



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00662**

(22) Data de depozit: **21/09/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2020** BOPI nr. **9/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2018 BOPI nr. **3/2018**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,**
BD.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.36-46,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **ATHANASIOS TILIAKOS,**
STR. DRUMUL TABEREI NR. 122, BL. OD2,
SC. D, ET. 7, AP. 199, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• **BALAN ADRIANA ELENA,**
STR. FIZICIENILOR NR. 16, BL. N3, SC. 1,
ET. 2, AP. 17, MĂGURELE, IF, RO;
• **CUCU ANA,** *STR. VICTORIEI, BL. 2, SC.*
A, ET. 1, AP. 6, VICTORIA, BV, RO;
• **STAMATIN IOAN,** *STR.LACUL PLOPULUI*
NR.2, BL.P65, SC.1, ET.4, AP.13,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 8470400 (B2); US 2012258311 (A1);
US 2012129736 (A)

(54) **FILME 2D NANOSTRUCTURATE PE BAZĂ DE GRAFENE,
ȘI PROCEDU DE OBTINERE A ACESTORA**



RO 132432 B1

1 Invenția se referă la obținerea unui nou produs de tip filme 2D nanostructurate pe bază
de grafene și la procedeul de obținere a acestora. Produsul prezintă, proprietăți de hidrofo-
3 bicitate, conductivitate electrică, rezistență la temperatură înaltă, semnificativ îmbunătățite față
de produsele existente. Aceste proprietăți sunt superioare materialelor utilizate în prezent în
5 domeniul supercapacitorilor, senzorilor și cât și în emisia câmpurilor electromagnetice.

Este cunoscut din brevetul **US 8470400 (B2)** un procedeu de sinteză a filmelor de grafen
7 prin încălzirea unui metal sau un dielectric pe un substrat la o temperatură cuprinsă între
400...1400°C, apoi expus unui compus organic și răcit la temperatura camerei, obținându-se
9 filme de grafen cu proprietăți echivalente grafenului exfoliat din grafit natural.

De asemenea, este cunoscută din cererea de brevet **US 2012258311 (A1)** o metodă de
11 obținere de grafen monoatomic de bună calitate depus pe suport de dimensiuni mari pentru a
fi folosit la realizarea de electrozi transparenți pentru ecrane touch-screen și celule solare.

13 Din cererea de brevet **US 2012129736 (A)** este cunoscută sinteza oxidului de grafene
care include amestecarea unei surse de grafit cu un oxidant KMnO_4 în H_2SO_4 , iar H_3PO_4 ca
15 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.

17 Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția, constă în obținerea de
materiale nanostructurate sub formă de filme 2D pe bază de grafene cu aplicabilitate extinsă,
19 utilizând un procedeu pe bază de piroliză laser a poliimididei cu monitorizarea și variația
parametrilor.

21 Filmele de carbon pe bază de grafene reprezintă o rețea de canale cu grafene aliniate
vertical, care derivă din filmele de poliimidă Kapton, supuse pirolizei laser, prin variația valorii
23 corespunzătoare puterii laser și ratei de scanare precum și prin selectarea pașilor de operare
alții față de diametrul punctului laser, această metodă creând fie zone grafitizate superficiale
25 prin difuzie termică fie benzi subțiri consecutive, care primesc un nivel din ce în ce mai mare
de fluență laser.

27 Procedeul de obținere a filmelor de carbon pe bază de grafene prin metoda de piroliză
laser a poliimididei, conform invenției, se realizează prin monitorizarea exclusivă a doi parametri
29 și anume: puterea și rata de scanare a laserului, precum și prin modul standard de poziționare
al laserului, realizată în pași succesivi, uniformi.

31 Produsele cunoscute și procedeele de obținere a acestora prezintă o serie de
dezavantaje cum ar fi: produsele au o aplicabilitate limitată fiind utilizate doar pentru
33 supercapacitori iar procedeele un domeniu limitat de operare al laserului ceea ce conduce la
obținerea unui singur tip de produs. Un alt dezavantaj îl reprezintă metoda de piroliză laser
35 realizată prin conturare slabă fără șablonare prestabilită realizată în pași succesivi, uniformi.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele produselor prin aceea că se obțin
37 5 tipuri de produse prin extinderea domeniului de operare al procesului de piroliză laser și prin
monitorizarea și variația a trei parametri: puterea laserului, rata de scanare și intervalul pașilor
39 de operare.

41 Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea
că folosește o metodă de piroliză laser prin realizarea unei șablonări originale prin selectarea
pașilor de operare, alții față de diametrul punctului laser, acesta creând fie zone grafitizate
43 superficiale prin difuzie termică fie benzi subțiri consecutive, care primesc un nivel din ce în ce
mai mare de fluență laser. Șablonarea prin piroliză laser s-a realizat la puterea laser cuprinsă
45 între 4,8...6 W, cu o rată de scanare de 20...450 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, un interval al pașilor de 10...120 μm
cu fluențe de bază cuprinse între 0,27...4,80 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$ și cu fluențe maxime atinse de
47 0,59...9,60 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$.

RO 132432 B1

Avantajele produselor conform invenției constau în aceea că prezintă conductivitate electrică, rezistență la temperatură înaltă și hidrofobitate controlată și ridicată, comparativ cu produsele existente și structuri 2D morfice organizate din rețele hexagonale interconectate prin canale poliedrice de 1 μm cât și de rețele de dimensiuni mai mici. 1 3

Avantajele procedurii de obținere a filmelor 2D nanostructurate pe bază de grafene conform invenției constau în aceea că se obțin 5 tipuri de produse, printr-o metodă de piroliză laser a poliimidei, realizată prin monitorizarea și variația a trei parametri: puterea laserului, rata de scanare și intervalul pașilor de operare cât și prin pași de piroliză specifici cum ar fi piroliză intermitentă și piroliză cu pași superpozabili. 5 7 9

Rezultatele investigării fizico-chimice a filmelor 2D nanostructurate pe bază de grafene (grupuri morfice de filme 2D nanostructurate) realizate în urma elaborării procedurii de piroliză laser au condus la obținerea a cinci grupuri morfice de filme 2D nanostructurate distincte. Grupurile morfice cu un număr mare de muchi pe suprafața filmelor pot furniza materiale potrivite pentru aplicații în procesele de emisie de electroni în câmp electric, pe când cele super hidrofobe și super hidrophile pot fi utilizate în acoperiri personalizate și în obținerea de micro electrozi pentru senzori adaptați la aplicații specifice. 11 13 15

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției. 17

Poliimida a fost supusă procesului de piroliză laser, prin varierea celor trei parametri principali: putere laser, rată de scanare și intervalul pașilor de operare, fiind obținute cele cinci grupuri morfice cu caracteristici distincte: 19

- grup morfic (A) obținut prin piroliză laser la putere laser de 4,5...4,8 W, rată de scanare cuprinsă între 20...30 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ și un interval al pașilor de operare cuprins între 25...50 μm , prezintă o configurație luminoasă - neregulată fără structuri emergente; 21 23

- grup morfic (B) obținut prin piroliză laser la putere laser de 5,6...6,2 W, rată de scanare cuprinsă între 250...450 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ și un interval al pașilor de operare cuprinsă între 80...120 μm prezintă o configurație de modele coerente de benzi ordonate, romboidale dispuse echidistant; 25

- grup morfic (C) obținut prin piroliză laser la putere laser de 5...5,2 W, rată de scanare cuprinsă între 50...150 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ și un interval al pașilor de operare cuprinsă între 80...120 μm prezintă o configurație sub formă de rețele dendritice cuasi paralele orientate perpendicular pe planul filmului de poliimidă, interdecorate cu nanocarboni sticloși de planuri înălțate; 27 29

- grup morfic (D) obținut prin piroliză laser la putere laser de 5...5,2 W, rată de scanare cuprinsă între 60...170 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ și un interval al pașilor de operare cuprinsă între 100...120 μm prezintă o configurație filamentară de mărimi variabile orientate în planul filmului de poliimidă distribuția filamentelor fiind orientată aleatoriu; 31 33

- grup morfic (E) obținut prin piroliză laser la putere laser de 5...5,2 W, rată de scanare cuprinsă între 130...380 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ și un interval al pașilor de operare cuprinsă între 30...50 μm prezintă o configurație amorfă fără elemente structurale morfice bine definite. 35 37

Prin spectroscopie UV-Vis au fost puse în evidență benzi caracteristice la lungimea de undă la 232 nm specifice grupurilor morfice regulate, cu o deplasare hipsocromă UV-C spre lungimea de undă de 216 nm corelată cu scăderea valorii absorbantei și a gradului de ordonare a structurilor morfice. 39 41

Prin spectroscopie Raman s-au evidențiat semnale specifice pentru grupurile morfice de filme 2D nanostructurate pe baza de grafene: banda G localizată la 1580 cm^{-1} , banda 2D localizată la 2700 cm^{-1} și banda D localizată la 1350 cm^{-1} . 43

Raporturile dintre picurile spectrelor Raman extrapolate evidențiază efecte nonlineare o dată cu trecerea peste pragul puterii de 4,8 W și se intensifică la 5,6 W. Efectele nonlineare obținute la 5,6 W și intervale de pași scăzuți pot fi corelate cu producerea de nanotuburi de carbon prin piroliză repetată a filmelor de poliimidă. 45 47

RO 132432 B1

1 Conductivitatea electrică măsurată pe cele cinci grupuri morfice de filme 2D
nanostructurate pe bază de grafene, ajunge la valori cuprinse între $0,011...0,014 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pentru
3 Grupul morfic (A), $0,003...0,005 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pentru Grupul morfic (B), $0,008...0,010 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pentru
Grupul morfic (C), $0,003...0,006 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pentru Grupul morfic (D), $0,009...0,016 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pentru
5 Grupul morfic (E).

7 Analizele termogravimetrice ale produselor realizate au fost executate atât în aer cât și
în atmosferă de argon, pentru a investiga stabilitatea termică și procesele de oxidare apărute
la temperaturi înalte, simulând astfel condițiile apărute în timpul printării laser (fig. 1A, 1B).
9 Stabilitatea termică a filmelor 2D nanostructurate pe baza de grafene determinată prin analiza
termo-gravimetrică se situează în domeniul de valori de $900...1000^\circ\text{C}$.

11 Investigările de hidrofobicitate/hidrofilicitate au fost realizate prin măsurători ale tensiunii
superficiale, determinând unghiul de contact static θ corespunzătoare tehnicii Sessile (fig. 2A-
13 2E). Suprafețele grupului morfic A sunt hidrofobe, cu un unghi de contact cuprins între 89° și
 96° . Grupul morfic B, a prezentat cel mai mare unghi de contact, apropiindu-se de pragul
15 unghiului de contact static cuprins între $144^\circ...149^\circ$ și prezentând efectul lotus cu un unghi de
contact de 151° . Grupul morfic C, prezintă o structură intensă, cu un unghi de contact de 143° .
17 Grupul morfic D este superhidrofilic având un unghi de contact de 0° , datorita organizării într-o
rețea carbonică filamentară. La saturația filmului 2 D nanostructurat, unghiul maxim de contact
19 este de 21° . Grupul morfic E, prezintă o suprafață amorfă, este hidrofob, având un unghi de
contact de 144° .

21 Din investigările de microscopie SEM se observă că filmele 2D nanostructurate pe bază
de grafene sunt alcătuite din structuri de rețele hexagonale interconectate prin canale poliedrice
23 de $1 \mu\text{m}$ (fig. 3A și 3B), cât și de rețele de dimensiuni mai mici. Canalele sunt formate din
straturi grafenice crescute perpendicular pe suprafața substratului. Acest aspect este analizat
25 prin secțiuni transversală a filmelor 2D nanostructurate pe bază de grafene (fig. 3C). La nivele
de fluentă crescute canalele se restrâng și expadeaza straturile grafenice în stucturi
27 macroporoase (fig. 4A, 4B).

RO 132432 B1

Revendicări

1

1. Filme 2D nanostructurate pe bază de grafene, **caracterizate prin aceea că**, prezintă straturi cu suprafețe compuse din rețele hexagonale interconectate prin canale poliedrice de 1 μm cât și din rețele de dimensiuni mai mici, o conductivitate electrică de $0,003\text{...}0,016\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, stabilitate termică de $900\text{...}1000^\circ\text{C}$, hidrofobitate cu o valoare a unghiului de contact static cuprins între $21\text{...}151^\circ\text{C}$. 3
5
7

2. Filme 2D nanostructurate conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că**, prezintă un număr de 5 grupuri morfice de filme 2D nanostructurate pe bază de grafene cu straturile de suprafață compuse din rețele hexagonale interconectate prin canale poliedrice de 1 μm cât și de rețele de dimensiuni mai mici. 9
11

3. Procedeu de obținere a filmelor 2D nanostructurate pe bază de grafene, **caracterizat prin aceea că**, se aplică metoda de piroliză laser a poliimidei cu monitorizarea și variația a trei parametri: puterea laserului, rata de scanare și intervalul pașilor de operare, care conduce la obținerea a cinci tipuri de produse, piroliza fiind efectuată în pași intermitenți și superpozabili, creând fie zone grafitizate superficial prin difuzie termică, fie benzi subțiri consecutive care primesc un nivel din ce în ce mai mare de fluență laser, la o putere a laserului cuprinsă în intervalul $4,8\text{...}6\text{ W}$, cu o rată de scanare de $20\text{...}450\text{ mm/s}$, un interval al pașilor de $10\text{...}120\text{ }\mu\text{m}$, cu fluențe de bază cuprinse în intervalul $0,27\text{...}4,8\text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ și cu fluențe maxime atinse de $0,59\text{...}960\text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$. 13
15
17
19

(51) Int.Cl.

C01B 32/192 (2017.01),

B82Y 30/00 (2011.01)

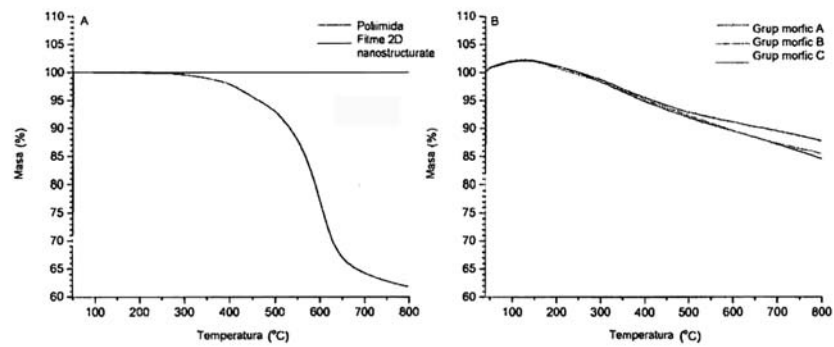


Fig. 1A, 1B

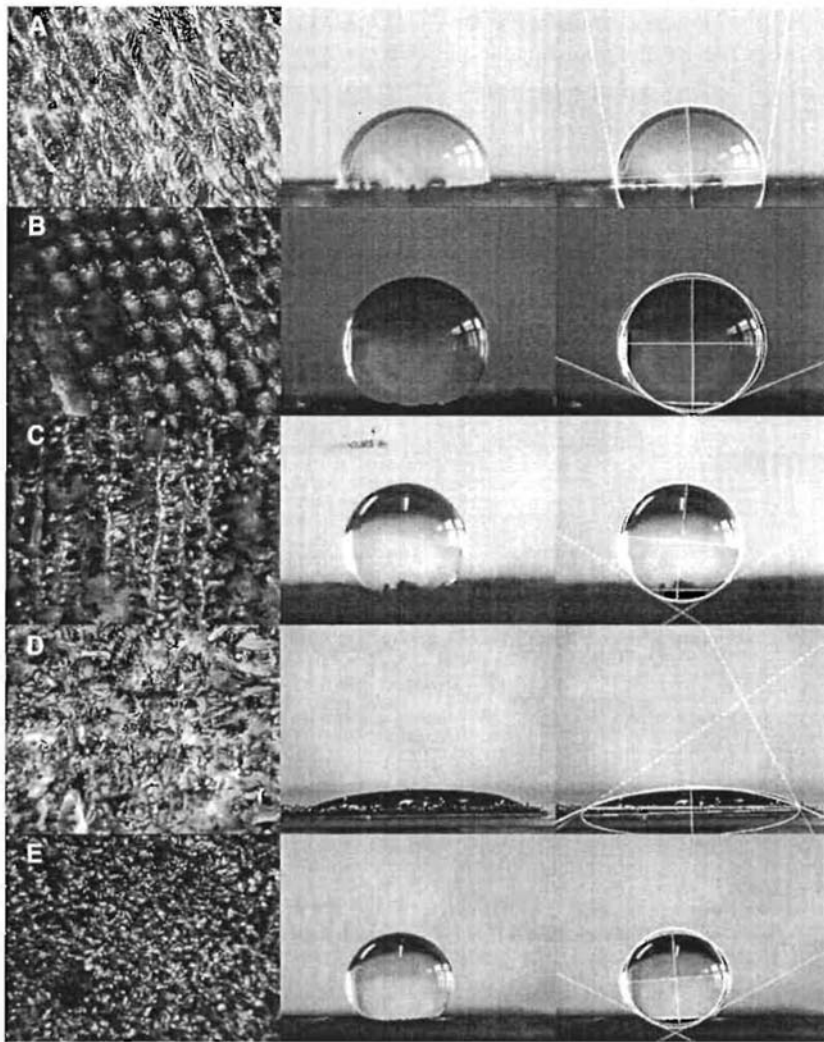


Fig. 2A - 2E

(51) Int.Cl.

C01B 32/192^(2017.01),

B82Y 30/00 (2011.01)

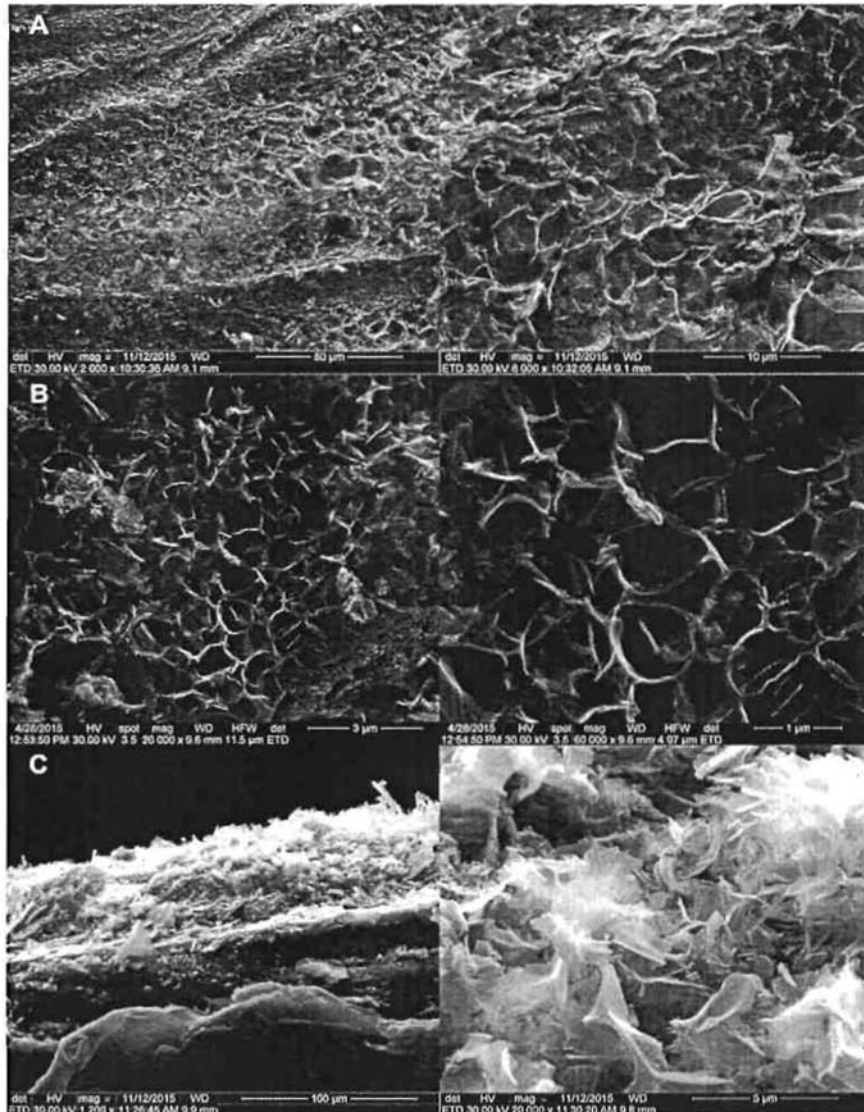


Fig. 3A, 3B, 3C

(51) Int.Cl.

C01B 32/192^(2017.01),

B82Y 30/00 (2011.01)

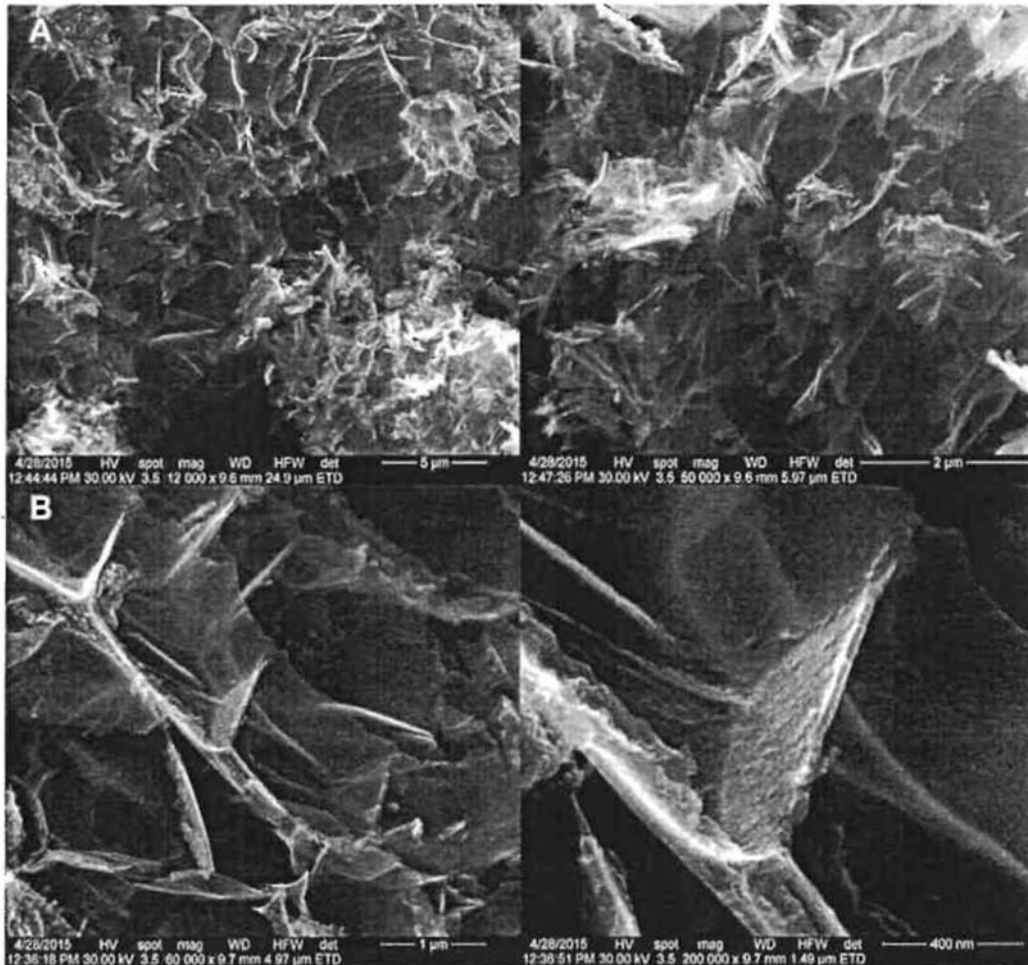


Fig. 4A, 4B



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 396/2020