



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/04/2020** BOPI nr. **4/2020**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**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",
CERAMICS INTERNATIONAL, VOL. 42,
PP. 17192-17201, 2016; US 2011048956;
CN 101348931 (A)**

(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**



RO 133334 B1

1 Invenția se referă la 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
3 diverși poluanți organici din apele reziduale din industria textilă.

Este cunoscut, din articolul ”**Optimized properties of ZnO nanorod arrays grown
5 on graphene oxide seed layer by combined chemical and electrochemical approach**”,
**A. Pruna, Q. Shao, M. Kamruzzaman, J. A. Zapien, A. Ruotolo, Ceramics International,
7 Vol. 42, 15 November 2016, Pages 17192-17201**, un procedeu de obținere de filme
nanostructurate de ZnO prin electrodepunere chimică la suprafața unui film de oxid de
9 grafenă predepus pe un substrat conductor.

De asemenea, este cunoscută din cererea de brevet **US 2011048956 (A)**, o metodă
11 de sinteză a nanostructurilor de ZnO prin electrodepunere dintr-o soluție de $Zn(NO_3)_2$ ce
include și agent de dopare.

Este cunoscută, din cererea brevet **CN 101348931 (A)**, o metodă de electrodepunere
13 a unor rețele de nanofire de ZnO la suprafața unui substrat conductor de oxid de indiu și
staniu prin aplicarea unui puls de potențial în creștere într-o baie electrolitică de $ZnCl_2$ și KCl.

A fost demonstrată posibilitatea de obținere de filme nanostructurate de ZnO prin
17 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,
19 A. Ruotolo, “Optimized properties of ZnO nanorod arrays grown on graphene oxide
seed layer by combined chemical and electrochemical approach”, Ceram. Int. 42,
21 (2016), 17192-17201**). În timpul electrodepunerii ZnO are loc simultan reducerea oxidului de
grafenă. ZnO prezintă un interes considerabil față de alți fotocatalizatori precum TiO_2 datorită
23 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
25 ZnO prezintă însă dezavantajul recombinației rapide ale purtătorilor de sarcină fotogenerați.

Electrodepunerea chimică este o procedură de obținere extrem de versatilă și
27 economică care permite un control ridicat asupra morfologiei, dimensiunilor și structurii
materialului imobilizat prin intermediul condițiilor electrochimice, în condiții de presiune
29 atmosferică și temperatură joasă.

De asemenea, este cunoscută, din **KR 20040107318 (A)**, o metodă de obținere a
31 unui film uniform de ZnO prin electrodepunere dintr-o soluție de $Zn(NO_3)_2$ saturată în oxigen
la aplicarea unui potențial în domeniul -0,45...-0,92 V și la o temperatură cuprinsă între
33 50...80°C.

Este cunoscut faptul că proprietățile fotocatalitice depind de proprietățile de suprafață
35 ale materialului semiconductor. Un raport suprafață-volum mai ridicat îmbunătățește
adsorbția de molecule de poluant la suprafața catalizatorului, reducerea dimensiunilor
37 fotocatalizatorului la nanoscală accelerează transportul de electroni, o densitate mai mare
de fațete polare ale ZnO obținută prin stimularea creșterii în verticală îmbunătățește
39 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
41 purtătorilor de sarcină fotogenerați.

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

Exemplul 1

49 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 μ L
51 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
53 $Zn(NO_3)_2$ la o temperatură constantă de 70...80°C, aplicând mai întâi, timp de 50...100 s, un

RO 133334 B1

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°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°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 exemplurilor, 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 maximului 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	
Lampă: 4W	
$\lambda = 365 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$	
Durată iradiere 2 h	
Distanță 10 cm	

RO 133334 B1

Revendicări

1

3

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 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, **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, 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 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ de 70...80°C, la suprafața unui film de oxid de grafenă, depus în prealabil pe ITO prin drop-casting a 40...200 μL de suspensie apoasă de oxid de grafenă 0,1 mg/mL.

11

13

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.

15

(51) Int.Cl.
B82B 3/00 (2006.01);
C25D 9/04 (2006.01);
C01G 9/02 (2006.01)

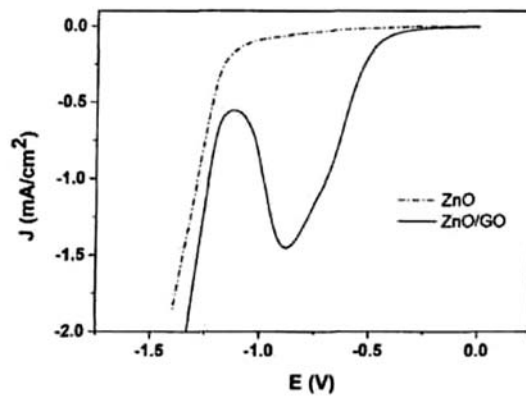


Fig. 1

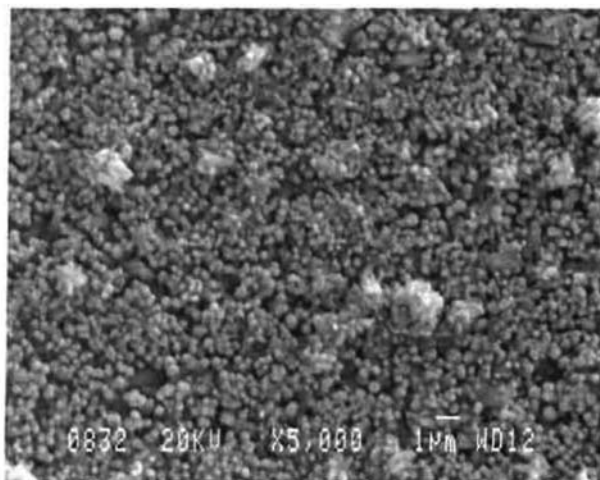


Fig. 2

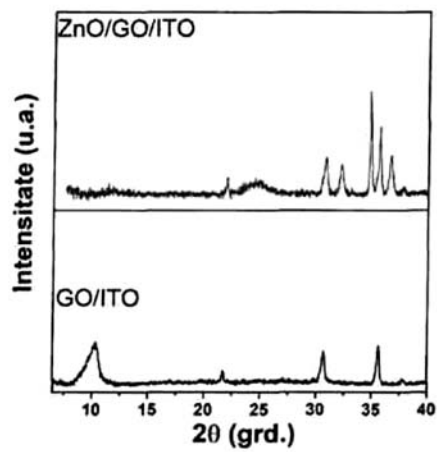


Fig. 3

