



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00208

(22) Data de depozit: 05/04/2017

(41) Data publicării cererii:  
30/10/2017 BOPI nr. 10/2017

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI  
MOLECULARE, STR.DONATH NR.67-103,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:  
• COROȘ MARIA, STR. VIDRARU NR. 1,  
BL. 98, AP. 4, MEDIAȘ, SB, RO;

• SOCACI CRINA-ANCA,  
STR.FABRICII DE ZAHĂR, NR.5, AP.5,  
CLUJ, CJ, RO;  
• PRUNEANU STELA-MARIA, STR. HOREA  
NR. 37-39, AP. 43, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• POGĂCEAN FLORINA,  
STR. CALISTRAT HOGAȘ NR. 4, AP. 1,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• ROȘU MARCELA-CORINA,  
CALEA DOROBANȚILOR NR. 109, BL.16,  
AP. 60, CLUJ- NAPOCA, CJ, RO;  
• MĂGERUȘAN LIDIA, STR. PORII NR. 152,  
CORP 7, SC. I, AP. 15, FLOREȘTI, CJ, RO

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE ELECTROCHIMICĂ A UNUI  
NOU MATERIAL COMPOZIT PE BAZĂ DE GRAFENE  
ȘI PORFIRINĂ, ȘI APLICAȚIA ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material nanocompozit, utilizat pentru modificarea unui senzor pentru detecția pirocatechinei din soluții apoase. Procedeu conform invenției constă în exfolierea electrochimică a unor bare de grafit de puritate ridicată, prin conectarea acestora la o sursă de curent și amplasarea lor în vasul de reacție, în prezență de electrolit, soluție de clorură de sodiu și o porfirină dizolvată în prealabil prin ultrasonare în etanol, aplicarea unei tensiuni de

7...9 V timp de 7 h, după care materialul grafitic exfoliat este spălat cu apă bidistilată, se ultrasonază timp de 2 h pentru finalizarea exfolierii, se separă prin filtrare și se usucă prin liofilizare, rezultând un nanocompozit cu puritate ridicată și conductivitate electrică îmbunătățită.

Revendicări: 3  
Figuri: 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	a 2017 se 208
Data depozit ....	05-04-2017

**a) Titlu**

**PROCEDEU DE PREPARARE ELECTROCHIMICĂ A UNUI NOU MATERIAL COMPOZIT PE BAZĂ DE GRAFENE ȘI PORFIRINĂ ȘI APLICAȚIA ACESTUIA**

**b) Precizarea domeniului tehnic în care poate fi folosită invenția**

Invenția este legată de domeniul nanotehnologiei, mai precis de prepararea electrochimică a unui nou material nanocompozit pe bază de grafene și porfirină. Materialul nanocompozit obținut a fost utilizat apoi la îmbunătățirea performanțelor electrochimice ale unui electrod de cărbune vitros pentru detectarea unor compuși fenolici (pirocatechina). Invenția poate fi folosită cu succes la scalarea preparării grafenelor funcționalizate, fiind simplă, eficientă, ecologică, ieftină și relativ rapidă comparativ cu alte metode de preparare a materialelor compozite pe bază de grafene.

**c) Indicarea stadiului anterior al tehnicii și indicarea documentelor care stau la baza acestuia**

Dintre compușii fenolici, pirocatechina, utilizată în industria cosmetică, a coloranților, cauciucurilor, precum și pentru producerea materialelor sintetice și a insecticidelor [1] a fost identificată, de asemenea, ca și una dintre componentele principale din fumul de țigară [2]. S-a demonstrat că expunerea la pirocatechină duce la creșterea tensiunii arteriale, iritarea căilor respiratorii superioare, la disfuncții renale iar în doze ridicate chiar la convulsii [3]. Datorită toxicității sale crescute și a efectului negativ asupra mediului înconjurător și a sănătății umane detectarea pirocatechinei este foarte importantă. Metodele convenționale de detecție cum sunt chemiluminescența [4], cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC) [5], sau gaz cromatografia/ spectrometria de masă [6] sunt relativ scumpe, necesită timp îndelungat și sunt destul de complicate. Metodele electrochimice de detecție a pirocatechinei reduc timpul de analiză și sunt mai ieftine. Electrozii nemodificați au o sensibilitate scăzută la detecția pirocatechinei datorită colmatării acestora cu produși de oxidare, motiv pentru care este necesară modificarea lor cu diverse materiale (nanomateriale, polimeri conductori sau molecule biologice) [7-9]. Dintre aceste materiale, grafenele s-au dovedit a fi foarte eficiente la detecția compușilor fenolici [10]. Grafenele, materiale bidimensionale formate din atomi de carbon hibridizați  $sp^2$  asamblați într-o rețea cristalină hexagonală, sunt printre cele mai cercetate nanomateriale din ultimii ani. Datorită suprafeței specifice mari, a stabilității chimice precum și a proprietăților electrice și mecanice deosebite, grafenele se numără printre cele mai deosebite nanomateriale utilizate în domeniul electrochimiei [11]. Dintre numeroasele tehnici de preparare a grafenelor (clivajul micromecanic, creșterea epitaxială, depunerea chimică în faza de vapori, reducerea chimică/termică a oxidului de grafenă [12]), exfolierea electrochimică a grafitului s-a dovedit a fi o metodă ușoară, rapidă și ecologică. De asemenea, este realizabilă într-o singură etapă, se

folosesc reactivi ieftini, reacțiile au loc la temperatura camerei și la presiune atmosferică. Ca și electroliți s-au folosit preponderent lichidele ionice și soluțiile acide [13,14]; prepararea electrochimică a grafenelor în condiții blânde a fost raportată mai rar [15]. În prezent, o atenție sporită este acordată cercetării asupra funcționalizării grafenelor extinzându-se astfel potențialele aplicații ale acestor materiale [16].

Prin procedeul descris în prezenta invenție se obțin grafene funcționalizate prin exfolierea electrochimică a grafitului în prezența unei porfirine, într-o soluție de clorură de sodiu. Materialul astfel obținut este utilizat la modificarea unui electrod de cărbune vitros folosit apoi la detecția pirocatechinei din soluții apoase. În documentarea efectuată până la momentul depunerii cererii de brevet nu a fost identificat nici un alt brevet referitor la exfolierea electrochimică a barelor de grafit în soluție de clorură de sodiu în prezența unei porfirine, pentru obținerea unui material nanocompozit nou folosit la detecția pirocatechinei.

**d) Expunerea invenției în termeni care să permită înțelegerea problemei tehnice și a soluției așa cum este revendicată precum și avantajele invenției în raport cu stadiul actual al tehnicii**

Fiecare proces de preparare a nanocompozitelor pe bază de grafene are limitările sale, astfel încât este nevoie de o strategie ușoară și eficientă pentru producerea cu randamente mari a unor materiale de calitate. Factorii limitatori sunt reprezentați de randamentul relativ scăzut ale procedeelelor prin care se obțin grafenele cu un singur strat, precum și de incapacitatea metodelor de sinteză de a împiedica interacțiunile  $\pi-\pi$  dintre straturi, care duc la formarea grafitului.

Pentru a rezolva aceste probleme cercetătorii au recurs la metoda electrochimică ca mod de preparare a grafenelor [17-19]. În principiu, această metodă utilizează o soluție conductoare (electrolit), o sursă de curent (DC) și bare, tije, plăci sau sârme de grafit ca și electrozi. Avantajele metodei constau în: ușurința de operare și control pe parcursul întregului proces și randament de exfoliere relativ ridicat. Deși exfolierea electrochimică este o metodă ușoară de obținere a grafenelor, dezavantajul său major este reprezentat de utilizarea unor produse chimice concentrate și periculoase. În prezent, numeroase studii au fost axate pe exfolierea electrochimică a grafitului în diverși electroliți cum sunt lichidele ionice, soluțiile acide sau soluții de săruri anorganice [20-25], comparativ cu producția electrochimică de grafene funcționalizate cu polimeri, nanoparticule metalice sau diverse molecule organice (ex. derivați ai pirenului) [26-28]. Moleculele aromatice, precum porfirinele, s-au dovedit a fi asistenți eficienți în procesul de exfoliere a grafitului rezultând noi materiale hibride cu proprietăți interesante. Până în prezent, s-au preparat grafene prin exfolierea grafitului în prezența unei porfirine în N-metil-pirolidonă [29] sau direct, prin ultrasonare, folosind o tetraalchilporfirină în tetrahidrofuran [30].

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție se referă la procedeul de preparare a nanocompozitelor pe bază de grafene și porfirine printr-o metodă ecologică, simplă, ieftină și reproductibilă care duce la materiale superioare calitativ și de puritate ridicată. De asemenea, o

altă problemă tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este de îmbunătățire a performanțelor electrochimice ale unui electrod de cărbune vitros prin modificarea suprafeței acestuia cu noul material nanocompozit, facilitându-se astfel detecția pirocatechinei din soluții apoase. Procedul și metoda de aplicare a materialului descrise de prezenta invenție, se bazează pe utilizarea metodei electrochimice atât pentru obținerea materialelor nanocompozite cât și pentru detecția pirocatechinei. Avantajul principal constă în utilizarea ca și electrolit a soluției de clorură de sodiu, în acest mod înlăturându-se produsele chimice concentrate și periculoase. De asemenea, electrodul modificat conform invenției are calități superioare de detecție a pirocatechinei comparativ cu electrodul nemodificat, precum activitate electrocatalitică mai bună și limita de detecție mai scăzută.

**e) Expunerea detaliată a invenției pentru care se solicită protecția**

*Invenția se referă la procedeul electrochimic de preparare a unui nou material compozit pe bază de grafene și porfirine. Invenția se mai referă și la îmbunătățirea metodei de detecție electrochimică a pirocatechinei din soluții apoase prin utilizarea ca și senzor a unui electrod de cărbune vitros a cărui suprafață a fost modificată cu noul material compozit obținut prin exfolierea electrochimică a barelor de grafit.*

Conform prezentei invenții, procedeul electrochimic de preparare a noului material compozit pe bază de grafene în prezența porfirinei este simplu, necostisitor, reproductibil, iar materialele obținute sunt de calitate, cu puține grupări funcționale și au o conductivitate electrică bună. Exfolierea electrochimică a barelor de grafit de înaltă puritate (99,995%) s-a realizat prin conectarea acestora la o sursă de curent și amplasarea lor în vasul de reacție în care a fost adăugată soluția de electrolit, care constă din soluție apoasă 0,2 M de NaCl și 5,10,15,20-tetra(4-piridil) porfirina – TPYP ( $6 \times 10^{-6}$  M) dizolvată în prealabil, prin ultrasonare, în 3 mL de etanol. La aplicarea unei tensiuni (7-9 V) a început exfolierea electrochimică a barelor de grafit, suprafața acestora a devenit neuniformă în timp și materialul s-a răspândit în soluție. Ca și probă martor s-a efectuat exfolierea în aceleași condiții dar fără porfirină, observându-se că în absența porfirinei exfolierea nu are loc. După 7 ore, materialul grafitic exfoliat s-a spălat cu apă bidistilată, pentru a se îndepărta sarea, iar apoi a fost ultrasonat timp de 2 ore în aproximativ 200 mL de apă. În continuare, soluția ultrasonată s-a filtrat pe o hârtie de filtru cu retenție medie (bandă roșie) pentru a separa particulele mari de grafit de cele fine (care au trecut prin filtru). Uscarea prin liofilizare a reprezentat ultima etapă în obținerea materialului final. Grafenele obținute au fost caracterizate cu ajutorul microscopiei electronice de transmisie (TEM), a difracției de raze X pe pulbere (XRD), a spectroscopiei Raman, a spectroscopiei UV-Vis și a spectroscopiei fotoelectronice în domeniul razelor X (XPS) confirmându-se astfel morfologia acestora, compoziția structurală, natura cristalină și puritatea nanocompozitelor precum și depunerea unei mici cantități de porfirină pe suprafața grafenelor.

Conform invenției, este prezentat în continuare un exemplu de aplicare a noului material nanocompozit pe bază de grafene și porfirine pentru detecția pirocatechinei folosindu-se un electrod modificat. Metoda de detecție a pirocatechinei este rapidă, sensibilă și ușoară dar electrodul modificat nu este specific pentru pirocatechină.

Conform prezentei invenții, modificarea electrodului utilizat pentru determinarea pirocatechinei presupune următoarele etape:

- se dispersează materialul compozit într-un solvent cu grad de evaporare scăzut (ca de exemplu, dimetilformamida); concentrația finală este de 1 mg/mL;
- amestecul obținut se ultrasonează timp suficient pentru o bună dispersie;
- se modifică electrodul de cărbune vitros prin tehnica „drop-casting” apoi se lasă să se usuce la temperatura camerei timp de 24 h.

Măsurătorile de voltametrie ciclică și liniară s-au efectuat cu un aparat Autolab 302N Potentiostat/Galvanostat (EcoChemie, Netherlands) conectat la o celulă electrochimică, controlat prin intermediul softului *NOVA 1.11*. Electrozii de lucru au fost electrozi de cărbune vitros modificați cu noul material nanocompozit iar ca și contraelectrod s-a utilizat un electrod de Pt având o suprafață mai mare (aproximativ 2 cm<sup>2</sup>), referința fiind un electrod de Ag/AgCl.

În cazul electrodului modificat s-a observat accelerarea procesului de oxidare-reducere al pirocatechinei, comparativ cu electrodul nemodificat. Electrodul de cărbune vitros nemodificat are o sensibilitate mai scăzută față de pirocatechină și o limită de detecție ridicată în timp ce, în cazul electrodului modificat cu noul material nanocompozit, crește sensibilitatea electrodului iar limita de detecție scade.

**Noutatea** adusă de prezenta invenție constă în:

- posibilitatea obținerii de materiale nanocompozite pe bază de grafene și porfirine printr-un procedeu electrochimic simplu, eficient, cu cost redus de producție;
- îmbunătățirea performanțelor electrochimice ale unui electrod de cărbune vitros pentru detecția pirocatechinei.

### **Mulțumiri**

Acest brevet a fost finanțat de Autoritatea Națională Română pentru Cercetare Științifică, CNCS-UEFISCDI, Număr proiect PN-II-RU-TE-2014-4-0305.

### **Bibliografie**

- [1] Michałowicz J, Duda W. Phenols - Sources and toxicity. Polish J Environ Stud 2007; 16: 347–362.
- [2] Bermudez E, Stone K, Carter K M, Pryor W A. Environmental tobacco smoke is just as damaging to DNA as mainstream smoke. Environ Health Perspect 1994; 102: 870–874.
- [3] Olson K R. Poisoning and drug overdose; Fourth edition; 2004.
- [4] Zhao L, Lv B, Yuan H, Zhou Z, Xiao D. A sensitive chemiluminescence method for

- determination of hydroquinone and catechol. *Sensors* 2007; 7: 578–588.
- [5] Risner C H. *Journal of Liquid Chromatography* The quantification of hydroquinone, catechol, cresol in indoor air samples by High-Performance Liquid Chromatography 1993: 4117–4140.
- [6] Moldoveanu S C, Kiser M. Gas chromatography/mass spectrometry versus liquid chromatography/fluorescence detection in the analysis of phenols in mainstream cigarette smoke. *J Chromatogr A* 2007; 1141: 90–97.
- [7] Sołoducho J, Cabaj J. Phenolic compounds hybrid detectors. *J Biomater Nanobiotechnol* 2013; 4: 17–27.
- [8] Sakthinathan S, Chen S M. Graphene supported nanocomposite for electrochemical detection of pollutant materials: A short review. *Int J Electrochem Sci* 2015; 10: 6527–6536.
- [9] Gonzalez-Rivera J C, Preciado J E, Osma J F. Chapter 5 Phenolic compounds determination in water by enzymatic-based electrochemical biosensors In M. Stoytcheva and J F Osma (Eds.). *Biosensors: Recent Advances and Mathematical Challenges*. Barcelona: España, OmniaScience 2014: 111–127.
- [10] Chen K, Zhang Z L, Liang Y M, Liu W. A graphene-based electrochemical sensor for rapid determination of phenols in water. *Sensors (Switzerland)* 2013; 13: 6204–6216.
- [11] Yang W, Ratinac K R, Ringer S R, Thordarson P, Gooding J J, Braet F. Carbon nanomaterials in biosensors: Should you use nanotubes or graphene. *Angew Chemie - Int Ed* 2010; 49: 2114–2138.
- [12] Gong J R. *Graphene – Synthesis, characterization, properties and applications*. 2011.
- [13] Chen K, Xue D. Preparation of colloidal graphene in quantity by electrochemical exfoliation. *J Colloid Interface Sci* 2014; 436: 41–46.
- [14] Coroş M, Pogăcean F, Roşu M C, Socaci C, Borodi G, Mageruşan L, et al. Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods. *RSC Adv* 2016; 6: 2651–2661.
- [15] Parvez K, Wu Z S, Li R, Liu X, Graf R, Feng X, et al. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. *J Am Chem Soc* 2014; 136: 6083–6091.
- [16] Kemp K C, Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B, Chandra V, Kim N, et al. Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications *Chem. Rev* 2012; 112(11): 6156–6214.
- [17] Low C T J, Walsh F C, Chakrabarti M H, Hashim M A, Hussain M A. Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications. *Carbon* 2013; 54: 1–11.
- [18] Parvez K, Li R, Puniredd S R, Hernandez Y, Hinkel F, Wang S, et al. Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly-conductive electrodes for organic electronics. *ACS Nano* 2013; 7: 3598–3606.
- [19] Munuera J M, Paredes J I, Villar-Rodil S, Ayán-Varela M, Martínez-Alonso A, Tascon JMD. Electrolytic exfoliation of graphite in water with multifunctional electrolytes: en route towards high quality, oxide-free graphene flakes. *Nanoscale* 2016: 2982–2998.
- [21] Low C T J, Walsh F C, Chakrabarti M H, Hashim M A, Hussain M A. Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications. *Carbon* 2013; 54: 1–11.
- [22] Cooper A J, Wilson N R, Kinloch I A., Dryfe R A W. Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of

- tetraalkylammonium cations. *Carbon*, 2014; 66: 340–350.
- [23] Hofmann M, Chiang W Y, D Nguyễn T, Hsieh Y P. Controlling the properties of graphene produced by electrochemical exfoliation. *Nanotechnology* 2015; 26: 335607.
- [24] Liu J, Poh C K, Zhan D, Lai L, Lim S H, Wang L, et al. Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod. *Nano Energy* 2013; 2: 377–386.
- [25] Rao K S, Senthilnathan J, Liu Y F, Yoshimura M. Role of peroxide ions in formation of graphene nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite. *Sci Rep* 2014; 4: 4237.
- [26] Yu P, Lowe S E, Simon G P, Zhong Y L. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2015; 20: 329–338.
- [27] Khalil I, Julkapli N, Yehye W, Basirun W, Bhargava S. Graphene–gold nanoparticles hybrid—synthesis, functionalization, and application in a electrochemical and surface-enhanced raman scattering biosensor. *Materials*, 2016; 9: 406.
- [28] Bosch-Navarro C, Laker Z P L, Marsden A J, Wilson N R, Rourke J P. Non-covalent functionalization of graphene with a hydrophilic self-limiting monolayer for macro-molecule immobilization. *FlatChem* 2016; 1: 52–56.
- [29] Geng J, Kong B-S, Yang SB, Jung H-T. Preparation of graphene relying on porphyrin exfoliation of graphite. *Chem Commun (Camb)* 2010; 46: 5091–5093.
- [30] Malig J, Stephenson A W I, Wagner P, Wallace G G, Officer D L, Guldi D M. Direct exfoliation of graphite with a porphyrin – creating functionalizable nanographene hybrids. *Chem Commun* 2012; 48: 8745-8747.

### Revendicări

1. Procedeu electrochimic de preparare a unui nou material nanocompozit pe bază de grafene și porfirine **caracterizat prin aceea că**: (1) se utilizează bare de grafit de puritate ridicată atât ca anod cât și catod; (2) se folosește ca și electrolit o soluție apoasă de clorură de sodiu și o porfirină – dizolvată în prealabil, prin ultrasonare, în etanol; (3) se aplică o tensiune electrică timp suficient astfel încât să se inducă formarea nanocompozitului; (4) se spală materialul exfoliat cu apă bidistilată; (5) se ultrasonează în apă timp suficient pentru finalizarea exfolierii; (6) se filtrează pe o hârtie de filtru cu bandă roșie; (7) produsul rămas în soluția de filtrare se usucă prin liofilizare.
2. Noul material nanocompozit, preparat conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este de o calitate superioară, are puține grupări funcționale, o conductivitate electrică bună și o puritate ridicată.
3. Electrocul modificat cu noul material nanocompozit, obținut conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se obține un electrod cu proprietăți electrochimice îmbunătățite privind detecția pirocatechinei din soluții apoase.



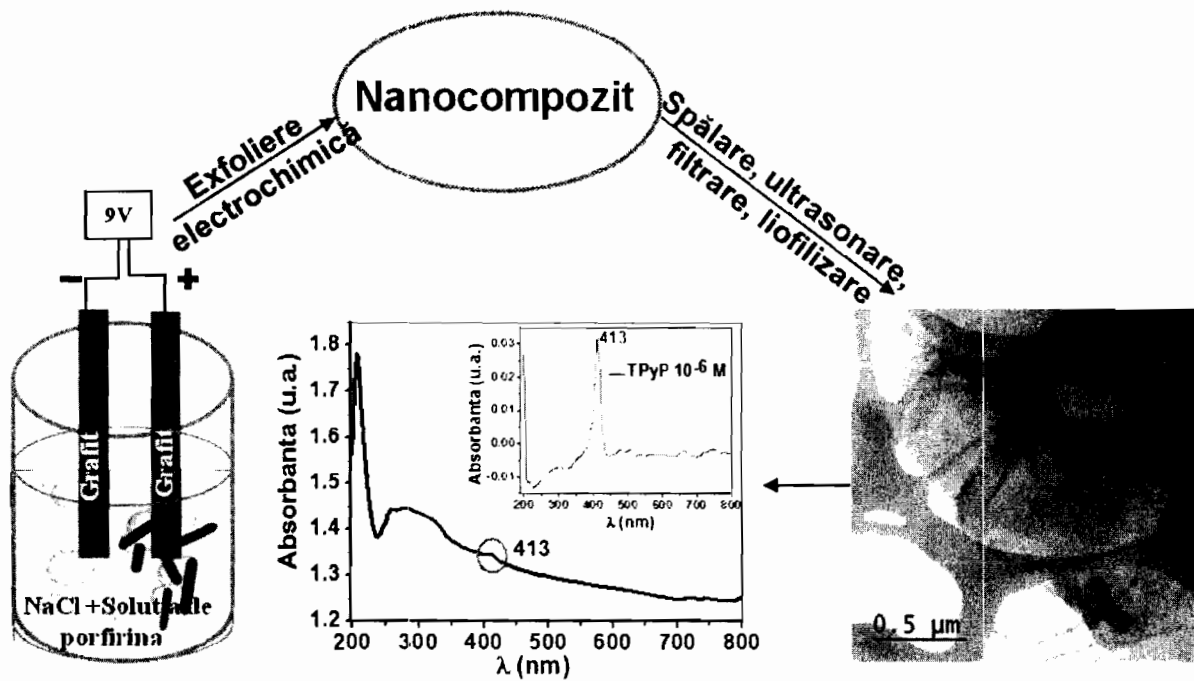


Figura 1. Schema experimentală pentru exfolierea electrochimică a barelor de grafit în prezență de porfirină