



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00669**

(22) Data de depozit: **18/09/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2019 BOPI nr. **5/2019**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **PRUNĂ ALINA, STR.LABORATOR,
NR 134, BL. S22, AP.42, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI FOTOCATALIZATOR
SUB FORMĂ DE FILM UNIFORM DE TIP REȚEA
DE NANOFIRE PE BAZĂ DE OXID DE ZINC HIBRIDIZAT
CU OXID DE GRAFENĂ PRIN ELECTRODEPUNERE
ÎN PULS DUBLU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor fotocatalizatori sub formă de filme nanostructurate de oxid de zinc hibridizat cu oxid de grafenă, utilizați în aplicații pentru degradarea fotocatalitică a diversilor poluanți organici existenți în apele reziduale din industria textilă. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

a. depunerea unui film de oxid de grafenă cu raport atomic C/O = 0,7 pe un substrat acoperit cu oxid de indiu și staniu ITO prin drop-casting a 40...200 μ L de suspensie apoasă de oxid de grafenă 0,1 mg/mL,

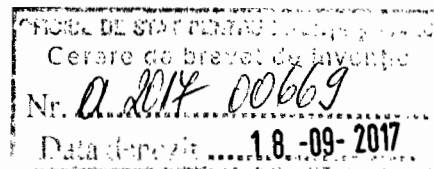
b. suportul cu oxidul de indiu și staniu ITO modificat cu oxidul de grafenă este utilizat drept electrod de lucru, într-un sistem de trei electrozi care mai cuprinde Pt drept contraelectrod și Ag/AgCl dreptelectrod de

referință, pentru electrodepunerea potențiostatică a ZnO sub formă de nanofire, prin aplicarea unui puls de nucleație de -1,3 V timp de 50...100 s și a unui puls de creștere de -0,95...-1,05 V timp de 10...20 min, dintr-o soluție apoasă de $Zn(NO_3)_2$ la o temperatură cuprinsă între 70...80°C, modularea proprietăților ZnO și, implicit, funcționalitatea filmelor de ZnO hibridizat cu oxid de grafenă pentru degradarea fotocatalitică a poluanților organici făcându-se prin ajustarea raportului atomic C/O al oxidului de grafenă și a condițiilor de electrodepunere, precum valoarea și durata potențialelor de puls pentru etapele de nucleație și creștere.

Revendicări: 2
Figuri: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENȚIE

Titlu: Procedeu de obținere a unui fotocatalizator sub formă de film uniform de tip rețea de nanofire pe bază de oxid de zinc hibridizat cu oxid de grafenă prin electrodepunere în puls dublu

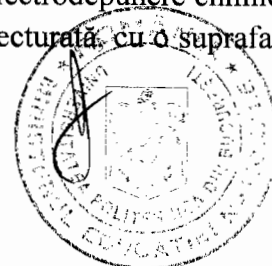
Prezenta invenție descrie un procedeu de obținere a fotocatalizatorilor de oxid de zinc sub formă de filme tip rețea de nanofire, uniformă, pentru aplicații în degradarea fotocatalitică a diverși poluanți organici din apele reziduale din industria textilă.

ZnO prezintă un interes considerabil față de alți fotocatalizatori precum TiO_2 datorită ușurinței în obținere, costului scăzut de obținere, domeniului larg de morfologii, transparenței ridicate, dar și pentru că absoarbe o porțiune mai largă a spectrului UV. Fotocatalizatorii de ZnO prezintă însă dezavantajul recombinații rapide ale purtătorilor de sarcină fotogenerați.

Este cunoscut faptul că proprietățile fotocatalitice depind de proprietățile de suprafață ale materialului semiconductor. Un raport suprafață-volum mai ridicat îmbunătățește adsorbția de molecule de poluant la suprafața catalizatorului, reducerea dimensiunilor fotocatalizatorului la nanoscală accelerează transportul de electroni, o densitate mai mare de fațete polare ale ZnO obținută prin stimularea creșterii în verticală îmbunătățește fotodegradarea poluantului iar defectele de suprafață pot servi nu numai ca sit de adsorbție pentru poluant dar și la blocarea purtătorilor de sarcină, ceea ce întârzie recombinația purtătorilor de sarcină fotogenerați.

Oxidul de grafenă este decorat cu grupări funcționale de oxigen care pot fi exploatate pentru nucleația oxizilor ca ZnO, fără a necesita alte sit-uri de nucleație. Efectele interfaciale obținute prin hibridizarea cu nanomateriale de carbon favorizează separarea purtătorilor de sarcină fotogenerați. Nanostructurile hibride ZnO-oxid de grafenă sunt utilizate ca fotocatalizator sub formă de pulbere, însă forma imobilizată la suprafața unui substrat este de preferat ca alternativă cost-eficientă.

Electrodepunerea chimică este o procedură de obținere extrem de versatilă și economică care permite un control ridicat asupra morfologiei, dimensiunilor și structurii materialului imobilizat prin intermediul condițiilor electrochimice, în condiții de presiune atmosferică și temperatură joasă. Documentul US2011048956 (A1) prezintă o metodă de sinteză a nanostructurilor de ZnO prin electrodepunere dintr-o soluție de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ce include un agent de dopare. Documentul KR20040107318 (A) prezintă o metodă de obținere a unui film uniform de ZnO prin electrodepunere dintr-o soluție de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ saturată în oxygen la aplicarea unui potențial în domeniul -0.45... -0.92 V și la o temperatură cuprinsă între 50...80 °C. Documentul CN 201971925 U prezintă o metodă de sinteză prin electrodepunere chimică a fotocatalizatorilor de ZnO sub formă de filme cu structură nanoarhitecturată, cu o suprafață



6

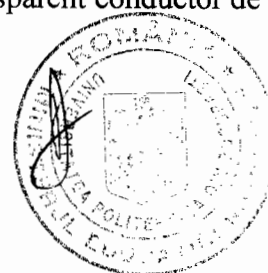
activă mai mare și mai multe defecte de suprafață, benefice pentru îmbunătățirea performanțelor fotocatalitice.

Recent, a fost demonstrată posibilitatea de obținere de filme nanostructurate de ZnO prin folosirea procedurii prin electrodepunere chimică la suprafața unui film de oxid de grafenă predepus pe un substrat conductor (A. Pruna, Q. Shao, M. Kamruzzaman, J.A. Zapien, A. Ruotolo, Optimized properties of ZnO nanorod arrays grown on graphene oxide seed layer by combined chemical and electrochemical approach, *Ceram. Int.* 42 (2016) 17192–17201). În timpul electrodepunerii ZnO are loc simultan reducerea oxidului de grafenă.

Electrodepunerea în potențial pulsat dublu este mai rapidă decât electrodepunerea la potențial constant, fiind bazată pe aplicarea unui puls scurt la o valoare ridicată a potențialului catodic care să permită inițierea nucleației și a unui puls lung la o valoare mai mică a potențialului catodic, care să permită creșterea nucleilor. O valoare ridicată a potențialului catodic de nucleație permite formarea uniformă cu o densitate de nucleii ridicată. Prin documentul CN101348931 (A) se cunoaște o metodă de electrodepunere a unor rețele de nanofire de ZnO la suprafața unui substrat conductor de oxid de indiu și staniu (ITO) prin aplicarea unui puls de potențial de creștere într-o baie electrolitică de ZnCl_2 și KCl.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor fotocatalizatori nanostructurați pe bază de nanofire de ZnO sub formă imobilizată cu structură omogenă care să se realizeze prin metoda electrodepunerii fără a necesita un strat nucleant. Prezenta invenție elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că se utilizează un film de oxid de grafenă cu raport atomic C/O 0.7 unde conținutul în grupări de oxigen servește drept sit de nucleație pentru ZnO. Filmul de oxid de grafenă se depune la suprafața substratului rigid sau flexibil, acoperit cu ITO, cu o suprafață de 0.72 cm^2 prin metoda drop-casting, picurând 40...200 μL dintr- suspensie de oxid de grafenă 0.1 mg/mL. Pentru obținerea de fotocatalizatori sub formă de film tip rețea uniformă de nanofire de ZnO, procedeul conform invenției prezintă o etapă de electrodepunere de nucleație prin aplicarea unui puls scurt de potențial catodic de nucleație și o etapă de electrodepunere de creștere a nanofirelor prin aplicarea unui puls lung de potențial catodic de creștere. Fotocatalizatorii produși sunt obținuți pe substrat rigid sau flexibil acoperit cu strat conductor transparent. Pentru depunerea de fotocatalizator se utilizează o soluție apoasă 10 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ menținută la o temperatură constantă de 70...80 °C introdusă într-un sistem electrolitic cu 3 electrozi (electrodul de lucru este suportul ITO acoperit cu filmul de oxid de grafenă, contra-electrodul este o placuță de Pt iar electrodul de referință este electrodul de Ag/AgCl). Electrodepunerea se realizează prin aplicarea a două pulsuri de potențial ce caracterizează etapa de nucleație și etapa de creștere a nanofirelor: pulsul de nucleație la -1.3 V timp de 50...100 s iar pulsul de creștere la -0.95...-1.05 V timp de 10...20 min.

Se obține produsul finit, respectiv, fotocatalizatorul sub formă de film tip rețea de nanofire de ZnO hibridizat cu oxid de grafenă, imobilizat la suprafața suportului transparent conductor de ITO. Filmele au fost uscate la temperatura camerei 24 h.



Procedeul conform invenției prezintă avantajul că permite obținerea unor fotocatalizatori sub formă de film tip rețea de nanofire de ZnO, cu structură uniformă, suprafață activă îmbunătățită. Utilizarea fotocatalizatorului de ZnO electrodepus la suprafața oxidului de grafenă, obținut conform invenției, asigură un grad ridicat de fotodegradare în domeniul UV a albastrului de metilen din apă.

Proprietățile specifice ale acestuia și implicit funcționalitatea se pot modifica prin alegerea condițiilor de lucru pentru fiecare pas al procedurii. Se pot modifica natura substratului (rigid sau flexibil), dimensiunile și densitatea de nanofire de ZnO.

Invenția este prezentată în continuare, în legătură și cu fig. 1...2, care reprezintă:

-fig. 1 – curba voltametrică de baleiaj liniar pentru electrodepunerea ZnO pe un substrat ITO în absența și prezența unui film de oxid de grafenă, conform invenției;

-fig. 2 - micrografia prin baleiaj de electroni a unui fotocatalizator film pe bază de nanofire de ZnO obținut prin electrodepunere în puls dublu la suprafața unui film de oxid de grafenă, conform invenției;

-fig. 3 - spectrul XRD pentru filmul tip rețea de nanofire de ZnO obținut prin electrodepunere în puls dublu la suprafața filmului de oxid de grafenă.

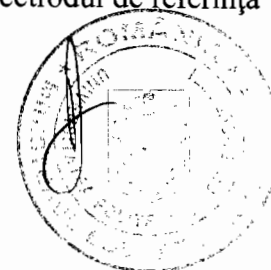
Se prezintă în continuare câteva exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Fotocatalizatorul conform invenției poate fi obținut sub formă de rețea de nanofire de ZnO folosind ca film de nucleație un film de oxid de grafenă depus prin drop-casting a 40 μL de suspensie 0.1 mg/mL la suprafața substratului acoperit cu ITO cu o suprafață de 0.72 cm^2 . Electrodepunerea nanofirelor de ZnO se realizează dintr-un electrolit apos 10 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ la o temperatură constantă de 70...80 $^\circ\text{C}$, aplicând mai întâi timp de 50...100 s un puls de potențial de nucleație de -1.3 V relativ la electrodul de referință Ag/AgCl și apoi timp de 10...20 min un puls de potențial de creștere de -0.95...-1.05 V relativ la electrodul de referință Ag/AgCl. S-a obținut un fotocatalizator sub formă de film tip rețea de nanofire de ZnO hibridizat cu oxid de grafenă.

Exemplul 2

Fotocatalizatorul conform invenției poate fi obținut sub formă de rețea de nanofire de ZnO folosind ca film de nucleație un film de oxid de grafenă depus prin drop-casting a 120 μL de suspensie 0.1 mg/mL la suprafața substratului acoperit cu ITO cu o suprafață de 0.72 cm^2 . Electrodepunerea nanofirelor de ZnO se realizează dintr-un electrolit apos 10 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ la o temperatură constantă de 70...80 $^\circ\text{C}$, aplicând mai întâi timp de 50...100 s un puls de potențial de nucleație de -1.3 V relativ la electrodul de referință Ag/AgCl și apoi timp de 10...20 min un puls de potențial de creștere de -0.95...-1.05 V relativ la electrodul de referință



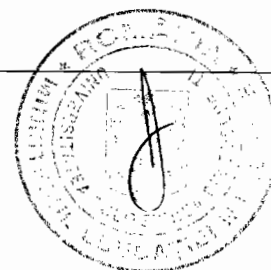
Ag/AgCl. S-a obținut un fotocatalizator sub formă de film tip rețea de nanofire de ZnO hibridizat cu oxid de grafenă.

Exemplul 3

Fotocatalizatorul conform invenției poate fi obținut sub formă de rețea de nanofire de ZnO folosind ca film de nucleație un film de oxid de grafenă depus prin drop-casting a 200 μL de suspensie 0.1 mg/mL la suprafața substratului acoperit cu ITO cu o suprafață de 0.72 cm^2 . Electrodepunerea nanofirelor de ZnO se realizează dintr-un electrolit apos 10 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ la o temperatură constantă de 70...80 $^\circ\text{C}$, aplicând mai întâi timp de 50...100 s un puls de potențial de nucleație de -1.3 V relativ la electrodul de referință Ag/AgCl și apoi timp de 10...20 min un puls de potențial de creștere de -0.95...-1.05 V relativ la electrodul de referință Ag/AgCl. S-a obținut un fotocatalizator sub formă de film tip rețea de nanofire de ZnO hibridizat cu oxid de grafenă.

În tabel sunt prezentate performanțele fotocatalitice ale fotocatalizatorilor obținuți conform exemplilor, comparativ cu probele de fotocatalizator de ZnO nehibridizate obținute în absența filmului de oxid de grafenă, prin aplicarea doar a pulsului de potențial de creștere precum și prin aplicarea ambelor pulsuri de potențial. Experimentele de fotodegradare au fost efectuate în recipient de cuarț și s-a evaluat scăderea maximumului de absorbție cu ajutorul unui spectrofotometru UV-VIS. S-a utilizat albastrul de metilen drept moleculă model pentru poluantul organic.

Proba	η fotodegradare albastru de metilen, (%)
ZnO, electrodepunere în puls de potențial de creștere	3.07
ZnO, electrodepunere în puls dublu	5.28
ZnO/GO (40 μL), electrodepunere în puls de potențial de creștere	10.54
ZnO/GO (120 μL), electrodepunere în puls de potențial de creștere	13.46
ZnO/GO (200 μL), electrodepunere în puls de potențial de creștere	20.36
ZnO/GO (40 μL), electrodepunere în puls dublu	12.8
ZnO/GO (120 μL), electrodepunere în puls dublu	18.46
ZnO/GO (200 μL), electrodepunere în puls dublu	31.58
Condiții experimentale: Volum analizat 10 ml Concentrație inițială albastru de metilen 1 μM . Suprafață suport cu fotocatalizator imobilizat 0.8 cm^2 Lampă: 4W $\lambda = 365 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ Durata iradiere 2h Distanță 10 cm	



Titlu: Procedeu de obținere a unui fotocatalizator sub formă de film uniform de tip rețea de nanofire pe bază de oxid de zinc hibridizat cu oxid de grafenă prin electrodepunere în puls dublu

Revendicări

1. Procedeu de obținere a fotocatalizatorilor de ZnO hibridizat cu oxid de grafenă, sub formă de filme, prin electrodepunere a ZnO la suprafața unui film de oxid de grafenă într-o celulă cu 3 electrozi cuprinzând un electrod de Pt drept contraelectrod și Ag/AgCl drept electrod de referință prin metoda potențiostatică din soluție apoasă de 10 mM $Zn(NO_3)_2$, **caracterizat prin aceea că** ZnO este electrodepus prin aplicarea unui puls dublu de potențial, unde se aplică mai întâi pulsul de nucleație la un potențial de -1.3 V timp de 50...100 s iar apoi pulsul de creștere la un potențial de -0.95...-1.05 V timp de 10...20 min, electrodepunerea realizându-se la o temperatură a electrolitului 10 mM $Zn(NO_3)_2$ de 70...80 °C, la suprafața unui film de oxid de grafenă, depus în prealabil pe ITO prin drop-casting a 40...200 μ L de suspensie apoasă de oxid de grafenă 0.1 mg/mL.
2. Fotocatalizator sub formă de film, pe bază de ZnO hibridizat cu oxid de grafenă, obținut conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este sub formă de film tip rețea de nanofire depus pe un suport acoperit cu strat conductor ITO, rigid sau flexibil.



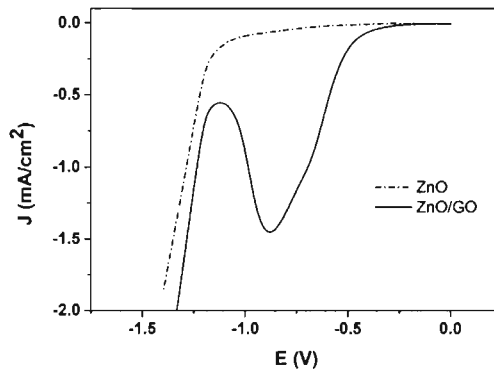


Figura 1.

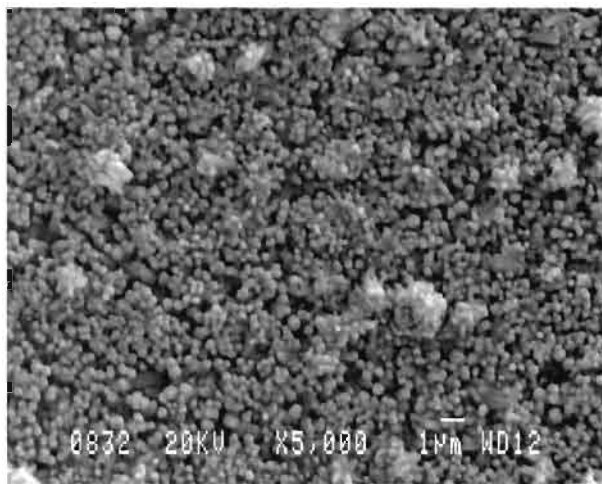


Figura 2

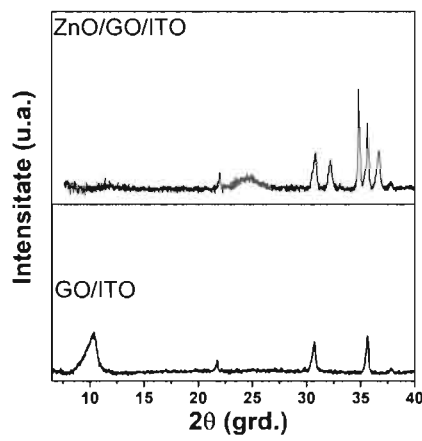


Fig.3

