunt constituite din multi-straturi individuale de oxid de grafena
- Reproducibilitatea procesului de auto-asamblare a filmelor pornind de la acelasi hidrosol de oxid de grafena indica posibilitatea de *scaled-up* (transpunerea procesului pentru fabricarea in conditii industriale) pentru membrane carbonice pe baza de oxid de grafena cu microstructura controlabila destinate diferitelor aplicatii

Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei in legatura cu fig 1, 2, 3, 4, 5 care reprezinta:

- fig.1 - oxid de grafit - difractie de raze X

- fig. 2 – mostra oxid de grafena

- fig. 3 – formare film autoasamblat pe baza de oxid de grafena la interfata lichid/aer, conform inventiei

- fig. 4. Microscopie electronica a membranelor de oxid de grafena

Conform inventiei, oxidul de grafit –precursorul membranelor auto-asamblate este redus in faza apoasa cu diferiti reactanti chimici a.i. Oxidul redus rezultat poate suporta diferite grupari functionale si acestea se pot utiliza in modelarea functionala a oxidului de grafena. Gradul de reducere a oxidului de grafena se controleaza prin intermediul temperaturii, timpului alocat reducerii si atmosferei de lucru. Exfolierea oxidului de grafit urmata de reducerea chimica reprezinta un procedeu facil de obtinere la scala industrială a grafenelor.

Procedeu de obtinere filme auto-asamblate, macroscopice (grosimi cuprinse între cuprinse între 0.1-2 μm) si suprafate de ordinul cm^2 , pe baza de oxid de grafena, conform inventiei se realizeaza in 4 etape:

- Etapa 1: obtinerea precursorului oxidului de grafena : oxidul de grafit

un substrat grafitic (de obicei un grafit natural) este supus oxidarii cu agenti oxidanti $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{KCrO}_7/\text{FeCl}_3$ timp de 3 - 72 ore; raportul $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ variaza de la 1:4 pana la 1: 9 ; acceleratorul de oxidare ($\text{KCrO}_7/\text{FeCl}_3$) este adaugat in raport de 1: 50 fata de amestecul sulfonitric; solul rezultat este spalata cu CH_3OH si apa distilata pana pH 7, apoi este uscat la 85°C in vacuum timp de 1 ora;

- Etapa 2: ultrasonare in *solventi aprotici dipolari* timp de 1-5 ore a oxidului de grafit obtinut in etapa 1; concentratiile testate: 10-300mg oxid de grafit : 100 ml solvent; produsul rezultat este un oxid de grafena (GO) conform fig. 2.1 si fig.2.2. a carui structura este conditionata de tipul oxidului de grafit precursor-
- Etapa 3. reducerea oxidului de grafena : prin adaos de agenti reducatori de tip borohidrua de sodiu : raport 1: 100 fata de solutia de oxid de grafena -
- Etapa 4: solul de oxid de grafena obtinut in etapa 3, se incalzeste la 50°C timp de 1-3 ore, timp in care se initiaza formarea de filme auto-asamblate a caror grosime se controleaza prin concentratia de oxidul de grafit folosit la obtinerea oxidului de grafena- concentratiile testate: 10-300mg oxid de grafit : 100 ml solvent; filmele autoasamblate se formeaza la interfata lichid /aer conform fig. 3. si se separa de restul solutiei prin filtrare la vid, la temperatura camerei; filmele sunt spalate cu apa distilata;

Membranele obtinute prin procedeu conform inventiei sunt constituite din multi-straturi individuale de oxid de grafena conform FIG4.

- conductivitatea electrica a membranelor auto-asamblate este dependenta de oxidul de grafit precursor si se situeaza in domeniul : 1Ω - $100\text{M}\Omega$.
- Suprafata filmelor este dependenta de marimea vasului de filtrare

Procedeu conform inventiei este eficient, rapid, de realizare filme auto-asamblabile pe baza de oxid de grafena cu grosime controlabila, stabilitate chimica si fizica, robuste si manevrabilitate.

REVENDICARE

Procedeu de obtinere filme auto-asamblate, pe baza de oxid de grafena, caracterizat prin aceea ca se realizeaza in 4 etape:

- Etapa 1: obtinerea precursorului oxidului de grafena : oxidul de grafit
un substrat grafitic (de obicei un grafit natural) este supus oxidarii cu agenti oxidanti $H_2SO_4/HNO_3/KCrO_7 /FeCl_3$ timp de 3 - 72 ore; raportul $H_2SO_4:HNO_3$ variaza de la 1:4 pana la 1: 9 ; acceleratorul de oxidare ($KCrO_7/FeCl_3$) este adaugat in raport de 1: 50 fata de amestecul sulfonitric; solul rezultat este spalat cu CH_3OH si apa distilata pana pH 7, apoi este uscat la $85^{\circ}C$ in vaccum timp de 1 ora;
- Etapa 2: ultrasonare in *solventi aprotici dipolari* timp de 1-5 ore a oxidului de grafit obtinut in etapa 1; concentratiile testate: 10-300mg oxid de grafit : 100 ml solvent; produsul rezultat este un oxid de grafena (GO) conform fig. 2.1 si fig.2.2. a carui structura este conditionata de tipul oxidului de grafit precursor-
- Etapa 3. reducerea oxidului de grafena : prin adaos de agenti reducatori de tip borohidrura de sodiu : raport 1: 100 fata de solutia de oxid de grafena -
- Etapa 4: solul de oxid de grafena obtinut in etapa 3, se incalzeste la $60^{\circ}C$ timp de 1-3 ore, timp in care se initiaza formarea de filme auto-asamblate a caror grosime se controlaza prin concentratia de oxidul de grafit folosit la obtinerea oxidului de grafena- concentratiile testate: 10-300mg oxid de grafit : 100 ml solvent; filmele autoasamblate se formeaza la interfata lichid /aer conform fig. 3. si se separa de restul solutiei prin filtrare la vid, la temperatura camerei; filmele sunt spalate cu apa distilata;

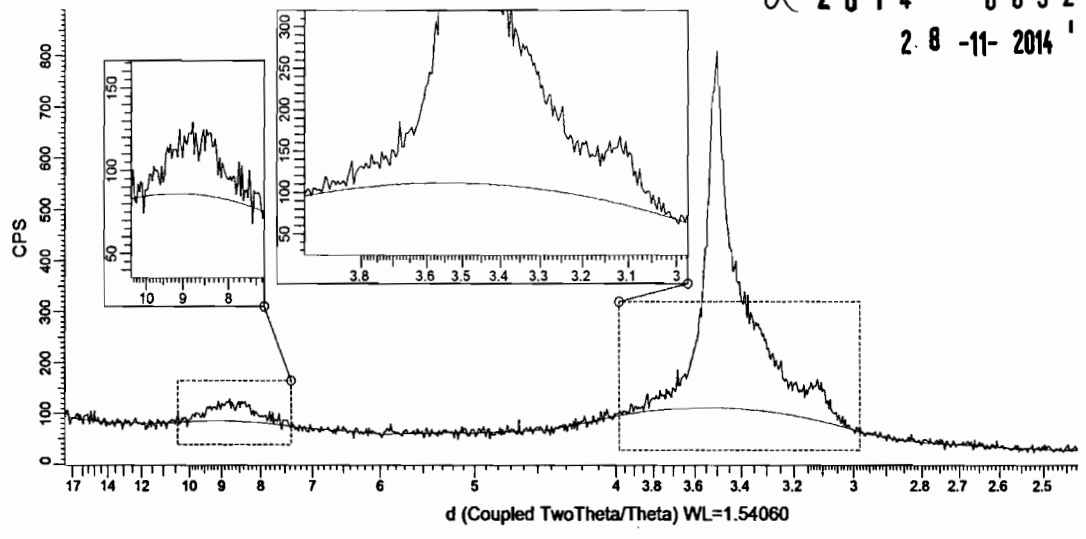


Fig.1. Difractie de raze X pentru oxidul de grafit

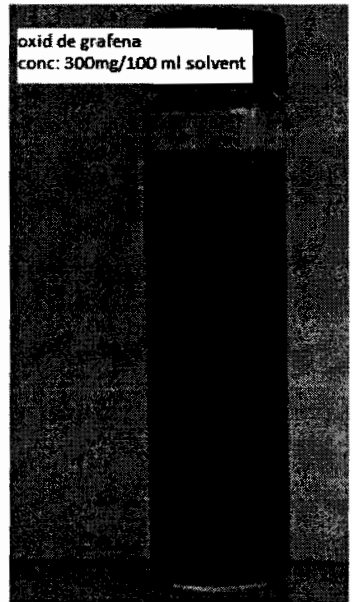


Fig. 2.1

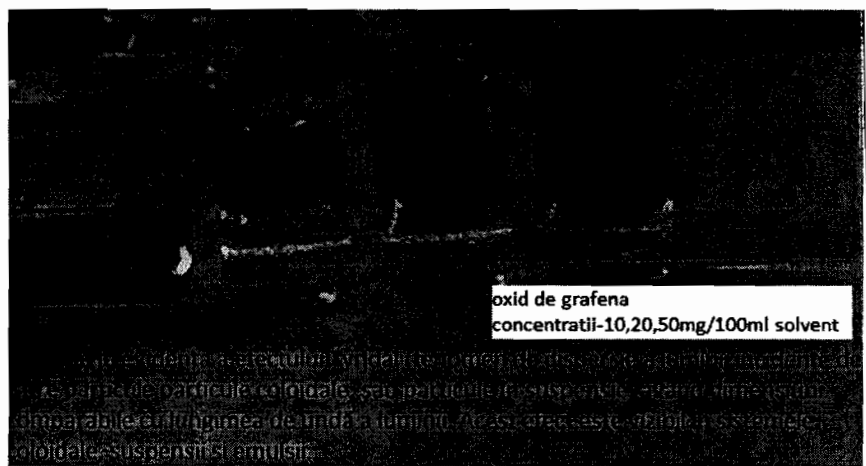


Fig.2.2.

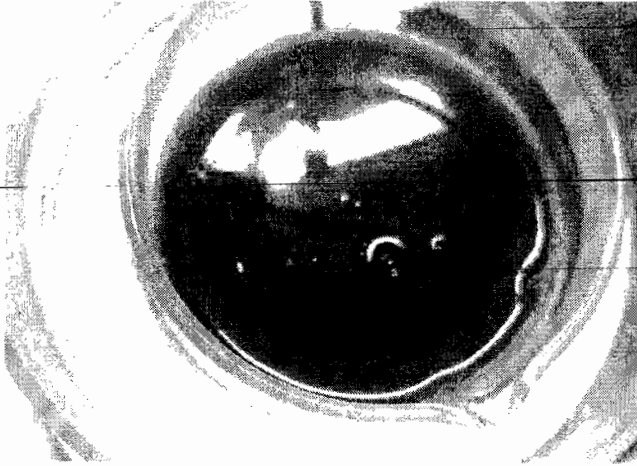


Fig.3. Membrane auto-asamblate la interfata lichid (solutie)/ aer

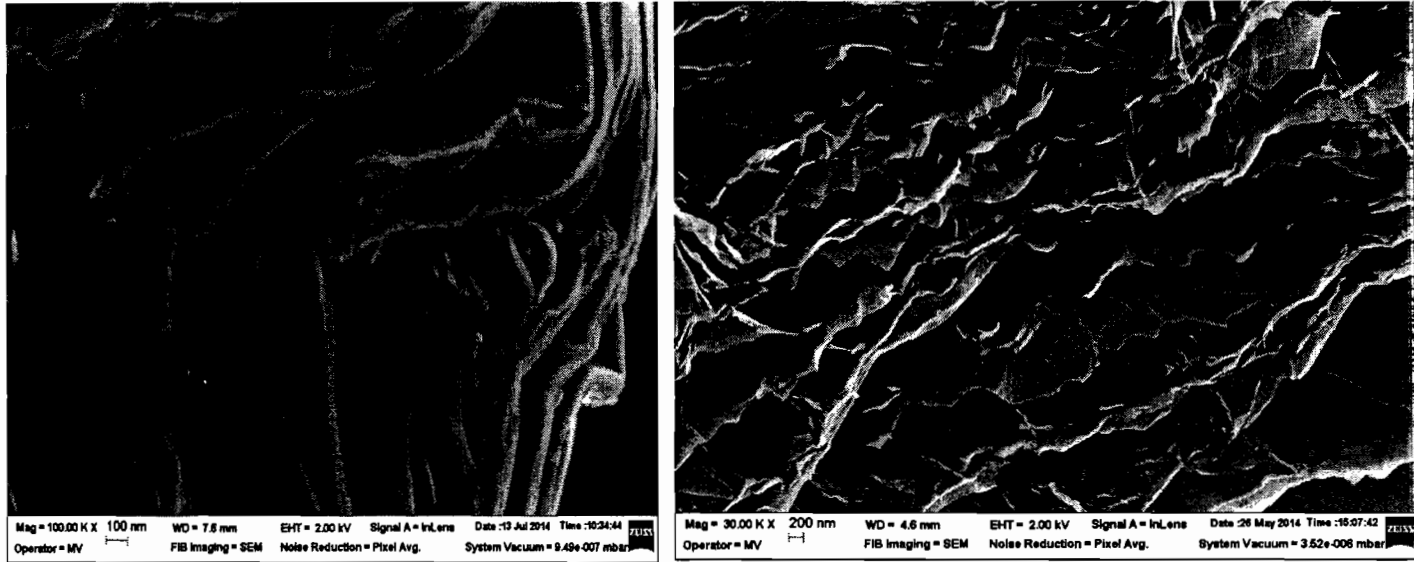


Fig.4. Microscopie electronica a membranelor de oxid de grafena

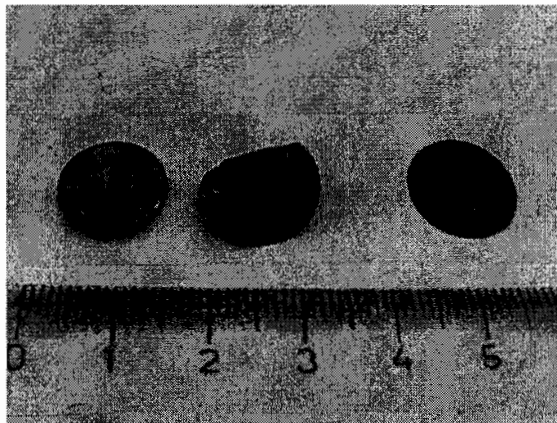


Fig. 5 membrane auto-asamblate de diferite grosimi