



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 01016

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

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

(71) Solicitant:
• 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, BAI A MARE, MM, RO;
• DANCIU VIRGINIA, CALEA MÂNĂȘTUR
NR. 54/B1, AP. 22, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• BAI A GHEORGHE LUCIAN,
STR. L. REBREANU NR. 17A, AP. 10,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la procedee de obținere a unor materiale pe bază de grafen, cu aplicații în domeniile energetic, protecția mediului și medicină. Procedeele conform invenției constă în exfolierea chimică oxidativă a grafitului, urmată de etape de spălare/ centrifugare/ ultrasonare/sedimentare, din care se obține o soluție coloidală precursoră de oxid de grafen; prin centrifugarea acestei soluții coloidale, rezultă trei faze cu

proprietăți fizice diferite, din care se obțin filme sau membrane transparente/opace și flexibile/rigide; prin reducerea termică în aer sau reducerea chimică controlată a filmelor sau membranelor de oxid de grafen se obțin materiale pe bază de oxid de grafen redus.

Revendicări: 6
Figuri: 16



75

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <i>a 2014 01016</i>
Data depozit <i>22-12-2014</i>

(54) PROCEDEU DE OBTINERE PRIN EXFOLIERE CHIMICA A UNOR MATERIALE PE
BAZA DE GRAFEN (OXID DE GRAFEN SI OXID DE GRAFEN REDUS)
DE SUPRAFETE FOARTE MARI

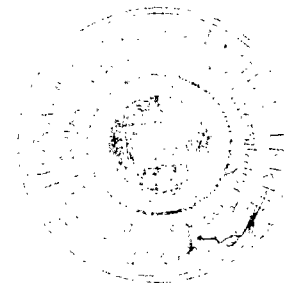
DESCRIERE:

Brevetul se referă la un procedeu de obtinere a unor materiale pe baza de grafen (oxidul de grafen – GO si oxidul de grafen redus – rGO), care poseda caracteristici morfo-structurale ajustabile si un mare potential de producere eficienta si mai ieftina, la scara industriala, prin exfolierea chimica oxidativa a grafitului. In urma proceselor de oxidare chimica, spalare-ultrasonare si sedimentare se obtine o solutie stabila de GO care, in functie de concentratia acesteia si de procedeul de prelucrare folosit, conduce la obtinerea de *filme* subtiri/groase, transparente/opace de GO depuse pe diverse substraturi (sticla, polipropilena etc.), sau de *membrane* subtiri/groase transparente/opace de GO (nedepuse).

Inventia propune si o metoda de obtinere in conditii ambientale, printr-un proces de auto-asamblare la interfata lichid-aer, a unei membrane de GO de suprafata mare si stabila pentru a fi *recoltata* (printr-o metoda originala) si manipulata. Dupa fiecare *recoltare*, o noua membrana se auto-asambleaza, procesul de formare-*recoltare* putandu-se repeta pana la consumarea totala a solutiei coloidale uleioase de GO. Grosimea membranei este reglata prin durata procesului de auto-asamblare.

Inventia mai contine si o metoda originala de reducere termica a GO la temperaturi < 550 °C, in aer, si respectiv o metoda **de reducere chimica** adaptata sa permita reducerea controlata a diferitelor zone ale filmelor sau membranelor de GO, in urma carora rezulta filme sau membrane de rGO.

Materialele pe baza de grafen astfel obtinute pot fi utilizate ca *material-suport* (la fel ca siliciul, sticla, plasticul, cauciucul etc.) avand **aplicabilitate in domeniile**: energetic (electrozi transparenti si flexibili pentru celule solare, baterii, supercondensatori etc.), tehnic, auto si aeronautic (materiale compozite flexibile, rezistente si usoare etc.), medical (biosenzori, purtatori de medicamente etc.), precum si in telecomunicatii (ecrane flexibile, senzori, tranzistori de viteza inalta, LED-uri, semiconductori alternativi la siliciu etc.), depoluarea mediului (filtre, electrozi, etc.) etc.

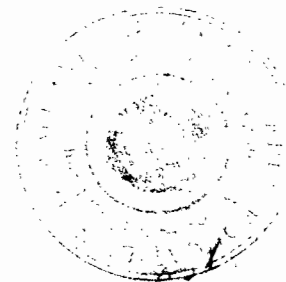


Ca si context istoric si stiintific, grafenul este un material format dintr-un monostrat de atomi de carbon conectati intre ei prin legaturi sp^2 avand dimensiuni de cca. 0,142 nm si dispusi intr-o geometrie hexagonala de fagure de albine, constituind astfel un cristal bidimensional. Structura tridimensionala a grafitului este realizata prin suprapunerea unui numar foarte mare de straturi monoatomice de grafen, intre care se exercita legaturi Van der Waals.

Grafenul a fost izolat si caracterizat pentru prima oara in 2004 de cercetatorii Andre Geim si Konstantin Novoselov de la Universitatea din Manchester (Marea Britanie) care in 2010 au fost recompensati cu Premiul Nobel in Fizica pentru descoperirea acestui material [1]. Procedeeul de obtinere folosit de cei doi cercetatori este unul care consta intr-o *exfoliere mecanica* si se bazeaza pe exfolieri succesive realizate cu ajutorul unei benzi adezive aplicate pe grafit. Procesul de exfoliere mecanica s-a repetat pana s-a obtinut un monostrat atomic de carbon – grafenul. Prin diverse tehnici de investigare s-au pus in evidenta proprietatile deosebite ale grafenului si anume [1,2]:

- rezistenta mecanica deosebita (100-300 de ori mai rezistent decat otelul);
- conductivitate electrica mare (cca. 100 de ori mai conductor decat Cu), fiind considerat semiconductor cu banda interzisa zero (sau banda interzisa ajustabila pentru materialele grafenice polistrat);
- grosime monoatomica a materialului fiind cea mai subtire membrana flexibila;
- impermeabilitate pentru gaze;
- suprafata specifica teoretica extrem de mare, ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$);
- densitate teoretica mica, (cca. $0,77 \text{ mg m}^{-2}$);
- mobilitate intrinseca mare, ($2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$);
- transparenta optica mare (cca. 95%);
- elasticitate buna, modulul lui Young mare (cca. 1.1 TPa);
- conductivitate termica mare, (cca. $5.3 \text{ kWm}^{-1}\text{K}^{-1}$) etc.

Pe langa grafenul monostrat atomic de carbon, exista si grafenul bistrat atomic, polistrat (cu 3-10 numar de straturi), forma oxidata a grafenului (oxidul de grafen, GO), forma partial redusa a oxidului de grafen (rGO), materiale pe baza de grafen cu grosimi mari (sau tridimensionale, avand mai mult de 10 straturi) etc.



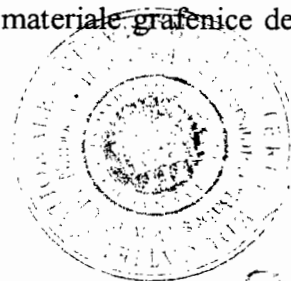
Pe langa exfolierea mecanica exista si alte procedee de obtinere a materialelor pe baza de grafen si anume: procedeele de exfoliere chimica sau electrochimica, depunerea de vapori de carbon (CVD, US 8470400 B2/2013), asamblarea moleculara, sublimarea siliciului din carbura de siliciu, desfacerea (despicarea) de nanotuburi de carbon etc., [2].

Datorita excelentelor sale proprietati care ii confera aplicabilitate in multiple domenii [1,2], la inceputul anului 2013, Comisia Europeana a decis ca grafenul/materialele pe baza de grafen sa constituie una din **directiile principale de cercetare-dezvoltate ale UE** (alaturi de *cercetarea creierului uman*) pentru urmatorii 10 ani (2014-2024), alocandu-se acestei directii de cercetare un miliard de euro (proiectul FET Orizont 2020, www.graphene-flagship.eu). Principala tinta este obtinerea industriala eficienta si cu costuri scazute de productie a GO si rGO de calitate, permitandu-se astfel trecerea materialelor de tip grafen din mediul academic, al laboratoarelor de cercetare, in cel al societatii de larg consum.

Materialele pe baza de grafen de cea mai inalta calitate (monostrat atomic de carbon avand dimensiuni de ordinul micrometrilor) se obtin, pana in prezent, prin exfoliere mecanica, procedeu care insa, nu este fezabil la scara industriala.

O echipa de cercetatori din Coreea de Sud a reusit sa puna la punct un procedeu de CVD („roll-to-roll”, US 20120258311 A1/2012) de obtinere de grafen monoatomic de foarte buna calitate depus pe suport de dimensiuni mari pentru a fi folosit la realizarea de electrozi transparenti pentru ecrane *touch-screen* si celule solare [3]. Acest procedeu este complex si relativ costisitor (se realizeaza cu dispozitive speciale si la temperaturi inalte), iar materialul obtinut are o plaja redusa de aplicabilitate, necesitand prelucrari suplimentara (de exemplu, o oxidare controlata) pentru a i se extinde aria de aplicatii.

Cea mai ieftina metoda de obtinere a materialelor pe baza de grafen la scala mare este exfolierea chimica, care consta in oxidarea grafitului pana la stadiul de oxid de grafit din care dupa un timp de ultrasonare (etapa care poate sa lipseasca) se obtin straturi monoatomice de GO. Oxidarea se realizeaza cu ajutorul unor acizi foarte puternici si a unor agenti de oxidare. Dupa o etapa de reducere chimica (de exemplu, reducerea cu hidrazina care este cea mai utilizata) sau termica (in atmosfera inerta, la temperaturi de peste 500°C), din GO rezulta forma partial redusa a oxidului de grafen (rGO) [2]. Prin acest procedeu rezulta insa materiale grafenice de calitate



mai slaba (prezinta multe defecte structurale). Dar, aceasta cale de sinteza prezinta un mare potential pentru a fi imbunatatita astfel incat sa se permita obtinerea pe scara industriala mai ieftin si mai eficient a grafenului de calitate si care sa prezinte o arie extinsa de aplicabilitate.

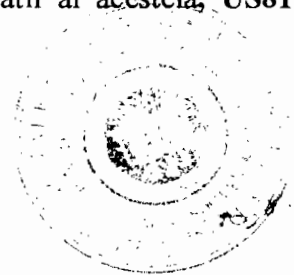
Cele mai utilizate metode de exfoliere chimica sunt metoda Hummers [4] si metodele modificate ale acesteia prin care, grafitul este oxidat, in general, prin tratare cu NaNO_3 si KMnO_4 in H_2SO_4 concentrat. In urma acestui proces oxidativ distanta interplanara de 0,335nm dintre straturile monoatomice hexagonale de grafit creste la peste 0,625nm. Aceasta expandare poate fi continuata, de exemplu prin ultrasonare, pana la formarea de nanofoi (sau "microplachete") izolate, hidrofile de GO. Procesul de oxidare implica distorsionarea structurii sp^2 a planelor grafitului si aparitia pe suprafata acestora de grupari hidroxil, carboxil, carbonil si epoxil. Aceasta metoda are dezavantajul ca permite formarea de produse secundari toxici si/sau explozivi cum ar fi NO_2 , N_2O_4 etc.

O metoda relativ noua de exfoliere chimica, promovata de grupul de cercetare al profesorului James M. Tour de la Universitatea Rice (SUA) [5] (US 0129736 A1/2012), foloseste ca amestec oxidant KMnO_4 in H_2SO_4 , iar H_3PO_4 ca agent de protectie. Aceasta metoda imbunatatita, are avantajul de a avea un protocol mai simplu, o eficienta mai mare raportat la gradul de oxidare si duce la formarea unei structuri mai organizate, fara degajarea de gaze toxice. Aceste avantaje s-ar datora oxidarii controlate prin care se realizeaza un grad mai mic de "perforare/distrugere oxidativa" a planului monoatomic al GO.

Dupa obtinerea solutiei coloidale de GO urmeaza procesul de reducere a GO, precedat sau urmat de procese de prelucrare in forme. Cele mai intalnite metode de prelucrare sunt: printarea cu cerneluri pe baza de grafen, filtrarea la vid pe suport de hartie, acoperirea prin rotirea suportului (*spin-coating*), spreierea, turnarea, asamblarea prin tehnica Langmuir-Blodgett, acoperirea prin imersare controlata (*dip-coating*) etc, [2].

Exista doua metode principale de reducere, chimica si termica, in urma carora se indeparteaza (total sau partial) de pe suprafata grafenului gruparile hidroxil, carboxil, carbonil si epoxil. Astfel reapare structura specifica hibridizarii sp^2 a carbonului din grafit, fapt ce transforma insusirile electrice ale materialului, de la izolator la conductor.

Cea mai eficace metoda de reducere chimica, si ca urmare si cea mai utilizata, atat in faza lichida cat si gazoasa, este reducerea cu hidrazina (sau cu derivatii ai acesteia, US8182917



B2/2012), dar din cauza toxicitatii si a riscului de explozie se cauta alternative. Alte metode de reducere chimica folosesc: solutii alcaline concentrate de NaOH sau KOH [6,7], vitamina C [8], hidrosulfid de sodium [9], glucoza [10], alcooli [11], uree [12], borhidratul de sodiu [13,14], amine [15,16], compusi arsenici (**P-318531**), acizi halogenici [17], acid hipofosforos (**EP2653445 A1/2013**), carbonatul de sodium [18] etc.

Utilizarea unui amestec de HI/acid acetic, la temperatura relativ joasa (40°C), s-a dovedit o buna alternativa de reducere chimica, atat in faza de vapori cat si in solutie [19]. Gazele sau compusii rezultati in acest caz sunt mai putini toxici. Dupa procesul de reducere, materialele rGO obtinute sunt spalate cu solutie apoasa de bicarbonat de sodiu, apa si metanol, si apoi uscate la temperatura camerei [19].

Reducerea termica a materialelor monolitice de GO se realizeaza in general la temperaturi inalte (> 200°C) si atmosfera inerta [20-22]. Solutiile organice de GO pot fi reduse termic si prin aducerea solventului la fierbere (**US 8147791/2012**).

Pe langa cele doua metode de reducere prezentate mai sus, se mai utilizeaza reducerea electrochimica (**US20130175182/2013**) si fotochimica cu radiatii UV-Vis (**US 8317984B2/2012**). Exista procedee care combina mai multe tipuri de reducere, de exemplu chimica cu termica (**WO2013040636 A1/2013**), [23,24].

In **brevetul de fata**, pornind de la metoda de exfoliere chimica dezvoltata de grupul profesorului James M. Tour de la Universitatea Rice (SUA) [5] (**US 0129736 A1/2012**), este prezentata o modalitate de a obtine solutii coloidale de nanofoi de GO cu un grad mai mic de “perforare/distrugere oxidativa” a planului monoatomic (vezi Exemplul 1), utilizand un procedeu de oxidare-exfoliere cu grad de controlabilitate ridicat. Acest control a fost impus prin scaderea volumelor de H₂SO₄ si H₃PO₄ cu 10 - 60%, de preferinta 15 - 55%, a cantitatii de KMnO₄ cu 15 - 75%, de preferinta 20 - 70% si mentinerea amestecului la temperatura scazuta timp de 1 - 12 ore, de preferinta 2 - 10 ore, urmata de pastrarea amestecului de reactie timp de 1 - 20 zile, de preferinta 2 - 14 zile la temperatura camerei. Amestecul de reactie este spalat ulterior la temperatura joasa cu o solutie de H₂O₂ (Exemplul 1).

O abordare originala s-a realizat in procesul de separare a materialului pe baza de grafen rezultat dupa *spalari/ultrasonari/centrifugari-decantari* succesive prin introducerea acestuia intr-

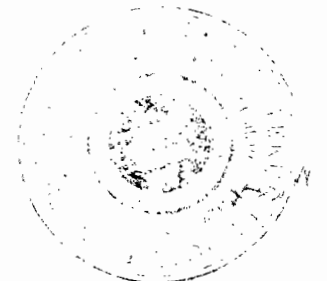


o solutie de EtOH (5 – 90%, de preferinta 10 - 50%) si pastrarea sub aceasta forma timp de 2 – 14 zile, de preferinta 5 - 10 zile (Exemplul 1). Masa totala de solid obtinuta conform cu procedeul descris este de peste 2 ori mai mare decat cea a grafitului precursor ceea ce **demonstreaza eficacitatea crescuta a procedeuului de exfoliere oxidativa propus**. S-a obtinut o solutie coloidala concentrata de GO, numita *precursoare* (Figura 1).

Solutia coloidala *precursoare* de GO este prelucrata fie ca atare (cum este obtinuta conform Exemplului 1) pentru a realiza filme subtiri printr-un procedeu de turnare-uscarea pe suport (Exemplul 2, Figura 2a) sau membrane de GO (Exemplul 2, Figura 2b) prin procedeul de turnare-uscarea-exfoliere, fie prin centrifugare prealabila (Exemplul 3), caz in care au rezultat trei faze de material GO (Figura 3): o solutie coloidala (numita *centrifugata*, de concentratie mai mica in GO), o solutie cu aspect uleios (numita *uleioasa*) si o pasta. Acestea, mai departe, s-au prelucrat individual (Exemplele 4, 5 si 6) pentru a se obtine filme sau membrane de GO cu diferite caracteristici (suprafata, grosime, transparenta, rezistenta mecanica, flexibilitate etc.).

Solutia coloidala *centrifugata* de GO este potrivita pentru a forma filme subtiri transparente de GO depuse pe diverse suporturi (sticla, polipropilena, plexiglas etc.) prin pensulare (Figura 4a), *spin-coating* (Figura 4b, Exemplul 4) etc.

La suprafata fazei *uleioase* de GO, a carei vascozitate poate fi scazuta prin adaugarea de EtOH, se formeaza printr-un proces de auto-asamblare, realizat in conditii ambientale, pelicule uniforme si continue de GO (de suprafete limitate de intinderea solutie uleioase) care se *recolteaza* prin procedee originale (Exemplul 5), se usca in aer, rezultand fie membrane auto-asamblate de GO (Figura 5a), fie filme auto-asamblate de GO depuse pe diferite materiale suport (Figura 5b). **Aceste procedee originale descrise in brevet** reprezinta o cale mai eficienta de *formare si recoltare* a filmelor auto-asamblate de GO in comparatie cu cele care necesita o baie de apa tremostatata cu temperaturi de $> 50^{\circ}\text{C}$ (intervalul optim fiind de $80-95^{\circ}\text{C}$) sau un dispozitiv de vidare, si care realizeaza depunerea peliculei de GO pe un suport prin scurgerea solutiei de GO aflate dedesubtul peliculei [23-28]. Astfel, marimea membranei nu mai este restrictionata de limitele geometrice ale bii de apa tremostatata. Pe langa aceasta, **originalitatea** procedeuului de obtinere a filmelor auto-asamblate consta si in faptul ca la suprafata solutiei de GO se reface pelicula de GO prin procesul de auto-asamblare realizat in conditii ambientale, fapt ce permite *recoltarea* repetata a peliculei de GO. Procesul de auto-asamblare – *recoltare*



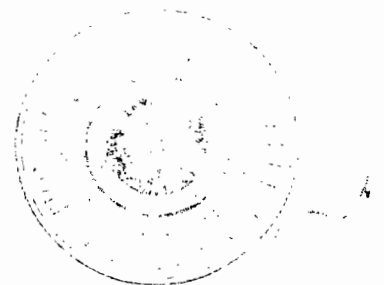
continua pana la consumarea totala a solutiei precursorare de GO (Exemplul 5). Grosimea membranelor si a filmelor depinde de durata procesului de auto-asamblare. Se obtin materiale monolitice de GO de zeci de centimetri patrati, transparente, flexibile si rezistente pentru a fi manipulate si/sau supuse altor procese chimice sau fizice (reducere chimica sau termica, functionalizare etc.). Prin realizarea procesului de auto-asamblare la temperaturi ambientale (cca. 23°C) se evita atat scaderea densitatii de grupari organice functionale cu rol esential in functionalizarea ulterioara a materialelor GO obtinute, cat si conditii nefavorabile din punct de vedere bio (> 40°C) fapt care ar limita plaja de aplicabilitate.

Prin intinderea pastei de GO pe suporturi solide (de exemplu, sticla, Figura 6a), uscarea si exfolierea ei se obtin membrane monolitice de GO flexibile, semiopace si rezistente la manipulare (Exemplul 6, Figura 6b).

Materialele pe baza de GO obtinute prin procedeele descrise in Exemplele 1-6 sunt supuse proceselor de reducere termica sau chimica in urma carora rezulta materialele pe baza de rGO.

Pentru *filmele de GO* depuse pe sticla se realizeaza o reducere in aer a acestora prin plasarea lor, timp de maxim 120 min, intr-un cuptor la 100 - 550°C (Exemplul 7, Figura 7), de preferinta 200 - 450°C. Se obtin filme de rGO transparente si conductoare care au un maxim de conductibilitate electrica in cazul tratarii la temperaturi de 200 - 400°C, de preferinta 250 - 350°C.

Prin tratarea termica directa in aer a *membranelor de GO* la temperaturi de peste 200°C se obtine carbune expandat care nu mai prezinta aspectul monolitic al membranelor precursorare. Ca **alternativa originala** (Exemplul 8), s-a realizat fixarea (sau nu) cu ajutorul unor cleme a membranelor de GO intre placi de sticla, actiune care faciliteaza presarea uniforma a membranei si diminuarea contactului acesteia cu aerul (Figura 8a). Membrana prinsa in dispozitivul astfel format este introdusa in cuptor si tratata termic in aer, intr-un mod controlat, la 100 - 600°C, de preferinta 200 - 500°C, timp de maxim 120 min, (Exemplul 8). Gazele rezultate in urma tratamentului termic al GO astfel realizat formeaza o atmosfera reductoare ce permite obtinerea rGO. Astfel, nu mai este necesara utilizarea Ar sau a N₂ pentru a realiza o atmosfera inerta [27].



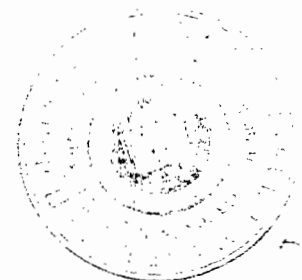
In urma acestei abordari rezulta membrane monolitice de rGO conductoare, de rezistenta mecanica controlabila si cu aspect metalic-opac (Figurile 8b,c).

Prin punerea filmelor si membranelor de GO in atmosfera reductoare de vapori HI si acid acetic se realizeaza reducerea chimica a suprafetelor expuse [19]. Dupa etapa de reducere urmeaza etape succesive de clatire cu solutie apoasa saturata de bicarbonat de sodiu, apa si respectiv metanol [19]. **In patentul de fata, aceasta metoda este adaptata pentru a permite reducerea selectiva a anumitor zone ale membranelor sau filmelor de GO (Exemplul 9) acoperindu-se zonele care se doresc a fi nereduse (si izolatoare electric, Figura 9a). Urmeaza spalarea lor cu o solutie etanolică slabă de hidroxid de sodiu urmata de una cu etanol absolut (etanolul nedizolvand partea neredusa a materialului pe baza de grafen asa cum se intampla in solutiile apoase, Figura 9b). Aceasta abordare este promitatoare pentru realizarea de circuite electrice pe suprafata sau in profunzimea materialelor flexibile de GO sau/si de realizarea de condensatori. Reducerea chimica permite obtinerea de filme transparente flexibile de rGO (Figura 10a) sau membrane opace flexibile de rGO (Figura 10b) cu aplicabilitate in constructia celulelor solare (ca alternativa la ITO si ca si contraelectrod) si nu numai.**

Materialele pe baza de grafen (GO si rGO) (Exemplul 10) obtinute prin procedeele descrise mai sus au fost investigate morfo-structural prin tehnicile de difractie de raze X (XRD), (Figura 11), spectroscopie Raman, (Figura 12), microscopie de baleaj de electroni (SEM), (Figura 13), microscopie de transmisie de electroni (TEM), (Figura 14), spectroscopie UV-Vis (Figura 15) etc. Datele obtinute sunt conforme cu cele din literatura referitoare la materialele pe baza de GO si rGO [1-28]. Materialele de GO sunt izolatori electrici, in timp ce rGO sunt conductori electrici (Figura 16).

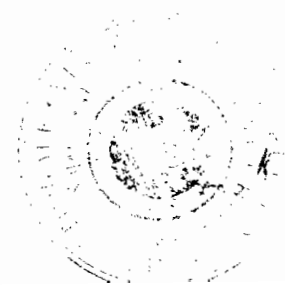
In continuare se dau exemple de realizare a inventiei, in legatura cu figurile 1-16, care reprezinta:

- Figura 1. Solutia coloidala de GO rezultata conform procedeiului descris in Exemplul 1.
- Figura 2. a. Film de GO depus pe sticla; b. Membrana GO obtinuta prin procesul turnare-exfoliere (Exemplul 2)
- Figura 3. Cele trei faze rezultate in urma centrifugarii solutiei de GO obtinute conform procedeiului descris in Exemplul 1, (vezi Exemplul 3).



- Figura 4. Filme de GO depuse pe sticla (a) si pe polipropilena (b), (vezi Exemplul 4).
- Figura 5. a. Procesul de auto-asamblare – *recoltare* a unei membrane de GO; b. Procesul de *recoltare* a unui film de GO auto-asamblat, (vezi Exemplul 5).
- Figura 6. a. Pasta de GO intinsa pe sticla; b. Membrana de GO realizata din pasta de GO (vezi Exemplul 6).
- Figura 7. Filme de rGO depuse pe sticla obtinute prin reducere termica, (vezi Exemplul 7).
- Figura 8. a. Dispozitivul de reducere termica conform procedului descris in Exemplul 8; b, c. Membrane de rGO obtinute prin reducere termica, (vezi Exemplul 8)
- Figura 9. a. Membrana de GO obtinuta conform procedului descris in Exemplul 2 inainte de a fi redusa chimic pe zonele neprotejate de placa de sticla; b. Membrana de GO/rGO dupa reducerea chimica, (Exemplul 9)
- Figura 10. a. Filme transparente flexibile de rGO depuse pe folie de polipropilena; b. Membrane opace flexibile de rGO, (Exemplul 9).
- Figura 11. Difractogramele grafitului si ale materialelor pe baza de grafen obtinute.
- Figura 12. Spectre Raman ale grafitului si ale materialelor pe baza de grafen obtinute.
- Figura 13. Imaginea SEM a membranei de -rGO auto-asamblata obtinuta prin reducere chimica(a) si a membranei de -rGO exfoliata obtinuta prin reducere termica (b).
- Figura 14. Imaginea TEM a membranei de GO auto-asamblata
- Figura 15. Spectrul de transmisie al filmului de rGO obtinut prin reducere termica (Term-rGO) si depus pe sticla (a), si al filmului de rGO obtinut prin reducere chimica (Chem-rGO) si depus pe polipropilena (b).
- Figura 16. Imagini cu masurarea rezistentei electrice pentru membrana Term-rGO exfoliata (a) si Film Term-rGO/sticla (b).

Exemplul 1. Solutia coloidala de GO (numita *precursoare*) a fost obtinuta in urma unui proces de exfoliere chimica care consta, intr-o prima etapa, in amestecarea sub agitare continua a 50 - 700 ml, de preferinta 100 - 600 ml H₂SO₄ concentrat cu 10 - 300 ml, de preferinta 20 - 200 ml H₃PO₄ (20 - 90%, de preferinta 25 - 85%) si cu 1 - 15 g, de preferinta 2 - 10 g grafit (pulbere, ≤ 0,1 mm). Amestecului astfel obtinut i se adauga sub agitare la temperatura joasa 5 - 50 g, de

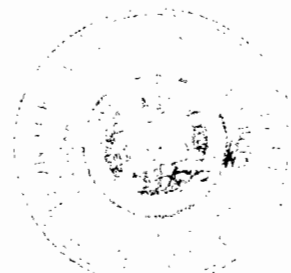


preferinta 10 - 40g KMnO_4 si este pastrat in aceste conditii 0,5 - 10 ore, de preferinta 1 - 8 ore. Apoi, acest amestec se pune la pastrare pentru 1 - 20 zile, de preferinta 2 - 14 zile la temperatura camerei. Dupa aceea, amestecului racit i se adauga treptat sub agitare 100 - 400 ml, de preferinta 150 - 250 ml H_2O_2 (1 - 50%, de preferinta 2 - 30%). Urmeaza o etapa de centrifugare la 1000-7000 rpm, de preferinta 3000 - 6000 rpm, timp de 5 - 40 min, de preferinta 10 - 30 min in urma careia supernatantul se decanteaza, iar sedimentul este supus la trei etape succesive de *spalare/ultrasonare/centrifugare-decantare*. Spalarile se realizeaza in 25 - 500 ml, de preferinta 100 - 400 ml de H_2O bidistilata, HCl (5 - 50%, de preferinta 10 - 40%) si EtOH absolut; ultimele doua se repeta. *Ultrasonarile* se realizeaza in timp de 5 - 60 min, de preferinta 10 - 40 min, iar *centrifugarile-decantarile* in timp de 5 - 60 min, de preferinta 10 - 40 min, la 1000 - 7000 rpm, de preferinta 2000 - 6000 rpm.

Dupa aceste etape succesive, sedimentul rezultat este introdus in 50 - 400 ml, de preferinta 100 - 300 ml solutie apoasa de EtOH cu concentratia 5 - 90%, de preferinta 10 - 50%, ultrasonat timp de 5 - 30 min, de preferinta 10 - 20 min si pus la pastrare timp de 2 - 14 zile, de preferinta 5-10 zile. Se obtine o solutie coloidala de GO (Figura 1).

Exemplul 2. Prin tehnica *drop-casting* de turnare pe diverse suporturi (de exemplu, sticla, plexiglas etc.) a solutiei coloidale de GO obtinute conform metodei descrise in Exemplul 1 urmata de un proces de uscare in conditii ambientale, timp de 1 - 5 zile, de preferinta 2 - 3 zile, se obtin filme opace de GO (Figura 2a). Prin realizarea procesului de turnare-uscarea pe suporturi mate (de exemplu, sticla) care nu interactioneaza chimic cu GO, filmele de GO formate pot fi exfoliate mecanic de pe suporturile respective, caz in care se obtin membrane de GO (Figura 2b) opace, flexibile, rezistente, usor de manipulat.

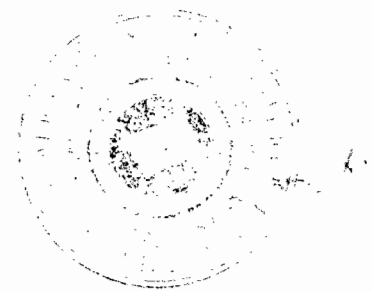
Exemplul 3. Prin centrifugarea la 1000 - 10000 rpm, de preferinta 2000 - 6000 rpm, timp de 1 - 8 ore, de preferinta 2 - 6 ore, a solutiei coloidale de GO obtinuta conform cu procedeul descris in Exemplul 1 se obtin trei tipuri de materiale de GO (Figura 3): solutie coloidala *centrifugata* de GO, solutie uleioasa de GO si pasta de GO.



Exemplul 4. Solutia coloidala centrifugata de GO obtinuta conform procedului descris in Exemplul 3 este folosita la realizarea unor filme subtiri si transparente de GO prin depunere pe material-suport (de exemplu, sticla, polipropilena etc.), fie prin (i) *spin-coating* (Figura 4a), de exemplu, a 50 – 500 μ l, de preferinta 100 – 400 μ l pe 2 – 25 cm^2 suprafata de suport, de preferinta 4 – 16 cm^2 , folosind o turatie de 200 – 2000 rpm, de preferinta 500 – 1500 rpm, timp de 5 – 120 sec, de preferinta 10 - 30 sec, sau (ii) *pensulare* (Figura 4b), fie prin (iii) *drop-casting* etc. Urmeaza o etapa de uscare in conditii ambientale, timp de 3 – 30 ore, de preferinta 6 - 24 ore. Functie de natura suportului, filmele obtinute sunt flexibile sau nu.

Exemplul 5. Solutia uleioasa de GO obtinuta conform procedului descris in Exemplul 3 este folosita pentru a realiza, fie *membrane auto-asamblate transparente de GO* (Figura 5a), fie *filme auto-asamblate transparente de GO* (Figura 5b). Membrana auto-asamblata de GO se realizeaza (Figura 5a.1-4) prin intinderea solutiei realizate prin amestecarea, de exemplu, a 0,25 – 2,00 ml, de preferinta 0,5 – 1,5 ml GO uleios cu 0,00 – 2,00 ml, de preferinta 0,5 – 1,5 ml EtOH absolut, pana ce se acopera cadrul-suport (Figura 5a.1) cu latimea de 0,1 – 3 cm, de preferinta 0,5 – 2 cm care delimiteaza o suprafata interioara de 6 - 16 cm^2 , de preferinta 9 – 12 cm^2 si care este asezat pe un suport plan (de exemplu, sticla). Pelicula de GO se formeaza in conditii ambientale si intr-un timp de auto-asamblare de 20 – 120 min, de preferinta 40 – 100 min dupa care se efectueaza *recoltarea* ei prin ridicarea cadrului-suport de pe suportul plan (Figura 5a.2). Membrana astfel obtinuta este uscata in conditii ambientale (Figura 5a.3) dupa care este decupata din cadrul-suport (Figura 5a.4). La interfata aer-solutie coloidala precursora de GO ramasa dupa prima *recoltare*, dupa un timp de 5 – 100 min, de preferinta 20 – 60 min se formeaza (in conditii ambientale) o noua pelicula de GO auto-asamblata care poate fi din nou *recoltata* (Figura 5b.1). Pentru a se obtine filme de GO se poate folosi pentru *recoltare*, de exemplu, un suport polimeric flexibil care este asezat pe pelicula auto-asamblata. Pelicula va adera la suport si prin ridicare si uscare in conditii ambientale se obtine filmul de GO auto-asamblat (Figura 5b.2). Procesul de auto-asamblare – *recoltare* se poate repeta pana la epuizarea completa solutiei uleioase de GO.

Exemplul 6. Pasta de GO obtinuta conform procedului descris in Exemplul 3 este folosita pentru realizarea de membrane sau filme de GO, de exemplu, prin intinderea ei pe o placa de

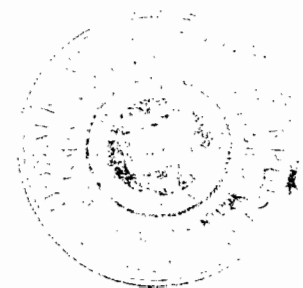


sticla cu ajutorul unei lame (tehnica *doctor blade*) (Figura 6a), uscarea ei in conditii ambientale si exfolierea ei (in cazul membranelor). Membranele de GO obtinute sunt opace, groase si flexibile (Figura 6b). Pentru a se evita o colapsare structurala ce poate aparea in timpul procesului de uscare, pasta de GO se dilueaza prin amestecare cu EtOH in rapoartele (masa GO/volum EtOH) de 0,25 - 10, de preferinta 1 - 5.

Exemplul 7. Din filmele de GO depuse pe sticla, obtinute conform procedului descris in Exemplul 4, prin plasarea lor intr-un cuptor la temperaturi intre 100 - 550°C, de preferinta 200 - 400°C, in aer, timp de 10 - 120 min, de preferinta 30 - 60 min, se obtin filme de rGO depuse pe sticla (Figura 7). Filmele de rGO obtinute prin tratare termica la temperaturi peste 200°C sunt transparente si conductoare. Din filmele de GO depuse pe sticla conform procedeelelor descrise in Exemplele 2, 5 si 6, prin tratare termica, se obtin filme de rGO opace sau transparente.

Exemplul 8. Membranele de GO obtinute conform procedeelelor descrise in Exemplele 2, 5 si 6 sunt fixate (sau nu) cu ajutorul unor cleme intre placi de sticla, care sunt mai mari decat marginile membranelor cu minim 2 cm, (Figura 8a). Membranele de GO astfel fixate sunt tratate termic, in aer, la 100 - 600°C, de preferinta 200 - 500°C, timp de 10 - 120 min, de preferinta 30 - 60 min. Rezulta membrane de rGO conductoare, flexibile si opace cu aspect metalic (Figurile 8b,c).

Exemplul 9. Membranele de GO obtinute conform procedeelelor descrise in Exemplele 2, 5 si 6 si filmele de GO obtinute conform procedeelelor descrise in Exemplele 2, 4-6 sunt suspendate cu ajutorul unui dispozitiv-cadru, intr-un recipient inchis ermetic astfel incat sa fie cu ambele fete expuse atmosferei reductoare create in urma reactiei dintre HI (57%) si acidul acetic glacial. De exemplu, intr-un recipient de 800 ml se folosesc 1 - 10 ml HI, de preferinta 4 - 7 ml si 2 - 20 ml acid acetic, de preferinta 8 - 15 ml. Prin plasarea recipientului la 20 - 90°C, de preferinta 30 - 60°C, timp de 2 - 30 ore, de preferinta 12 - 24 ore, se realizeaza reducerea chimica a suprafetelor expuse de GO la rGO. Dupa etapa de reducere chimica, probele sunt clatite cu o solutie etanolică slab bazică de NaOH (0,01 - 0,5M, de preferinta 0,1 - 0,3M) si EtOH absolut si apoi uscate in conditii ambientale. Prin acoperirea anumitor zone ale membranelor sau filmelor



suspendate in recipient (vezi Figura 9a) se realizeaza reducerea chimica selectiva. Rezulta membrane sau filme care au pe suprafata lor zone de GO si zone de rGO (vezi Figura 9b). Prin acest proces de reducere se obtin filme de rGO transparente, flexibile (daca suportul e flexibil), conductoare (Figura 10a) sau membrane de rGO opace, flexibile, conductoare (Figura 10b).

Exemplul 10. Prin analiza de difractie de raze X (Shimadzu 6000) se observa un pic principal ascutit corespunzator GO la 2θ de 8-10 grade , pentru rGO la 2θ de 24 grade si respectiv pentru grafit la 2θ de 26 grade (Figura 11) care corespund datelor din literatura [1-28].

Spectrele Raman ale structurilor de carbon obtinute (Figura 12, Renishaw InVia Reflex) au evidentiat atat prezenta benzilor datorate vibratiilor unor structuri grafitice (in domeniul spectral $1580-1600\text{ cm}^{-1}$), cat si a celor datorate vibratiilor unor structuri dezordonate (in jurul valorii de 1350 cm^{-1}).

Prin microscopia de baleaj (SEM, Figura 13, FEI Quanta 3D FEG dual beam) si de transmisie (TEM, Figura 14, FEI Tecnai F20 field emission) s-au vizualizat la scala micrometrica si nanometrica detaliile structurii nanostratificate si de nanofoite ale materialelor de GO sau rGO care sunt conforme cu datele din literatura [1-28].

Proprietatile optice ale filmelor transparente conductoare electric de rGO depuse pe sticla (Figura 15a) si polipropilena (Figura 15b) s-au determinat prin masuratori de transmitanta cu ajutorul unui spectrofotometru UV-VIS (JASCO V-650). De exemplu, pentru filmul din Figura 7, preparat conform procedului descris in exemplul 7, s-a obtinut o transmitanta, la lungimea de unda de 550 nm, de cca 43%, iar pentru cel din Figura 10a, obtinut conform procedului descris in exemplul 9, s-a observat o transmitanta, la 550 nm, de cca 65%.

Rezistenta electrica s-a determinat cu ajutorul unui multimetru (DT830B Digital Multimeter). S-a observat ca materialele de GO au rezistenta electrica mare ($> 2000\text{ k}\Omega/\text{cm}$) fiind considerate izolatori electrici, in timp ce materialele de rGO, sub forma de membrane (Figura 16a) sau filme subtiri transparente (Figura 16b) prezinta o rezistenta electrica de zeci de Ω/cm si respectiv, de sute de $\text{k}\Omega/\text{cm}$ putand fi considerate conductori electrici.



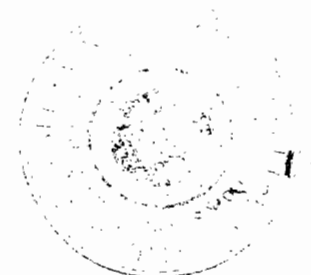
Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele **avantaje sau noutati**:

- obtinerea de solutii coloidale de nanofoi de GO cu un grad mai mic de “perforare/distrugere oxidativa” a planului monoatomic de GO (vezi Exemplul 1);
- cresterea gradului de exfoliere chimica, fata de metoda utilizata de alti autori [5];
- realizarea unei separari eficiente a GO de grafitului expandat, grafitului oxidat etc.;
- obtinerea prin prelucrari speciale, pentru prima data in aceeasi sinteza, a trei forme de prezentare pentru GO: solutie coloidala (numita *centrifugata*), solutie uleioasa si pasta dintr-o solutie precursora de GO;
- usurinta folosirii celor trei forme de prezentarea a GO pentru obtinerea de filme sau membrane de GO de grosimi controlabile;
- realizarea si recoltarea eficienta pentru prima data in conditii ambientale a unei membrane de GO la interfata lichid-aer fara a fi depusa pe suport si care dupa un proces de uscare este rezistenta pentru a fi manipulata;
- reducerea termica realizata pentru prima data in aer, a filmelor sau membranelor de GO in urma careia se obtin filme sau membrane de rGO cu un grad de reducere controlabil (prin aceasta reducere obtinandu-se dintr-un material izolator unul conductor);
- reducerea chimica selectiva a filmelor sau membranelor de a GO in urma carora se obtin zone cu GO si zone cu rGO;
- usurinta metodei de a fi adaptata pentru obtinerea de materiale grafenice de dimensiuni mari si de diferite caracteristici morfo-structurale si tehnice in functie de aplicatia vizata.

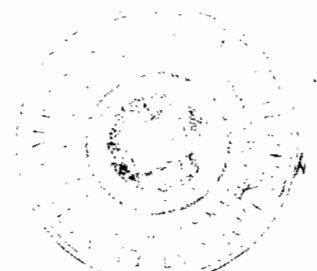
Metoda de obtinere a materialelor grafenice prezentata in brevetul de fata se recomanda a fi promitatoare pentru productia de masa a acestor tipuri de materiale si pentru a se obtine materiale grafenice cu aplicabilitate in domeniile: energetic, de tehnica-telecomunicatii, auto si aeronauticii, medical si depoluare etc.

Bibliografie

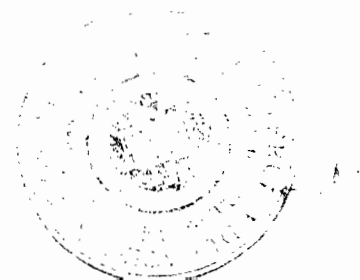
- [1] K.S Novoselov et al., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films". *Science*, 306 (2004) 666–669.
- [2] K. S. Novoselov et al., “A roadmap for graphene”, *Nature*, 490 (2012) 192-200.



- [3] S. Bae et al., "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nature Nanotech.* 5 (2010) 574-478.
- [4] W. S. Hummers et al., "Preparation of Graphitic Oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1339-1339.
- [5] D.C. Marcano et al., "Improved Synthesis of Graphene Oxide", *ASC Nano*, 4, 8 (2010) 4806-14.
- [6] X. Fan et al., "Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation" *Adv. Mater.*, 20 (2008) 4490-4493.
- [7] J.P. Rourke et al., "The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 3173-3177.
- [8] M.J. Fernandez-Merino et al., "Vitamin C is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene oxide Suspensions", *J. Phys. Chem., C* 114 (2010) 6426-6432.
- [9] T. Zhou et al., "A simple and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium hydrosulfite", *Nanotechnology*, 22 (2011) 045704 (6pp).
- [10] C. Zhu et al., "Reducing Sugar: New Functional Molecules for the Green Synthesis of Graphene Nanosheets", *ACS Nano*, 4 (2010) 2429-2437.
- [11] D.R. Dreyer et al. "Reduction of graphite oxide using alcohols", *J. Mater. Chem.*, 21 (2010) 3443-3447.
- [12] S. Wakeland et al., "Production of graphene from graphite oxide using urea as expansion-reduction agent", *Carbon*, 48 (2010) 3463-3470.
- [13] H.-J. Shin et al., "Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance", *Adv. Funct. Mater.*, 19 (2009) 1987-1992.
- [14] J. Li et al., "A method for the catalytic reduction of graphene oxide at temperatures below 150° C", *Carbon*, 49 (2011) 3024-3030.
- [15] D. Chen et al., "An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid", *Nanotechnology*, 22 (2011) 325601 (7pp).
- [16] X. Zhou et al., "Reducing Graphene Oxide via Hydroxylamine: A Simple and Efficient Route to Graphene", *J. Phys. Chem. C.*, 115 (2011) 11957-11961.
- [17] S. Pei et al., "Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids", *Carbon*, 48 (2010) 4466-4474.



- [18] 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. Sci.*, 268 (2013) 541– 546.
- [19] I.K. Moon et al., “Reduced graphene oxide by chemical graphitization” *Nature Comm.*, 1 73 (2010) 1-6.
- [20] X. Wang et al., “Transparent, Conductive Graphene electrode for Dye-Sensitized Solar Cells”, *Nano Lett.*, 8 (2008) 323-327.
- [21] R. Larciprete et al., “Dual Path Mechanism in the Thermal Reduction of Graphene Oxide”, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 17315-17321.
- [22] I. Jung et al., “Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at "low" temperatures”, *Nano Lett.*, 8 (2008) 4283-4287.
- [23] R.J. Young et al., “The mechanics of graphene nanocomposites: a review”, *Comp. Sci Tech.*, 72 (2012) 1459-1476.
- [24] D.R. Dreyer et al., “The chemistry of graphene oxide”, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 228–240.
- [25] C.-M. Chen et al., “Self-Assembled Free-Standing Graphite Oxide Membrane”, *Adv. Mater.*, 21 (2009) 3007–3011.
- [26] S. Liu et al., “Reduced graphene oxide paper by supercritical ethanol treatment and its electrochemical properties”, *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2012) 5299-5303.
- [27] C.-M. Chen et al., “Annealing a graphene oxide film to produce a free standing high conductive graphene film”, *Carbon* 50 (2012) 659–667.
- [28] J.-J. Shao et al., “Self-Assembly of Graphene Oxide at Interfaces”, *Adv. Mater.* (2014), DOI: 10.1002/adma.201400267.

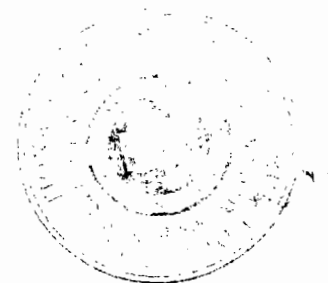


REVENDICARI

1. Procedeu de obtinere a solutiei coloidala de GO printr-un proces de exfoliere chimica (Exemplul 1) care consta, intr-o prima etapa, in amestecarea sub agitare continua a 50 - 700 ml, de preferinta 100 - 600 ml H_2SO_4 concentrat cu 10 - 300 ml, de preferinta 20 - 200 ml H_3PO_4 (20 - 90%, de preferinta 25 - 85%) si cu 1 - 15 g, de preferinta 2 - 10 g grafit (pulbere, $\leq 0,1$ mm). Amestecului astfel obtinut i se adauga sub agitare la temperatura joasa 5 - 50 g, de preferinta 10 - 40g $KMnO_4$ si este pastrat in aceste conditii 0,5 - 10 ore, de preferinta 1 - 8 ore. Apoi, acest amestec se pune la pastrare pentru 1 - 20 zile, de preferinta 2 - 14 zile la temperatura camerei. Dupa aceea, amestecului racit i se adauga treptat sub agitare 100 - 400 ml, de preferinta 150 - 250 ml H_2O_2 (1 - 50%, de preferinta 2 - 30%). Urmeaza o etapa de centrifugare la 1000-7000 rpm, de preferinta 3000 - 6000 rpm, timp de 5 - 40 min, de preferinta 10 - 30 min in urma careia supernatantul se decanteaza, iar sedimentul este supus la trei etape succesive de *spalare/ultrasonare/centrifugare-decantare*. Spalarile se realizeaza in 25 - 500 ml, de preferinta 100 - 400 ml de H_2O bidistilata, HCl (5 - 50%, de preferinta 10 - 40%) si EtOH absolut; ultimele doua se repeta. *Ultrasonarile* se realizeaza in timp de 5 - 60 min, de preferinta 10 - 40 min, iar *centrifugarile-decantarile* in timp de 5 - 60 min, de preferinta 10 - 40 min, la 1000 - 7000 rpm, de preferinta 2000 - 6000 rpm.

Dupa aceste etape succesive, sedimentul rezultat este introdus in 50 - 400 ml, de preferinta 100 - 300 ml solutie apoasa de EtOH cu concentratia 5 - 90%, de preferinta 10 - 50%, ultrasonat timp de 5 - 30 min, de preferinta 10 - 20 min si pus la pastrare timp de 2 - 14 zile, de preferinta 5 - 10 zile. Se obtine o solutie coloidala (denumita precursora) de GO de culoare maro-inchis omogena (Figura 1).

2. Procedeu de obtinere a trei tipuri de materiale de GO (Exemplul 3, Figura 3): solutie coloidala centrifugata de GO, solutie uleioasa de GO si pasta de GO prin centrifugarea la 1000 - 10000 rpm, de preferinta 2000 - 6000 rpm, timp de 1 - 8 ore, de preferinta 2 - 6 ore, a solutiei coloidale precursora de GO obtinuta conform cu Revendicarea 1.

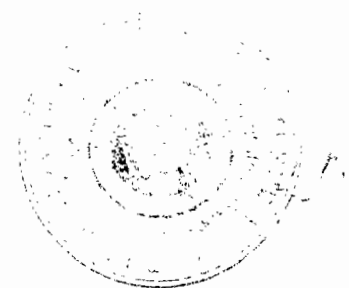


3. Procedee de obtinere si recoltare de membrane si filme auto-asamblate continue si transparente de GO obtinute in conditii ambientale la interfata aer-lichid a solutiei uleioase de GO realizata conform cu Revendicarea 2.

4. Procedeu de reducere termica in aer a filmelor de GO obtinute conform procedului descris in Exemplul 4 si depuse pe suporturi termic-rezistente prin plasarea acestora in cuptoare, in urma caruia rezulta filme de rGO opace sau transparente depuse pe suporturi.

5. Procedeu de reducere termica in aer a membranelor de GO obtinute conform procedeelelor descrise in Exemplele 2, 5 si 6 prin fixarea (sau nu) acestora cu ajutorul unor cleme intre placi de sticla si plasarea acestora in cuptoare (in aer), in urma caruia rezulta membrane de rGO.

6. Procedeu de reducere chimica selectiva a membranelor de GO obtinute conform procedeelelor descrise in Exemplele 2, 5 si 6 sau filmelor de GO obtinute conform procedeelelor descrise in Exemplele 2, 4-6, in urma caruia rezulta materiale grafenice care prezinta zone cu GO (nereduse, izolatoare) si zone cu rGO (reduse, conductoare).



Figuri



Figura 1. Solutia coloidala de GO rezultata conform procedului descris in Exemplul 1.

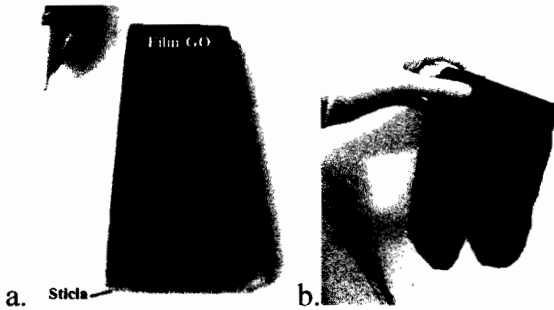


Figura 2. a. Film de GO depus pe sticla; b. Membrana GO obtinuta prin procesul turnare-exfoliere (Exemplul 2)

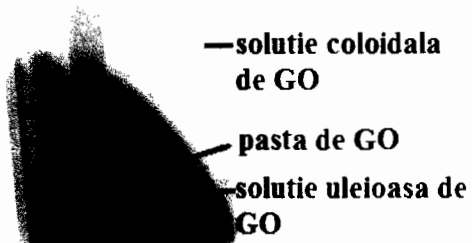
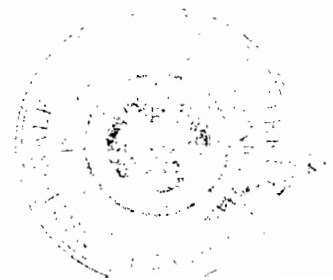


Figura 3. Cele trei faze rezultate in urma centrifugarii solutiei de GO obtinute conform procedului descris in Exemplul 1, (vezi Exemplul 3).



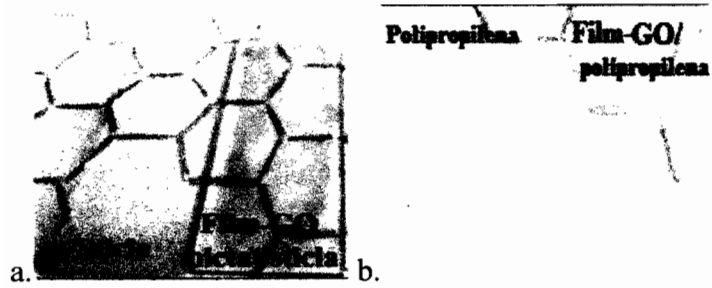


Figura 4. Filme de GO depuse pe sticla (a) si pe polipropilena (b), (vezi Exemplul 4).

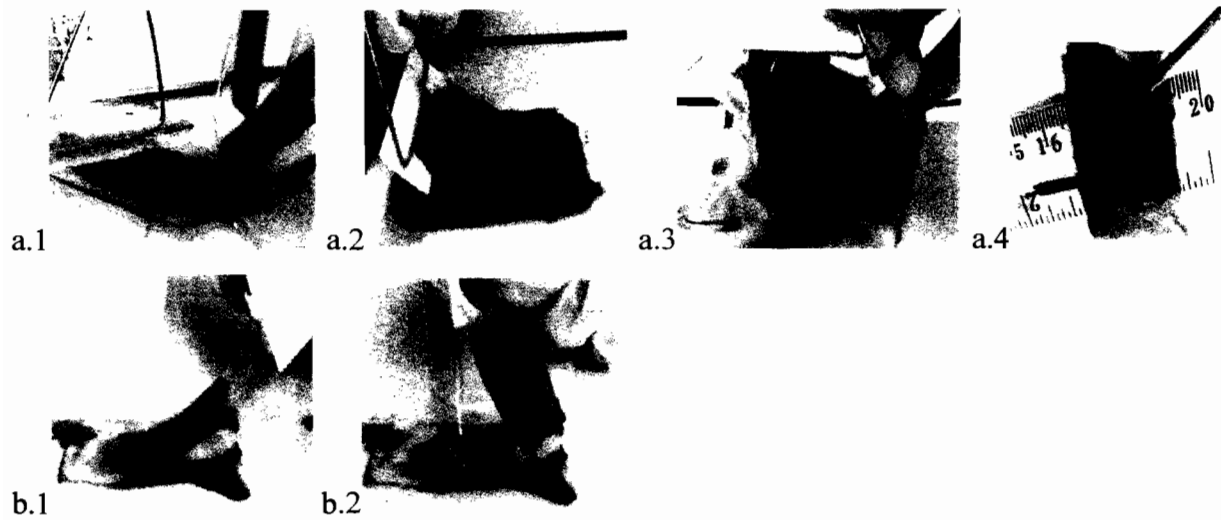


Figura 5. a. Procesul de auto-asamblare – *recoltare* a unei membrane de GO;
b. Procesul de *recoltare* a unui film de GO auto-asamblat, (vezi Exemplul 5).

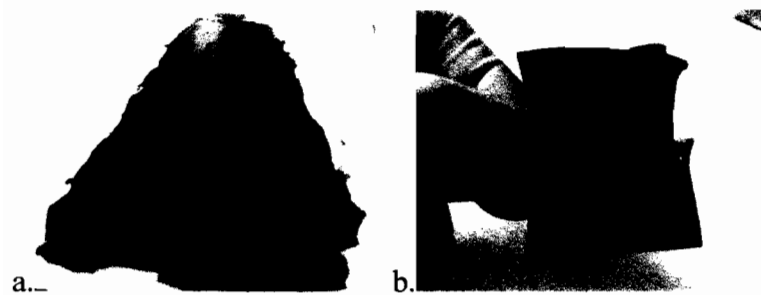
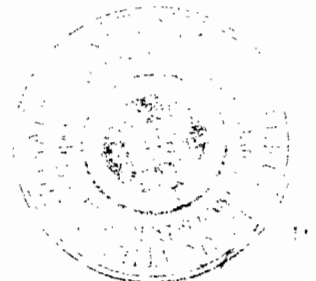


Figura 6. a. Pasta de GO intinsa pe sticla; b. Membrana de GO realizata din pasta de GO (vezi Exemplul 6).



BT

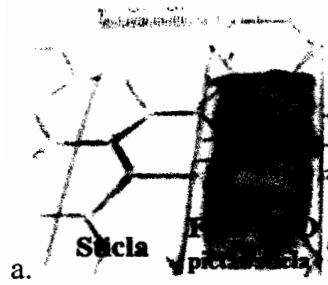


Figura 7. Filme de rGO depuse pe sticla obtinute prin reducere termica, (vezi Exemplul 7).



Figura 8. a. Dispozitivul de reducere termica conform procedului descris in Exemplul 8;
b, c. Membrane de rGO obtinute prin reducere termica, (vezi Exemplul 8)

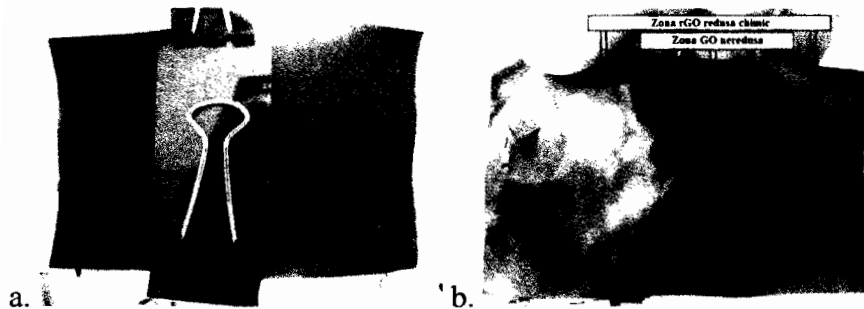
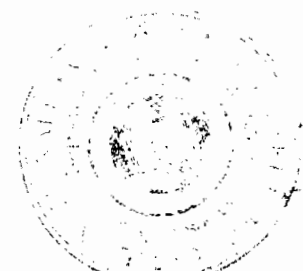


Figura 9. a. Membrana de GO obtinuta conform procedului descris in Exemplul 2 inainte de a fi redusa chimic pe zonele neprotejate de placa de sticla; b. Membrana de GO/rGO dupa reducerea chimica, (Exemplul 9)



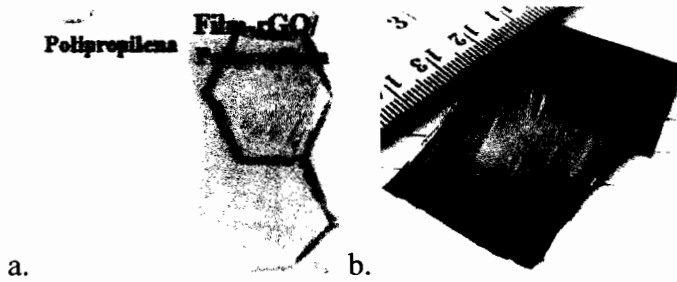


Figura 10. a. Filme transparente flexibile de rGO depuse pe folie de polipropilena;
b. Membrana opac flexibila de rGO, (Exemplul 9).

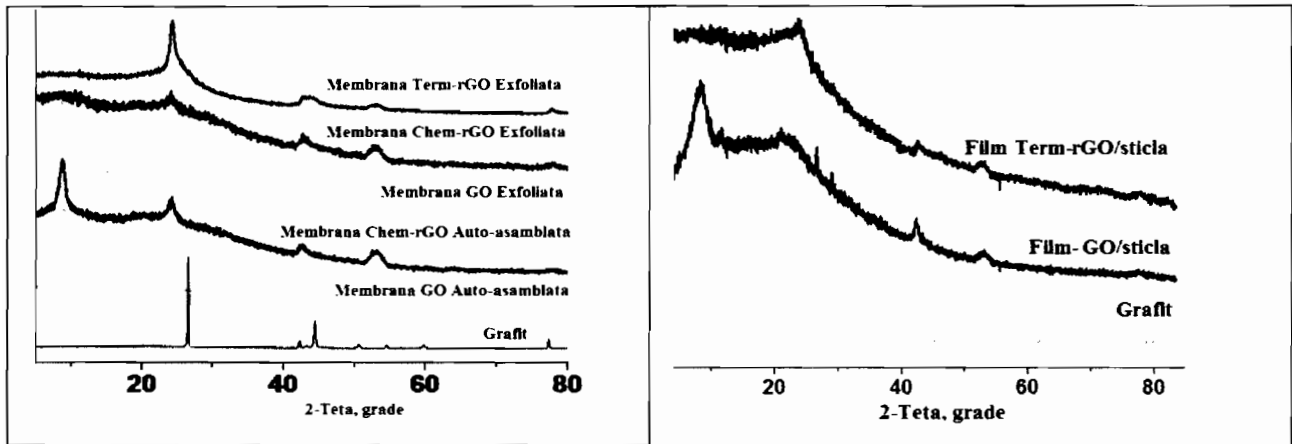


Figure 11. Difractogramele grafitului si ale materialelor pe baza de grafen obtinute.

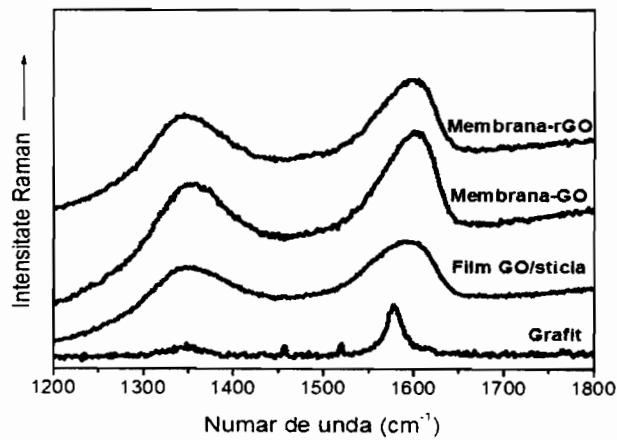
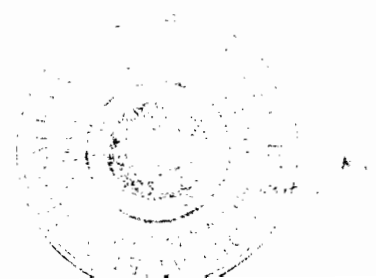


Figura 12. Spectre Raman ale grafitului si ale materialelor pe baza de grafen obtinute.



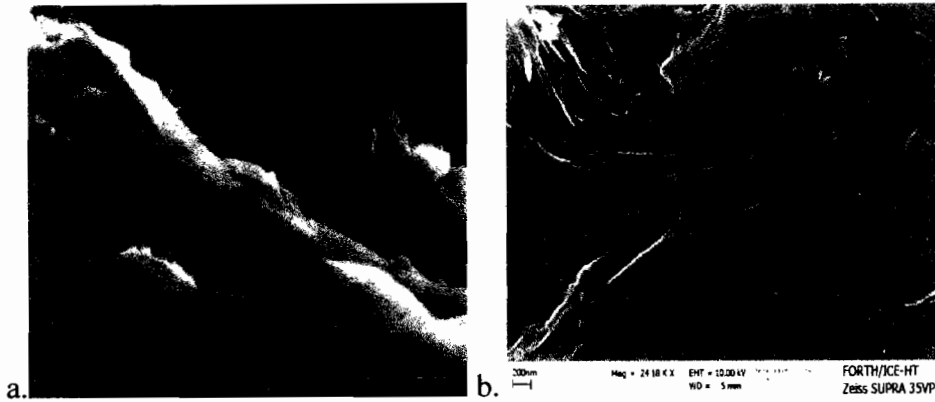


Figura 13. Imaginea SEM a membranei de -rGO auto-asamblata obtinuta prin reducere chimica(a) si a membranei de -rGO exfoliata obtinuta prin reducere termica (b).

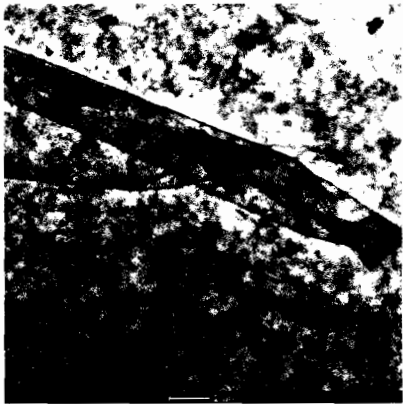


Figura 14. Imaginea TEM a membranei de GO auto-asamblata

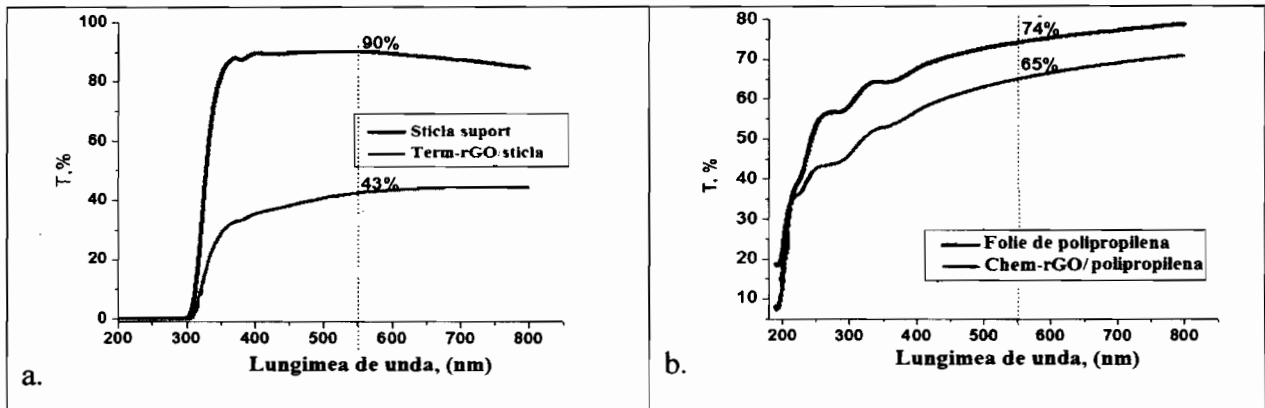
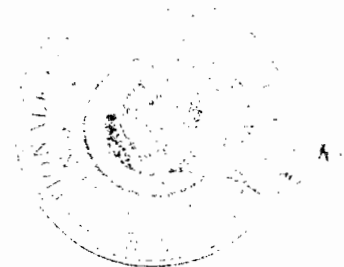


Figura 15. Spectrul de transmisie al filmului de rGO obtinut prin reducere termica (Term-rGO) si depus pe sticla (a), si al filmului de rGO obtinut prin reducere chimica (Chem-rGO) si depus pe polipropilena (b).



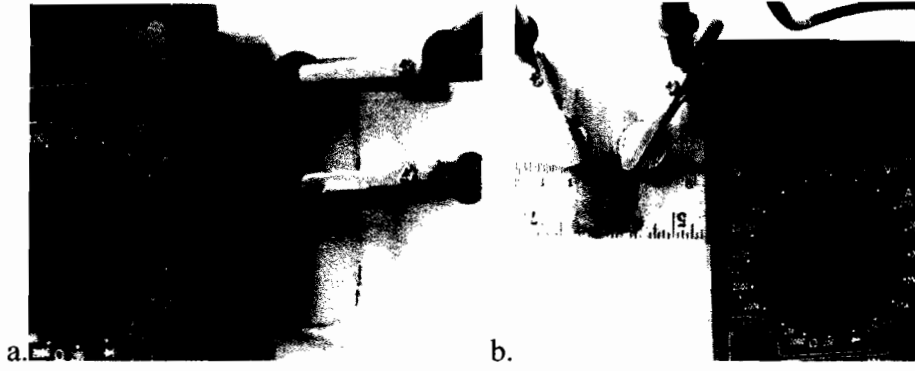


Figura 16. Imagini cu masurarea rezistentei electrice pentru membrana Term-rGO exfoliata (a) si Film Term-rGO/sticla (b).

