



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 01016**

(22) Data de depozit: **22/12/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2018** BOPI nr. **2/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2016 BOPI nr. **6/2016**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI"**
DIN CLUJ-NAPOCA, STR. MIHAIL
KOGĂLNICEANU NR. 1, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO

(72) Inventatori:
• **COTEȚ LIVIU COSMIN, BD. REPUBLICII**
NR. 11/25, BAIJA MARE, MM, RO;

• **DANCIU VIRGINIA, CALEA MÂNĂȘTUR**
NR. 54/B1, AP. 22, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• **BAIA GHEORGHE LUCIAN,**
STR. LIVIU REBREANU NR. 17A, AP. 10,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2012129736 (A); US 2011091647 (A);
US 2012258311 (A1)

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE, PRIN EXFOLIERE CHIMICĂ,**
A UNOR MATERIALE PE BAZĂ DE GRAFEN
(OXID DE GRAFEN ȘI OXID DE GRAFEN REDUS),
DE SUPRAFEȚE FOARTE MARI



RO 131216 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale pe bază de grafen (oxidul
de grafen - GO și oxidul de grafen redus - rGO), care posedă caracteristici morfostructurale
3 ajustabile, și un mare potențial de producere eficientă și mai ieftină, la scară industrială, prin
exfolierea chimică oxidativă a grafitului. În urma proceselor de oxidare chimică, spălarea-
5 ultrasonare și sedimentare, se obține o soluție stabilă de GO care, în funcție de concentrația
acesteia și de procedeu de prelucrare folosit, conduce la obținerea de filme subțiri/groase,
7 transparente/opace de GO, depuse pe diverse substraturi (sticlă, polipropilenă etc.), sau de
membrane subțiri/groase transparente/opace de GO (nedepuse).

9 Materialele pe bază de grafen astfel obținute pot fi utilizate ca material-suport (la fel ca
siliciul, sticla, plasticul, cauciucul etc.), având aplicabilitate în domeniile: energetic (electrozi
11 transparent și flexibili pentru celule solare, baterii, supercondensatori etc.), tehnic, auto și
aeronautic (materiale compozite flexibile, rezistente și ușoare etc.), medical (biosenzori,
13 purtători de medicamente etc.), precum și în telecomunicații (ecrane flexibile, senzori, tranzistori
de viteză înaltă, LED-uri, semiconductori alternativi la siliciu etc.), depoluarea mediului (filtre,
15 electrozi etc.) etc.

17 Grafenul este un material format dintr-un monostrat de atomi de carbon conectați între
ei prin legături sp^2 având dimensiuni de circa 0,142 nm, și dispuși într-o geometrie hexagonală
de fagure de albine, constituind astfel un cristal bidimensional. Structura tridimensională a
19 grafitului este realizată prin suprapunerea unui număr foarte mare de straturi monoatomice de
grafen, între care se exercită legături Van der Waals. Grafenul a fost izolat și caracterizat pentru
21 prima oară în 2004 de cercetătorii Andre Geim și Konstantin Novoselov, de la Universitatea din
Manchester (Marea Britanie), care, în 2010, au fost recompensați cu Premiul Nobel în Fizică,
23 pentru descoperirea acestui material. Procedeu de obținere folosit de cei doi cercetători este
unul care constă într-o exfoliere mecanică, și se bazează pe exfolieri succesive, realizate cu
25 ajutorul unei benzi adezive aplicate pe grafit. Procesul de exfoliere mecanică s-a repetat până
s-a obținut un monostrat atomic de carbon - grafenul.

27 Prin diverse tehnici de investigare s-au pus în evidență proprietățile deosebite ale
grafenului - **K. S. Novoselov et al., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science, 306 (2004), pp. 666-669*, K. S. Novoselov et al., *A roadmap for graphene, Nature, 490 (2012), pp. 192-200***, și anume:

- 31 - rezistența mecanică deosebită (100...300 de ori mai rezistent decât oțelul);
- conductivitate electrică mare (circa 100 de ori mai conductor decât Cu), fiind considerat
33 semiconductor cu banda interzisă zero (sau banda interzisă ajustabilă pentru materialele
grafenice polistrat);
- 35 - grosime monoatomică a materialului este cea mai subțire membrană flexibilă;
impermeabilitate pentru gaze;
- 37 - suprafața specifică teoretică extrem de mare ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$);
- densitate teoretică mică (circa $0,77 \text{ mg m}^{-2}$);
- 39 - mobilitate intrinsecă mare ($2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$),
- transparentă optică mare (circa 95%);
- 41 - elasticitate bună, modulul lui Young mare (circa 1,1 TPa);
- conductivitate termică mare (circa $5,3 \text{ kWm}^{-1}\text{K}^{-1}$) etc.

43 Pe lângă grafenul monostrat atomic de carbon, există și grafenul bistrat atomic, polistrat
(cu 3...10 straturi), forma oxidată a grafenului (oxidul de grafen, GO), forma parțial redusă a
45 oxidului de grafen (rGO), materiale pe bază de grafen, cu grosimi mari (sau tridimensionale,
având mai mult de 10 straturi) etc.

RO 131216 B1

Pe lângă exfolierea mecanică există și alte procedee de obținere a materialelor pe bază de grafen, și anume: procedeele de exfoliere chimică sau electrochimică, depunerea de vapori de carbon, asamblarea moleculară, sublimarea siliciului din carbura de siliciu, desfacerea (despicarea) de nanotuburi de carbon etc. 1 3

Materialele pe bază de grafen de cea mai înaltă calitate (monostrat atomic de carbon, având dimensiuni de ordinul micrometrilor) se obțin, până în prezent, prin exfoliere mecanică. 5

Este cunoscut, din cererea de brevet **US 2012129736 (A)**, un procedeu de obținere a oxidului de grafen care include amestecarea unei surse de grafit cu un oxidant KMnO_4 în H_2SO_4 , iar H_3PO_4 ca agent de protecție, formându-se structuri mai organizate, realizându-se un grad mai mic de perforare-distrugere oxidativă a planului monoatomic al oxidului de grafen. 7 9

De asemenea, este cunoscut, din **US 2011091647 (A)**, un procedeu de sinteză a filmelor de grafen prin încălzirea unui metal sau a unui dielectric pe un substrat, la o temperatură cuprinsă în intervalul 400...1400°C, apoi expus unui compus organic și răcit la temperatura camerei, obținându-se filme de grafen cu proprietăți echivalente grafenului exfoliat din grafit natural. 11 13 15

Este cunoscut, din cererea de brevet **US 2012258311 A1**, un procedeu de obținere de grafen monoatomic de foarte bună calitate, depus pe suport de dimensiuni mari, pentru a fi folosit la realizarea de electrozi transparenti pentru ecrane touch-screen și celule solare. Acest procedeu este complex și relativ costisitor (se realizează cu dispozitive speciale și la temperaturi înalte), iar materialul obținut are o plajă redusă de aplicabilitate, necesitând prelucrări suplimentare (de exemplu, o oxidare controlată), pentru a se extinde aria de aplicații. 17 19 21

Cea mai ieftină metodă de obținere a materialelor pe bază de grafen la scară mare este exfolierea chimică, ce constă în oxidarea grafitului până la stadiul de oxid de grafit din care, după un timp de ultrasonare (etapa care poate să lipsească), se obțin straturi monoatomice de GO. Oxidarea se realizează cu ajutorul unor acizi foarte puternici și al unor agenți de oxidare. După o etapă de reducere chimică (de exemplu, reducerea cu hidrazină, care este cea mai utilizată) sau termică (în atmosferă inertă, la temperaturi de peste 500°C), din GO rezultă forma parțial redusă a oxidului de grafen (rGO). Prin acest procedeu rezultă însă materiale grafenice de calitate mai slabă (prezintă multe defecte structurale). Dar această cale de sinteză prezintă un mare potențial pentru a fi îmbunătățită astfel încât să se permită obținerea pe scară industrială, mai ieftin și mai eficient, a grafenului de calitate, și care să prezinte o arie extinsă de aplicabilitate. 23 25 27 29 31

Cele mai utilizate metode de exfoliere chimică sunt metoda Hummers - **W. S. Hummers et al., *Preparation of Graphitic Oxide*, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) pp. 1339-1339**, și metodele modificate ale acesteia, prin care grafitul este oxidat, în general, prin tratare cu NaNO_3 și KMnO_4 în H_2SO_4 concentrat. În urma acestui proces oxidativ, distanța interplanară de 0,335 nm dintre straturile monoatomice hexagonale de grafit crește la peste 0,625 nm. Această expandare poate fi continuată, de exemplu, prin ultrasonare, până la formarea de nanofoi (sau "microplachete") izolate, hidrofile de GO. Procesul de oxidare implică distorsionarea structurii sp^2 a planelor grafitului, și apariția pe suprafața acestora de grupări hidroxil, carboxil, carbonil și epoxil. Această metodă are dezavantajul că permite formarea de produși secundari toxici și/sau explozivi, cum ar fi NO_2 , N_2O_4 etc. 33 35 37 39 41

După obținerea soluției coloidale de GO urmează procesul de reducere a GO, precedat sau urmat de procese de prelucrare în forme. Cele mai întâlnite metode de prelucrare sunt: printarea cu cerneluri pe bază de grafen, filtrarea la vid pe suport de hârtie, acoperirea prin rotirea suportului (spin-coating), spreierea, turnarea, asamblarea prin tehnica Langmuir-Blodgett, acoperirea prin imersare controlată (dip-coating). 43 45 47

RO 131216 B1

1 Există două metode principale de reducere, chimică și termică, în urma cărora se
îndepărtează (total sau parțial) de pe suprafața grafenului grupările hidroxil, carboxil, carbonil
3 și epoxil. Astfel reapare structura specifică hibridizării sp^2 a carbonului din grafit, fapt ce
transformă însușirile electrice ale materialului, de la izolator la conductor.

5 Cea mai eficace metodă de reducere chimică, și, ca urmare, și cea mai utilizată, atât în
faza lichidă, cât și gazoasă, este reducerea cu hidrazină (sau cu derivați ai acesteia), dar, din
7 cauza toxicității și a riscului de explozie, se caută alternative. Alte metode de reducere chimică
folosesc: soluții alcaline concentrate de NaOH sau KOH - X. Fan et al., *A Deoxygenation of*
9 *Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene*
Preparation, Adv. Mater., 20 (2008), pp. 4490-4493; J. P. Rourke et al., *The Real Graphene*
11 *Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets*, Angew.
Chem. Int. Ed., 50 (2011), pp. 3173-3177, vitamina C - M. J. Fernandez-Merino et al, *Vitamin*
13 *C is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene oxide Suspensions*,
J. Phys. Chem., C 114 (2010), pp. 6426-6432; hidrosulfit de sodiu - T. Zhou et al., *A simple*
15 *and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium*
hydrosulfite, Nanotechnology, 22 (2011), glucoză - C. Zhu et al, *Reducing Sugar: New*
17 *Functional Molecules for the Green Synthesis of Graphene Nanosheets*, ACSNano, 4
(2010), pp. 2429-2437, alcoolii - D. R. Dreyer et al., *Reduction of graphite oxide using*
19 *alcohols*, J. Mater. Chem., 21 (2010), pp. 3443-3447, uree - S. Wakeland et al., *Production*
of graphene from graphite oxide using urea as expansion-reduction agent, Carbon, 48
21 (2010), pp. 3463-3470, borhidratul de sodiu - H.J. Shin et al., *Efficient Reduction of Graphite*
Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance, Adv. Funct.
23 Mater., 19 (2009), pp. 1987-1992, J. Li et al., *A method for the catalytic reduction of*
graphene oxide at temperatures below 150°C, Carbon, 49 (2011), pp. 3024-3030, amine -
25 D. Chen et al., *An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide*
nanosheets via amino acid, Nanotechnology, 22 (2011); X. Zhou et al., *Reducing*
27 *Graphene Oxide via Hydroxylamine: A Simple and Efficient Route to Graphene*, J. Phys.
Chem. C, 115 (2011), pp. 11957-11961, compuși arsenici, acizi halogenici - S. Pei et al., *Direct*
29 *reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by*
hydrohalic acids, Carbon, 48 (2010), pp. 4466-4474, acid hipofosforos, carbonatul de sodiu
31 - Y. Jin et al., *A green and efficient method to produce graphene for electrochemical*
capacitors from graphene oxide using sodium carbonate as a reducing agent, App. Surf.
33 Sci., 268 (2013), pp. 541-546.

Utilizarea unui amestec de HI/acid acetic, la temperatură relativ joasă (40°C), s-a dovedit
35 o bună alternativă de reducere chimică, atât în faza de vapori, cât și în soluție - I. K. Moon et
al., *Reduced graphene oxide by chemical graphitization*, Nature Comm., 1 73 (2010), pp.
37 1-6 etc.

Gazele sau compușii rezultați în acest caz sunt mai puțini toxici. După procesul de
39 reducere, materialele rGO obținute sunt spălate cu soluție apoasă de bicarbonat de sodiu, apă
și metanol, și apoi uscate la temperatura camerei.

41 Reducerea termică a materialelor monolitice de GO se realizează în general la
temperaturi înalte (>200°C) și atmosferă inertă - X. Wang et al., *Transparent, Conductive*
43 *Graphene electrode for Dye-Sensitized Solar Cells*, Nano Lett, 8 (2008), pp. 323-327; R.
Larciprete et al., *Dual Path Mechanism in the Thermal Reduction of Graphene Oxide*, J.
45 Am. Chem. Soc, 133 (2011), pp. 17315-17321; I. Jung et al., *Tunable electrical conductivity*
of individual graphene oxide sheets reduced at "low" temperatures, Nano Lett, 8 (2008),
47 pp. 4283-4287.

Soluțiile organice de GO pot fi reduse termic și prin aducerea solventului la fierbere. 1

Pe lângă cele două metode de reducere prezentate mai sus, se mai utilizează reducerea electrochimică și fotochimică, cu radiații UV-Vis. Există procedee care combină mai multe tipuri de reducere, de exemplu, chimică și termică - R. J. Young et al., *The mechanics of graphene nanocomposites: areview*, *Comp. Sci Tech.*, 72 (2012), pp. 1459-1476, D.R. Dreyer et al, *The chemistry of graphene oxide*, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010), pp. 228-240. 3 5

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în obținerea de materiale pe bază de grafene cu un grad mic de distrugere oxidativă a planului monoatomic, utilizând un procedeu de oxidare-exfoliere cu control ridicat al caracteristicilor morfostructurale ale materialelor obținute. 7 9

Procedeu conform invenției, pornind de la metoda de exfoliere chimică, este o modalitate de a obține soluții coloidale de nanofoi de GO cu un grad mai mic de "perforare/distrugere oxidativă" a planului monoatomic (exemplul 1), utilizând un procedeu de oxidare-exfoliere cu grad de controlabilitate ridicat. Acest control a fost impus prin scăderea volumelor de H₂SO₄ și H₃PO₄ cu 10...60%, de preferință 15...55%, a cantității de KMnO₄ cu 15...75%, de preferință 20...70%, și menținerea amestecului la temperatură scăzută timp de 1...12 h, de preferință 2...10 h, urmată de păstrarea amestecului de reacție timp de 1...20 zile, de preferință 2...14 zile la temperatura camerei. Amestecul de reacție este spălat ulterior la temperatură joasă, cu o soluție de H₂O₂ (exemplul 1). 11 13 15 17 19

O abordare originală s-a realizat în procesul de separare a materialului pe bază de grafen, rezultat după spălări/ultrasonări/centrifugări-decantări succesive, prin introducerea acestuia într-o soluție de EtOH (5...90%, de preferință 10...50%) și păstrarea sub această formă timp de 2...14 zile, de preferință 5...10 zile (exemplul 1). Masa totală de solid, obținută conform procedurii descris, este de peste 2 ori mai mare decât cea a grafitului precursor, ceea ce demonstrează eficacitatea crescută a procedurii de exfoliere oxidativă propus. S-a obținut o soluție coloidală concentrată de GO, numită precursor (fig. 1). 21 23 25

Soluția coloidală precursor de GO este prelucrată fie ca atare (cum este obținută conform exemplului 1), pentru a realiza filme subțiri, printr-un procedeu de turnare-uscare pe suport (exemplul 2, fig. 2a), sau membrane de GO (exemplul 2, fig. 2b), prin procedeu de turnare-uscare-exfoliere, fie prin centrifugare prealabilă (exemplul 3), caz în care au rezultat trei faze de material GO (fig. 3): o soluție coloidală (numită centrifugată, de concentrație mai mică în GO), o soluție cu aspect uleios (numită uleioasă) și o pastă. Acestea, mai departe, s-au prelucrat individual (exemplele 4, 5 și 6), pentru a se obține filme sau membrane de GO cu diferite caracteristici (suprafață, grosime, transparență, rezistență mecanică, flexibilitate etc.). 27 29 31 33

Soluția coloidală centrifugată de GO este potrivită pentru a forma filme subțiri, transparente, de GO, depuse pe diverse suporturi (sticlă, polipropilenă, plexiglas etc.) prin pensulare (fig. 4a), spin-coating (fig. 4b, exemplul 4) etc. 35 37

La suprafața fazei uleioase de GO, a cărei viscozitate poate fi scăzută prin adăugarea de EtOH, se formează printr-un proces de autoasamblare, realizat în condiții ambientale, pelicule uniforme și continue de GO (de suprafețe limitate de întinderea soluție uleioase), care se recoltează prin procedee originale (exemplul 5), se usucă în aer, rezultând fie membrane autoasamblate de GO (fig. 5a), fie filme autoasamblate de GO, depuse pe diferite materiale suport (fig. 5b). Aceste procedee originale, descrise în brevet, reprezintă o cale mai eficientă de formare și recoltare a filmelor autoasamblate de GO, în comparație cu cele care necesită o baie de apă termostată cu temperaturi de >50°C (intervalul optim fiind de 80...95°C), sau un dispozitiv de vidare, și care realizează depunerea peliculei de GO pe un suport prin scurgerea soluției de GO aflate dedesubtul peliculei - R. J. Young et al, *The mechanics of graphene nanocomposites: areview*, *Comp. Sci Tech.*, 72(2012), pp. 1459-1476; D.R. Dreyer et al., 39 41 43 45 47

1 ***The chemistry of graphene oxide***, Chem. Soc. Rev., 39 (2010), pp. 228-240; C. M. Chen et
al., ***Self-Assembled Free-Standing Graphite Oxide Membrane***, Adv. Mater., 21 (2009), pp.
3 3007-3011; S. Liu et al., ***Reduced graphene oxide paper by supercritical ethanol treatment***
and its electrochemical properties, Appl. Surf. Sci., 258 (2012), pp. 5299-5303; C. M. Chen
5 et al., ***Annealing a graphene oxide film to produce a free standing high conductive***
graphene film, Carbon 50 (2012), pp. 659-667. Astfel, mărimea membranei nu mai este
7 restricționată de limitele geometrice ale băii de apă termostată. Pe lângă aceasta, originali-
tatea procedurii de obținere a filmelor autoasamblate constă și în faptul că la suprafața soluției
9 de GO se reface pelicula de GO prin procesul de autoasamblare ce este realizat în condiții
ambientale, fapt ce permite recoltarea repetată a peliculei de GO. Procesul de autoasamblare -
11 recoltare continuă până la consumarea totală a soluției precursoră de GO (exemplul 5).
Grosimea membranelor și a filmelor depinde de durata procesului de autoasamblare. Se obțin
13 materiale monolitice de GO de zeci de centimetri pătrați, transparente, flexibile și rezistente
pentru a fi manipulate și/sau supuse altor procese chimice sau fizice (reducere chimică sau
15 termică, funcționalizare etc.). Prin realizarea procesului de autoasamblare la temperaturi
ambientale (circa 23°C) se evită atât scăderea densității de grupări organice funcționale, cu rol
17 esențial în funcționalizarea ulterioară a materialelor GO obținute, cât și condiții nefavorabile din
punct de vedere bio (>40°C), fapt care ar limita plaja de aplicabilitate.

19 Prin întinderea pastei de GO pe suporturi solide (de exemplu, sticlă, fig. 6a), uscarea
și exfolierea acesteia, se obțin membrane monolitice de GO flexibile, semiopace și rezistente
21 la manipulare (exemplul 6, fig. 6b).

23 Materialele pe bază de GO, obținute prin procedeele descrise în exemplele 1...6, sunt
supuse proceselor de reducere termică sau chimică în urma cărora rezultă materialele pe bază
de rGO.

25 Pentru filmele de GO depuse pe sticlă, se realizează o reducere în aer a acestora prin
plasarea lor, timp de maximum 120 min, într-un cuptor la 100...550°C (exemplul 7, fig. 7), de
27 preferință 200...450°C. Se obțin filme de rGO transparente și conductoare, care au un maxim
de conductibilitate electrică în cazul tratării la temperaturi de 200...400°C, de preferință
29 250...350°C.

31 Prin tratarea termică directă în aer a membranelor de GO la temperaturi de peste 200°C,
se obține cărbune expandat, care nu mai prezintă aspectul monolitic al membranelor
33 precursoră. Ca alternativă originală (exemplul 8), s-a realizat fixarea (sau nu) cu ajutorul unor
cleme a membranelor de GO între plăci de sticlă, acțiune care facilitează presarea uniformă a
membranei, și diminuarea contactului acesteia cu aerul (fig. 8a). Membrana prinsă în dispozi-
35 tivul astfel format este introdusă în cuptor și tratată termic în aer, într-un mod controlat, la
100...600°C, de preferință 200...500°C, timp de maximum 120 min (exemplul 8). Gazele rezul-
37 tate în urma tratamentului termic al GO astfel realizat formează o atmosferă reducătoare ce
permite obținerea rGO. Astfel, nu mai este necesară utilizarea Ar sau a N₂ pentru a realiza o
39 atmosferă inertă.

41 În urma acestei abordări rezultă membrane monolitice de rGO conductoare, de
rezistență mecanică controlabilă și cu aspect metalic-opac (fig. 8b, c).

43 Prin punerea filmelor și membranelor de GO în atmosferă reducătoare de vapori HI și
acid acetic, se realizează reducerea chimică a suprafețelor expuse. După etapa de reducere
urmează etape succesive de clătire cu soluție apoasă saturată de bicarbonat de sodiu, apă și,
45 respectiv, metanol. În brevetul de față, această metodă este adaptată pentru a permite
reducerea selectivă a anumitor zone ale membranelor sau filmelor de GO (exemplul 9),
47 acoperindu-se zonele care se doresc a fi nereduse (și izolatoare electric, fig. 9a). Urmează
spălarea lor cu o soluție etanolică slabă de hidroxid de sodiu, urmată de una cu etanol absolut

RO 131216 B1

(etanolul nedizolvând partea neredusă a materialului pe bază de grafen, așa cum se întâmplă în soluțiile apoase, fig. 9b). Această abordare este promițătoare pentru realizarea de circuite electrice pe suprafața sau în profunzimea materialelor flexibile de GO sau/și de realizarea de condensatori. Reducerea chimică permite obținerea de filme transparente flexibile de rGO (fig. 10a), sau membrane opace flexibile de rGO (fig. 10b), cu aplicabilitate în construcția celulelor solare (ca alternativă la ITO și ca și contraelectrod) și nu numai.

Materialele pe bază de grafen (GO și rGO) (exemplul 10), obținute prin procedeele descrise mai sus, au fost investigate morfostructural prin tehnicile de difracție de raze X (XRD) (fig. 11), spectroscopie Raman (fig. 12), microscopie de baleiaj de electroni (SEM) (fig. 13), microscopie de transmisie de electroni (TEM) (fig. 14), spectroscopie UV-Vis (fig. 15) etc. Datele obținute sunt conforme cu cele din literatura referitoare la materialele pe bază de GO și rGO. Materialele de GO sunt izolatori electrice, în timp ce rGO sunt conductori electrice (fig. 16).

În continuare se dau exemple de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1...16, care reprezintă:

- fig. 1, soluția coloidală de GO rezultată conform procedurii descris în exemplul 1; 15
- fig. 2.a, film de GO depus pe sticlă; b. membrana GO obținută prin procesul de turnare-exfoliere (exemplul 2); 17
- fig. 3, cele trei faze rezultate în urma centrifugării soluției de GO obținute conform procedurii descris în exemplul 1 (vezi exemplul 3); 19
- fig. 4, filme de GO depuse pe sticlă (a) și pe polipropilenă (b) (vezi exemplul 4);
- fig. 5.a, procesul de autoasamblare-recoltare a unei membrane de GO; b. procesul de recoltare a unui film de GO autoasamblat (vezi exemplul 5); 21
- fig. 6.a, pasta de GO întinsă pe sticlă; b. membrana de GO realizată din pastă de GO (vezi exemplul 6); 23
- fig. 7, filme de rGO depuse pe sticlă, obținute prin reducere termică (vezi exemplul 7); 25
- fig. 8.a, dispozitivul de reducere termică în conformitate cu procedura descris în exemplul 8; b, c, membrane de rGO obținute prin reducere termică (vezi exemplul 8); 27
- fig. 9.a, membrana de GO obținută conform procedurii descris în exemplul 2, înainte de a fi redusă chimic pe zonele neprotejate de placa de sticlă; b. membrana de GO/rGO după reducerea chimică (exemplul 9); 29
- fig. 10.a, filme transparente flexibile de rGO, depuse pe folie de polipropilenă; b. membrane opace flexibile de rGO (exemplul 9); 31
- fig. 11, difractogramele grafitului și ale materialelor pe bază de grafen obținute; 33
- fig. 12, spectre Raman ale grafitului și ale materialelor pe bază de grafen obținute;
- fig. 13, imaginea SEM a membranei de rGO autoasamblată, obținută prin reducere chimică (a), și a membranei de rGO exfoliată, obținută prin reducere termică (b); 35
- fig. 14, imaginea TEM a membranei de GO autoasamblată; 37
- fig. 15, spectrul de transmisie al filmului de rGO obținut prin reducere termică (Term-rGO) și depus pe sticlă (a), și al filmului de rGO obținut prin reducere chimică (Chem-rGO) și depus pe polipropilenă (b); 39
- fig. 16, imagini cu măsurarea rezistenței electrice pentru membrana Term-rGO exfoliată (a) și film Term-rGO/sticlă (b). 41

Exemplul 1 43

Soluția coloidală de GO (numită precursor) a fost obținută în urma unui proces de exfoliere chimică, ce constă, într-o primă etapă, în amestecarea sub agitare continuă a 50...700 ml, de preferință 100...600 ml H_2SO_4 concentrat cu 10...300 ml, de preferință 20...200 ml H_3PO_4 (20...90%, de preferință 25...85%) și cu 1...15 g, de preferință 2...10 g grafit (pulbere, <0,1 mm). Amestecului astfel obținut i se adaugă sub agitare la temperatură joasă

RO 131216 B1

1 5...50 g, de preferință 10...40 g KMnO_4 , și este păstrat în aceste condiții 0,5...10 h, de preferință
1...8 h. Apoi, acest amestec se pune la păstrare pentru 1...20 zile, de preferință 2...14 zile la
3 temperatura camerei. După aceea, amestecului răcit i se adaugă treptat sub agitare
100...400 ml, de preferință 150...250 ml H_2O_2 (1...50%, de preferință 2...30%). Urmează o etapă
5 de centrifugare la 1000...7000 rpm, de preferință 3000...6000 rpm, timp de 5...40 min, de
preferință 10...30 min, în urma căreia supernatantul se decantează, iar sedimentul este supus
7 la trei etape succesive de spălare/ultrasonare/centrifugare-decantare. Spălările se realizează
în 25...500 ml, de preferință 100...400 ml de H_2O bidistilată, HCl (5...50%, de preferință
9 10...40%) și EtOH absolut; ultimele două se repetă. Ultrasonările se realizează timp de
5...60 min, de preferință 10...40 min, iar centrifugările-decantările timp de 5...60 min, de
11 preferință 10...40 min, la 1000...7000 rpm, de preferință 2000...6000 rpm.

După aceste etape succesive, sedimentul rezultat este introdus în 50...400 ml, de
13 preferință 100...300 ml soluție apoasă de EtOH cu concentrația 5...90%, de preferință 10...50%,
ultrasonat timp de 5...30 min, de preferință 10...20 min, și pus la păstrare timp de 2...14 zile, de
15 preferință 5...10 zile. Se obține o soluție coloidală de GO (fig. 1).

Exemplul 2

17 Prin tehnica drop-casting de turnare pe diverse suporturi (de exemplu, sticlă, plexiglas
etc.) a soluției coloidale de GO obținute conform metodei descrise în exemplul 1, urmată de un
19 proces de uscare în condiții ambientale, timp de 1...5 zile, de preferință 2...3 zile, se obțin filme
opace de GO (fig. 2a). Prin realizarea procesului de turnare-uscarea pe suporturi mate (de
21 exemplu, sticlă), care nu interacționează chimic cu GO, filmele de GO formate pot fi exfoliate
mecanic de pe suporturile respective, caz în care se obțin membrane de GO (fig. 2b) opace,
23 flexibile, rezistente, ușor de manipulat.

Exemplul 3

25 Prin centrifugarea la 1000...10000 rpm, de preferință 2000...6000 rpm, timp de 1...8 h,
de preferință 2...6 h, a soluției coloidale de GO obținută conform procedurii descris în
27 exemplul 1, se obțin trei tipuri de materiale de GO (fig. 3): soluție coloidală centrifugată de GO,
soluție uleioasă de GO și pastă de GO.

Exemplul 4

29 Soluția coloidală centrifugată de GO, obținută conform procedurii descris în exemplul
31 3, este folosită la realizarea unor filme subțiri și transparente de GO, prin depunere pe material-
suport (de exemplu, sticlă, polipropilenă etc.), fie prin (i) spin-coating (fig. 4a), de exemplu, a
33 50...500 μl , de preferință 100...400 μl pe 2...25 cm^2 suprafața de suport, de preferință 4...16 cm^2 ,
folosind o turație de 200...2000 rpm, de preferință 500...1500 rpm, timp de 5...120 s, de
35 preferință 10...30 s, sau (ii) pensulare (fig. 4b), fie prin (iii) drop-casting etc. Urmează o etapă
de uscare în condiții ambientale, timp de 3...30 h, de preferință 6...24 h. În funcție de natura
37 suportului, filmele obținute sunt flexibile sau nu.

Exemplul 5

39 Soluția uleioasă de GO, obținută conform procedurii descris în exemplul 3, este folosită
pentru a realiza fie membrane autoasamblate transparente de GO (fig. 5a), fie filme
41 autoasamblate transparente de GO (fig. 5b). Membrana autoasamblată de GO se realizează
(fig. 5a. 1...4) prin întinderea soluției realizate prin amestecarea, de exemplu, a 0,25...2,00 ml,
43 de preferință 0,5...1,5 ml GO uleios cu 0,00...2,00 ml, de preferință 0,5...1,5 ml EtOH absolut,
până ce se acoperă cadrul-suport (fig. 5a. 1) cu lățimea de 0,1...3 cm, de preferință 0,5...2 cm,
45 care delimitează o suprafață interioară de 6...16 cm^2 , de preferință 9...12 cm^2 , și care este
așezat pe un suport plan (de exemplu, sticlă). Pelicula de GO se formează în condiții
47 ambientale și într-un timp de autoasamblare de 20...120 min, de preferință 40...100 min, după
care se efectuează recoltarea ei prin ridicarea cadrului-suport de pe suportul plan (fig. 5a. 2).

RO 131216 B1

Membrana astfel obținută este uscată în condiții ambientale (fig. 5a.3), după care este decupată din cadrul-suport (fig. 5a.4). La interfața aer-soluție coloidală precursoră de GO rămasă după prima recoltare, după un timp de 5...100 min, de preferință 20...60 min, se formează (în condiții ambientale) o nouă peliculă de GO autoasamblată, care poate fi din nou recoltată (fig. 5b.1). Pentru a se obține filme de GO, se poate folosi pentru recoltare, de exemplu, un suport polimeric flexibil, care este așezat pe pelicula autoasamblată. Pelicula va adera la suport și, prin ridicare și uscare în condiții ambientale, se obține filmul de GO autoasamblat (fig. 5b.2). Procesul de autoasamblare-recoltare se poate repeta până la epuizarea completă a soluției uleioase de GO.

Exemplul 6

Pasta de GO obținută conform procedurii descris în exemplul 3 este folosită pentru realizarea de membrane sau filme de GO, de exemplu, prin întinderea ei pe o placă de sticlă cu ajutorul unei lame (tehnica doctor blade) (fig. 6a), uscarea ei în condiții ambientale, și exfolierea ei (în cazul membranelor). Membranele de GO obținute sunt opace, groase și flexibile (fig. 6b). Pentru a se evita o colapsare structurală ce poate apărea în timpul procesului de uscare, pasta de GO se diluează prin amestecare cu EtOH în rapoartele (masă GO/volum EtOH) de 0,25...10, de preferință 1...5.

Exemplul 7

Din filmele de GO depuse pe sticlă, obținute conform procedurii descris în exemplul 4, prin plasarea lor într-un cuptor la temperaturi de 100...550°C, de preferință 200...400°C, în aer, timp de 10...120 min, de preferință 30...60 min, se obțin filme de rGO depuse pe sticlă (fig. 7). Filmele de rGO obținute prin tratare termică la temperaturi peste 200°C sunt transparente și conductoare. Din filmele de GO depuse pe sticlă conform procedurilor descrise în exemplele 2, 5 și 6, prin tratare termică, se obțin filme de rGO opace sau transparente.

Exemplul 8

Membranele de GO obținute conform procedurilor descrise în exemplele 2, 5 și 6 sunt fixate (sau nu) cu ajutorul unor cleme între plăci de sticlă, care sunt mai mari decât marginile membranelor cu minimum 2 cm (fig. 8a). Membranele de GO astfel fixate sunt tratate termic, în aer, la 100...600°C, de preferință 200...500°C, timp de 10...120 min, de preferință 30...60 min. Rezultă membrane de rGO conductoare, flexibile și opace, cu aspect metalic (fig. 8b, c).

Exemplul 9

Membranele de GO obținute conform procedurilor descrise în exemplele 2, 5 și 6, și filmele de GO obținute conform procedurilor descrise în exemplele 2, 4-6 sunt suspendate cu ajutorul unui dispozitiv-cadru, într-un recipient închis ermetic, astfel încât să fie cu ambele fețe expuse atmosferei reducătoare, create în urma reacției dintre HI (57%) și acidul acetic glacial. De exemplu, într-un recipient de 800 ml se folosesc 1...10 ml HI, de preferință 4...7 ml, și 2...20 ml acid acetic, de preferință 8...15 ml. Prin plasarea recipientului la 20...90°C, de preferință 30...60°C, timp de 2...30 h, de preferință 12...24 h, se realizează reducerea chimică a suprafețelor expuse de GO la rGO. După etapa de reducere chimică, probele sunt clătite cu o soluție etanolică slab bazică de NaOH (0,01...0,5 M, de preferință 0,1...0,3 M) și EtOH absolut, și apoi sunt uscate în condiții ambientale. Prin acoperirea anumitor zone ale membranelor sau filmelor suspendate în recipient (fig. 9a) se realizează reducerea chimică selectivă. Rezultă membrane sau filme care au pe suprafața lor zone de GO și zone de rGO (fig. 9b). Prin acest proces de reducere se obțin filme de rGO transparente, flexibile (dacă suportul este flexibil), conductoare (fig. 10a) sau membrane de rGO opace, flexibile, conductoare (fig. 10b).

Exemplul 10

Prin analiza de difracție de raze X (Shimadzu 6000) se observă un pic principal ascuțit corespunzător GO la 2θ de $8...10^\circ$, pentru rGO la 2θ de 24° și, respectiv, pentru grafit la 2θ de 26° (fig. 11) care corespund datelor din literatură.

Spectrele Raman ale structurilor de carbon obținute (fig. 12, Renishaw InVia Reflex) au evidențiat atât prezența benzilor datorate vibrațiilor unor structuri grafitice (în domeniul spectral $1580...1600\text{ cm}^{-1}$), cât și a celor datorate vibrațiilor unor structuri dezordonate (în jurul valorii de 1350 cm^{-1}).

Prin microscopia de baleiaj (SEM, fig. 13, FEI Quanta 3D FEG dual beam) și de transmisie (TEM, fig. 14, FEI Tecnai F20 field emission), s-au vizualizat la scala micrometrică și nanometrică detaliile structurii nanostratificate și de nanofoițe ale materialelor de GO sau rGO care sunt conforme cu datele din literatură.

Proprietățile optice ale filmelor transparente conductoare electric de rGO depuse pe sticlă (fig. 15a) și polipropilenă (fig. 15b) s-au determinat prin măsurători de transmitanță, cu ajutorul unui spectrofotometru UV-VIS (JASCO V-650). De exemplu, pentru filmul din fig. 7, preparat conform procedurii descris în exemplul 7, s-a obținut o transmitanță, la lungimea de undă de 550 nm , de circa 43% , iar pentru cel din fig. 10a, obținut conform procedurii descris în exemplul 9, s-a observat o transmitanță, la 550 nm , de circa 65% .

Rezistența electrică s-a determinat cu ajutorul unui multimetru (DT830B Digital Multimeter). S-a observat că materialele de GO au rezistență electrică mare ($>2000\text{ k}\Omega/\text{cm}$), fiind considerate izolatori electrici, în timp ce materialele de rGO sub formă de membrane (fig. 16a) sau filme subțiri transparente (fig. 16b) prezintă o rezistență electrică de zeci de Ω/cm și, respectiv, de sute de $\text{k}\Omega/\text{cm}$, putând fi considerate conductori electrici.

Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje sau noutăți:

- obținerea de soluții coloidale de nanofoi de GO cu un grad mai mic de "perforare/distrugere oxidativă" a planului monoatomic de GO (exemplul 1);

- creșterea gradului de exfoliere chimică, față de metoda utilizată de alți autori [5];

- realizarea unei separări eficiente a GO a grafitului expandat, grafitului oxidat etc.;

- obținerea prin prelucrări speciale, pentru prima dată în aceeași sinteză, a trei forme de prezentare pentru GO: soluție coloidală (numită centrifugată), soluție uleioasă și pasta dintr-o soluție precursoră de GO;

- ușurința folosirii celor trei forme de prezentare a GO pentru obținerea de filme sau membrane de GO de grosimi controlabile;

- realizarea și recoltarea eficientă, pentru prima dată în condiții ambientale, ale unei membrane de GO la interfața lichid-aer, fără a fi depusă pe suport, și care, după un proces de uscare, este rezistentă pentru a fi manipulată;

- reducerea termică realizată pentru prima dată în aer, a filmelor sau membranelor de GO în urma căreia se obțin filme sau membrane de rGO cu un grad de reducere controlabil (prin această reducere obținându-se dintr-un material izolator unul conductor);

- reducerea chimică selectivă a filmelor sau membranelor de GO în urma cărora se obțin zone cu GO și zone cu rGO;

- ușurința metodei de a fi adaptată pentru obținerea de materiale grafenice de dimensiuni mari și de diferite caracteristici morfostructurale și tehnice, în funcție de aplicația vizată.

Metoda de obținere a materialelor grafenice, prezentată în brevetul de față, se recomandă a fi promițătoare pentru producția de masă a acestor tipuri de materiale, și pentru a se obține materiale grafenice cu aplicabilitate în domeniile: energetic, de tehnică-telecomunicații, auto și aeronautică, medical și depoluare etc.

RO 131216 B1

Revendicări

1

1. Procedeu de obținere a soluției coloidale de oxid de grafen prin exfoliere chimică, **caracterizat prin aceea că** se amestecă 50...700 ml, de preferință 100...600 ml H_2SO_4 concentrat cu 10...300 ml, de preferință 20...200 ml H_3PO_4 , cu 1...15 g, de preferință 2...10 g grafit, și cu 10...40 mg $KMnO_4$, menținându-se la o temperatură joasă timp de 0,5...10 h, de preferință 1...8 h, apoi se pune la păstrare 1...20 zile, de preferință 2...14 zile la temperatura camerei, după care amestecul este răcit și se adaugă sub agitare 100...400 ml, de preferință 150...250 ml H_2O_2 , urmând o etapă de centrifugare, timp de 5...40 min, de preferință 10...30 min, timp în care amestecul decantează, iar sedimentul este supus la trei etape succesive de spălare cu apă și etanol, apoi se ultrasonează și se centrifughează-decantează 5...60 min, de preferință 10...40 min, rezultând un sediment care este introdus în soluție de etanol, este ultrasonat și pus la păstrare timp de 2...14 zile, de preferință 5...10 zile, obținându-se o soluție coloidală centrifugată, denumită precursorare de oxid de grafen, de culoare maro închis, omogenă, care este prelucrată ca atare, pentru a realiza filme subțiri sau membrane de oxid de grafen.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** soluția coloidală obținută poate să fie prelucrată pentru a se obține trei tipuri de materiale de tip oxid de grafen, astfel: soluție coloidală centrifugată de oxid de grafen, soluție uleioasă de oxid de grafen și pastă de oxid de grafen.

(51) Int.Cl.

C01B 31/04 (2006.01);

C23C 16/26 (2006.01);

C23C 16/44 (2006.01)



Fig. 1

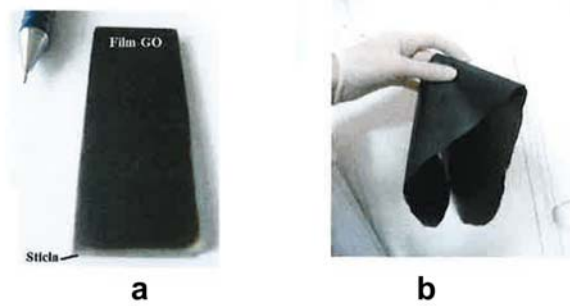


Fig. 2



Fig. 3

(51) Int.Cl.

C01B 31/04 (2006.01);

C23C 16/26 (2006.01);

C23C 16/44 (2006.01)

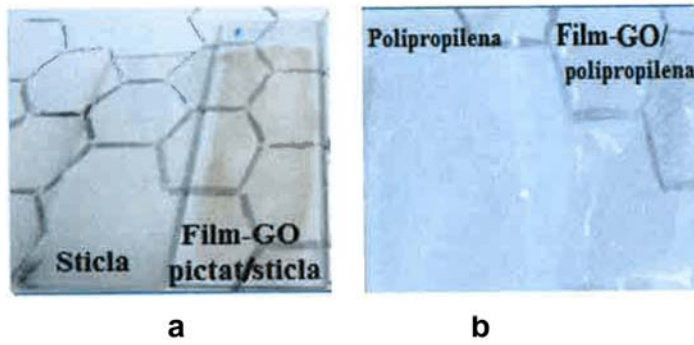


Fig. 4

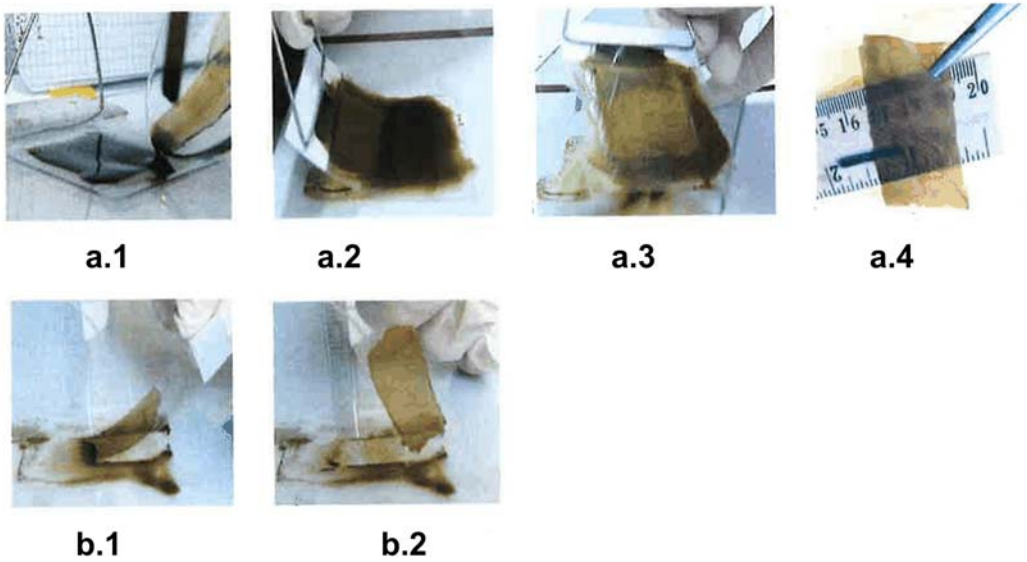


Fig. 5

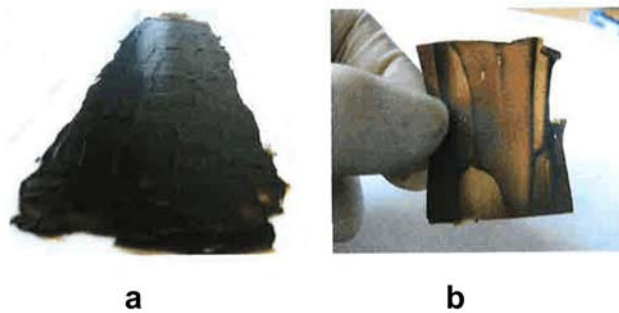


Fig. 6

(51) Int.Cl.

C01B 31/04 (2006.01),

C23C 16/26 (2006.01),

C23C 16/44 (2006.01)

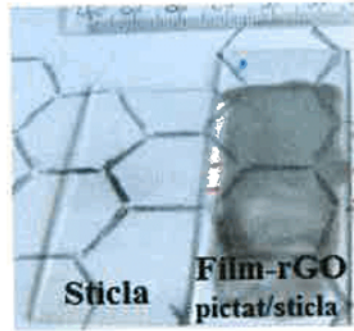


Fig. 7

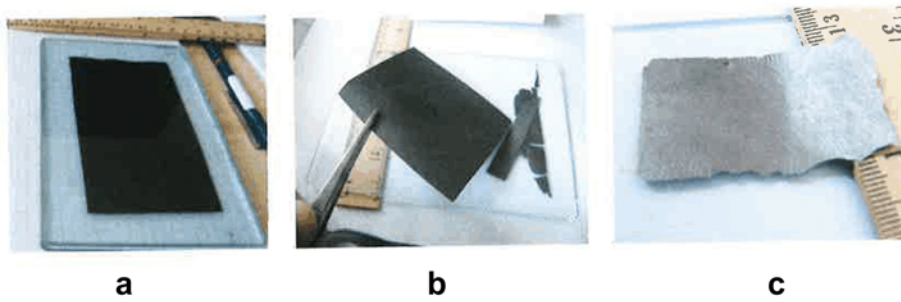


Fig. 8

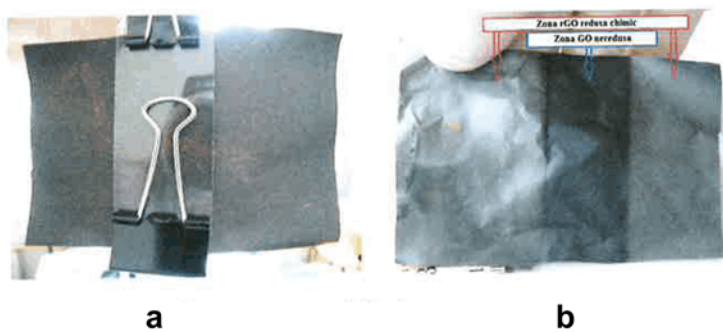


Fig. 9

(51) Int.Cl.

C01B 31/04 (2006.01);

C23C 16/26 (2006.01);

C23C 16/44 (2006.01)

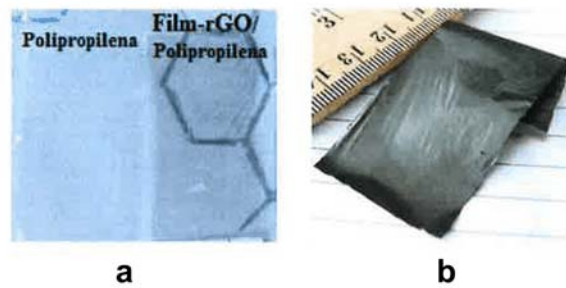


Fig. 10

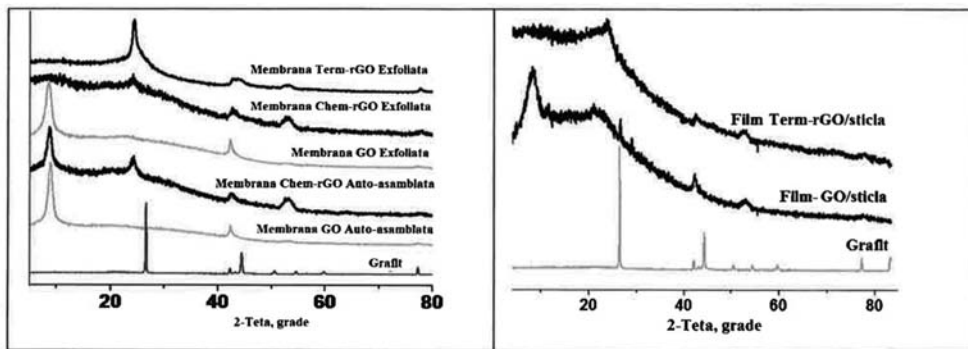


Fig. 11

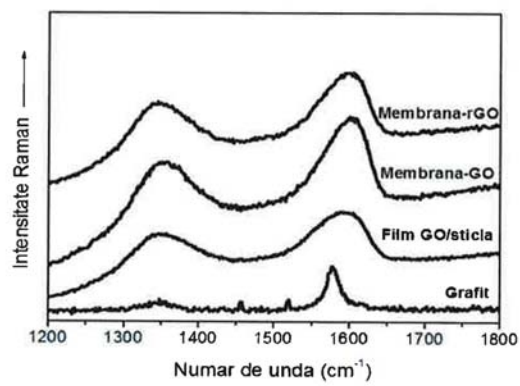


Fig. 12

(51) Int.Cl.

C01B 31/04 (2006.01),

C23C 16/26 (2006.01),

C23C 16/44 (2006.01)

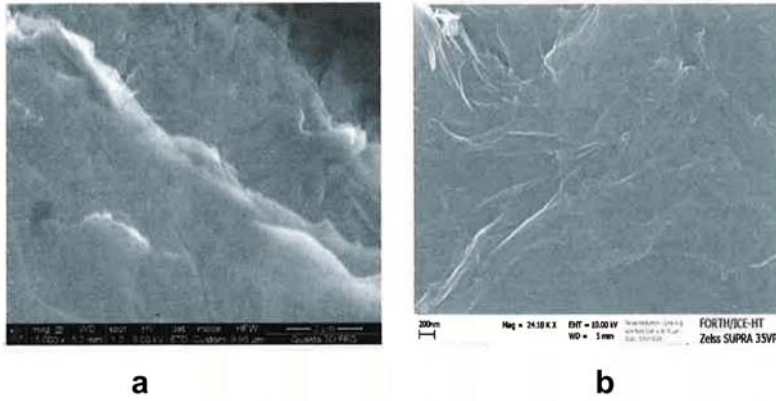


Fig. 13

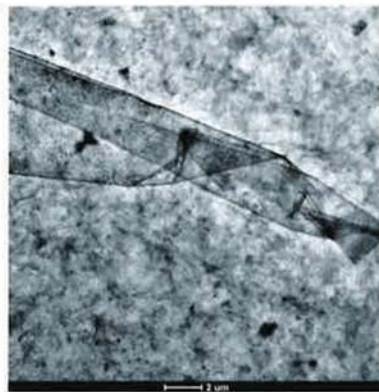


Fig. 14

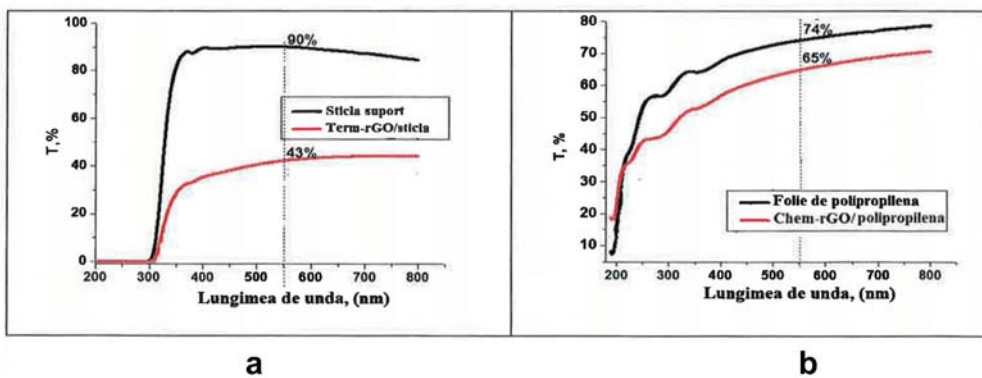


Fig. 15

(51) Int.Cl.

C01B 31/04 (2006.01);

C23C 16/26 (2006.01);

C23C 16/44 (2006.01)

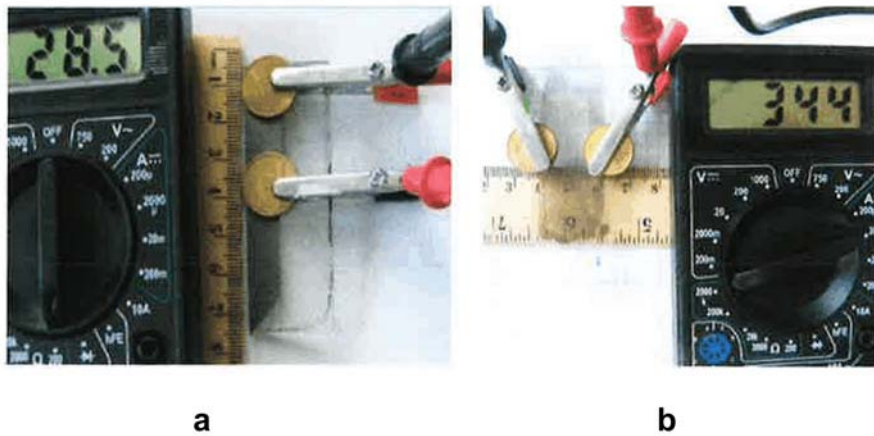


Fig. 16