



(11) RO 133335 A2

(51) Int.Cl.

B82B 3/00 (2006.01),

C25D 9/04 (2006.01),

C01G 9/02 (2006.01)

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00670**

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

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

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA 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 OBȚINERE A UNUI FOTOCATALIZATOR FLEXIBIL SUB FORMĂ DE FILM NANOSTRUCTURAT PRIN ELECTRODEPUNERE ÎN PULS DUBLU

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui fotocatalizator flexibil sub formă de film nanostructurat, utilizat pentru aplicații în degradarea fotocatalitică a diverselor poluanți existenți în apele reziduale provenite din industria textilă. Procedeul conform inventiei se bazează pe depunerea electrochimică pe suport conductor transparent flexibil cu suprafață de 0,8 cm² în două etape:

a. pretratarea suportului prin drop-casting a 40 µL dintr-o suspensie apoasă 0,1 mg/mL de oxid de grafenă cu raport atomic carbon: oxigen 0,7, care conține nanotuburi de grafenă cu perete unic, având lungimea cuprinsă între 30...50 nm și diametrul între 2...5 nm, în raport masic 1: 1, și

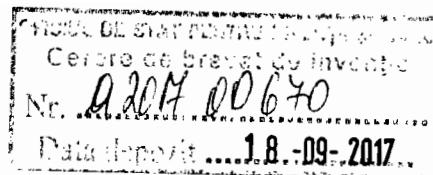
b. electrodepunerea potențiostatică în puls dublu de ZnO la suprafața suportului pretratat, folosind mai întâi un puls de nucleație de -1,3 V timp de 100 s la o temperatură de 70°C apoi un puls de creștere de -1,05 V timp de 600 s la 70°C, proprietățile specifice și, implicit, funcționalitatea fotocatalizatorului putând fi modificate prin alegerea condițiilor de lucru pentru fiecare etapă.

Revendicări: 3

Figuri: 2

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 inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





7

DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENȚIE

Titlu: Procedeu de obținere a unui fotocatalizator flexibil sub formă de film nanostructurat prin electrodepunere în puls dublu

Elaborat de: Alina Prună

Prezenta invenție descrie un procedeu de obținere a unor fotocatalizatori semiconductori flexibili sub formă de filme nanostructurate pentru aplicații în degradarea fotocatalitică a diversi poluanți organici din apele reziduale din industria textilă.

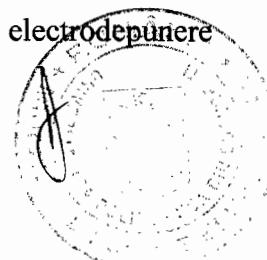
ZnO prezintă un interes considerabil față de alți fotocatalizatori precum TiO₂ datorită ușurinței în obținere, costului scăzut de obținere, domeniului larg de morfologii, transparenței ridicate, dar și pentru că absoarbe o porțiune mai largă a spectrului UV. Fotocatalizatorii de ZnO prezintă însă dezavantajul recombinării rapide ale purtătorilor de sarcină fotogenerați. În plus, fotocatalizatorii semiconductori se utilizează sub formă de pulbere, însă forma imobilizată la suprafața unui substrat este de preferat ca alternativă cost-eficientă.

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, iar defectele de suprafață pot servi nu numai ca sit de adsorpție pentru poluant dar și la blocarea purtătorilor de sarcină, ceea ce întârzie recombinarea purtătorilor de sarcină fotogenerați.

Separarea purtătorilor de sarcină fotogenerați în ZnO se poate îmbunătăți prin introducerea de defecte de suprafață în structura ZnO, mărirea suprafeței catalitice și îmbunătățirea transportului de electroni.

Electrodepunerea chimică este o procedură de obținere extrem de versatilă care permite un control ridicat asupra morfoloiei, dimensiunilor și structurii materialului imobilizat prin intermediul condițiilor electrochimice. Electrodepunerea potențiosmetică în puls dublu este avantajoasă din punct de vedere al duratei necesare pentru obținerea unui film față de o metodă clasice de electrodepunere și asigură o distribuție omogenă a nucleilor în timpul pulsului de nucleație. Documentul CN 201971925 U prezintă o metodă de sinteză electrochimica a fotocatalizatorilor de ZnO sub forma de filme cu structură nanoarhitecturată, cu o arie superficială mai mare și mai multe defecte de suprafață prin electrodepunere chimică.

Recent, a fost demonstrată posibilitatea de obținere de filme nanostructurate de ZnO la suprafața unei acoperiri de oxid de grafenă prin folosirea procedurii prin electrodepunere



chimică (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).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui photocatalizator nanostructurat pe baza de ZnO, sub formă de film la suprafața unui substrat flexibil, cu activitate photocatalitică îmbunătățită în domeniul UV, care combină proprietățile unui semiconductor cu cele ale nanomaterialelor de carbon precum oxidul de grafenă și nanoconurile de grafenă.

Prezenta invenție elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că se utilizează metoda electrochimică potențioscopică în puls dublu, depunerea de photocatalizator realizându-se la suprafața unui substrat de sticlă sau polietilenă acoperit cu film conductor de oxid de indiu și staniu (ITO), prin utilizarea unei faze preliminare de acoperire prin metoda drop-casting cu un film hibrid de oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă. După faza preliminară, are loc electrodepunerea potențioscopică în puls dublu a ZnO. Photocatalizatorul rezultat prin procedeul conform invenției este flexibil, nanostructurat, cu arhitectură complexă constând dintr-un strat hibrid de oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă acoperit ulterior cu un strat de ZnO nanostructurat. Condițiile specifice de obținere și anume natura filmului de pretratare a suportului și caracteristicile pulsurilor de potențial permit controlul proprietăților photocatalitice ale filmului nanoarhitecturat obținut.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că permite obținerea rapidă a unor photocatalizatori flexibili, cu activitate photocatalitică în domeniul UV îmbunătățită care să se poată utiliza în procesul de depoluare a apelor.

Prin prezenta invenție se obține un photocatalizator de ZnO sub formă de film nanostructurat, electrodepus pe un suport flexibil acoperit cu strat transparent conductor de ITO, prin depunerea în prealabil a unui film hibrid de oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă prin drop-casting și apoi prin aplicarea unui potențial pulsat, rezultând un film photocatalitic nanoarhitecturat. Utilizarea photocatalizatorului de ZnO sub formă de film nanoarhitecturat obținut conform inventiei, asigură un grad mare de fotodegradare a albastrului de metilen din apă.

Drept precursor pentru ZnO s-a utilizat $Zn(NO_3)_2$, soluție apoasă. Oxidul de grafenă prezintă raport atomic carbon:oxigen 0.7 iar nanoconurile de grafenă au perete unic, lungime 30-50 nm și diametru 2-5 nm.

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

-fig. 1 - curba cronoamperometrică de depunere a ZnO la suprafața filmului hibrid de oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă;

-fig. 2 - imaginea microscopică a unui film photocatalitic nanoarhitecturat.



Pentru obținerea filmelor photocatalitice de ZnO, conform invenției, s-a utilizat o suspensie apoasă de oxid de grafenă conținând nanoconuri de grafenă la acoperirea suportului ITO solid sau flexibil prin drop-casting, folosind 40 μL suspensie. Suportul tratat a fost lăsat să se usuce la temperatura camerei timp de 2 h apoi a fost folosit drept suport la depunerea electrochimică potențiositică în puls dublu a ZnO. Temperatura electrolitului a fost de 70 °C. Sistemul electrolitic conține 3 electrozi (electrodul de lucru este suportul transparent conductor de ITO pretratat cu o suprafață expusă de 0.5 cm^2 , contra-electrodul este o placuță de Pt iar electrodul de referință este electrodul de Ag/AgCl).

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

Exemplu. Pentru prepararea filmului nanostructurat de photocatalizator, conform invenției, s-a folosit electrodepunerea potențiositică în puls dublu (fig. 1). Se obține produsul finit, respectiv, filmul nanostructurat de ZnO la suprafața unei acoperiri hibride de oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă de la suprafața suportului flexibil transparent conductor de ITO (fig. 2). Pentru pretratarea suportului ITO cu filmul hibrid de oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă s-a utilizat o suspensie apoasă 0.1 mg/ml cu raport masic 1:1. Electrodepunerea ZnO la suprafața suportului ITO pretratat cu oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă s-a realizat prin aplicarea unui puls de nucleație de -1.3 V timp de 100 s și apoi a unui puls de creștere a nucleilor de -1.05 V timp de 600 s.

În tabel sunt prezentate performanțele photocatalitice ale photocatalizatorilor obținuți conform exemplului, comparativ cu proba de photocatalizator de ZnO obținut în absență pulsului de nucleație, de asemenea raportat la proba de photocatalizator de ZnO depusă la suprafața unui suport ITO pretratat fără nanoconuri de grafenă precum și la proba de ZnO depusă la suprafața suportului ITO netratat, în aceleși condiții. Experimentele de fotodegradare au fost efectuate în recipient de cuarț. S-a utilizat albastrul de metilen drept molecule model pentru poluantul organic.

Proba	η fotodegradare albastru de metilen (%)
ZnO depus la suprafața suportului netratat, prin aplicarea pulsului de creștere	4.96
ZnO depus la suprafața suportului netratat, prin aplicarea celor două pulsuri	5.41
ZnO depus la suprafața suportului tratat cu oxid de grafenă, prin aplicarea pulsului de creștere	10.18
ZnO depus la suprafața suportului tratat cu oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă, prin aplicarea pulsului de creștere	12.37

ZnO depus la suprafata suportului tratat cu oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă, prin aplicarea celor două pulsuri	20.78
---	-------

Condiții experimentale:

Volum analizat 3 ml

Concentrație inițială albastru de metilen 1 μM .

Suprafață suport cu fotocatalizator imobilizat 0.5 cm^2

Lampă: 4W, $0.6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$

Distanță 10 cm

$\lambda = 365 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$

Durata iradiere 2h

Din exemplul prezentat în cadrul invenției rezultă că prin utilizarea fotocatalizatorilor hibrizi ZnO-oxid de grafenă-nanoconuri de grafenă sub formă de film se realizează depoluarea photocatalitică a apelor contaminate cu compuși organici.

Titlu: Procedeu de obținere a unui fotocatalizator flexibil sub formă de film nanostructurat prin electrodepunere în puls dublu

Elaborat de: Alina Prună

Revendicări

1. Procedeu de obținere a fotocatalizatorilor flexibili, sub formă de filme nanostructurate, prin utilizarea unei faze preliminare de depunere a unui film hibrid de oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă care este utilizat ca substrat la electrodepunerea chimică potențiostatică în puls dublu a ZnO, **caracterizat prin aceea că** filmele produse prezintă o structură nanoarhitecturată formată dintr-un strat hibrid de oxid de grafenă și nanoconuri de grafenă și un alt strat nanostructurat de ZnO obținut prin depunere electrochimică în puls dublu.
2. Procedeu de obținere a fotocatalizatorilor flexibili, sub formă de filme nanostructurate, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** oxidul de grafenă are un raport atomic C/O de 0.7 iar nanoconurile de grafenă au perete unic, lungime 30-50 nm și diametru 2-5 nm, folosindu-se în raport masic oxid de grafenă:nanoconuri de grafenă 1:1
3. Procedeu de obținere a fotocatalizatorilor sub formă de filme nanostructurate, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** fotocatalizatorii produși sunt obținuți pe substrat flexibil.

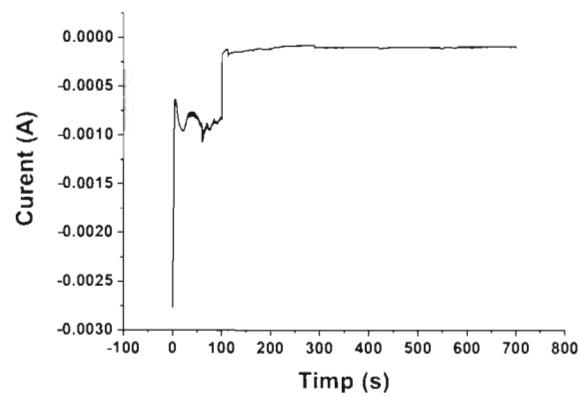


Figura 1.

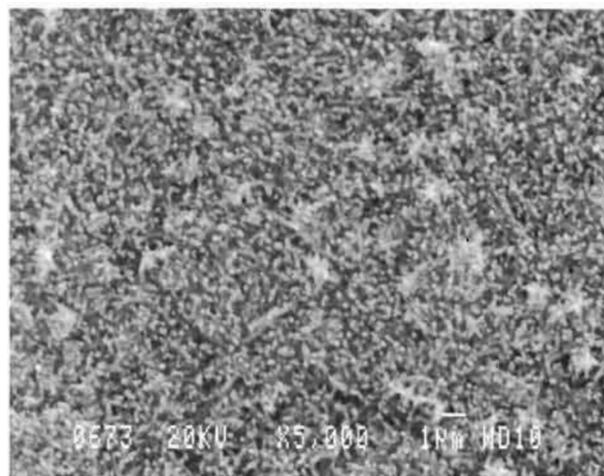


Figura 2