



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

- (21) Nr. cerere: **a 2018 00452**
- (22) Data de depozit: **21/06/2018**
- (45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2023** BOPI nr. **2/2023**

(41) Data publicării cererii:  
**30/12/2019** BOPI nr. **12/2019**

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ " GHEORGHE ASACHI " DIN IAȘI, STR.PROF. DR. DOC. DIMITRIE MANGERON, NR.67, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:  
• **STAN CORNELIU SERGIU, STR.ȚUȚORA NR.7C, BL.E3, SC.C, ET.3, AP.16, IAȘI, IS, RO;**  
• **HORLESCU PETRONELA, BD. DIMITRIE CANTEMIR NR. 9, BL. B3, SC. B, AP. 14, IAȘI, IS, RO;**  
• **AGOP MARICEL, STR.FLORILOR, NR.2, IAȘI, IS, RO;**

• **PEPTU CĂTĂLINA ANIȘOARA, SAT MOIMEȘTI, COMUNA POPRICANI, IS, RO;**  
• **BĂCĂIȚĂ ELENA SIMONA, STR.SMIRODAVA, BL. 1, SC.A,AP.3, ROMAN, NT, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CORNELIU SERGIU STAN Ș.A., "A NEW PHOTOLUMINESCENT SILICA AEROGEL BASED ON N-HYDROXYSUCCINIMIDE-Tb(III) COMPLEX", JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL. 69, PP. 207-213, 204; US 2014/0127490 A1**

(54) **AEROGEL POLIMERIC FOTOLUMINESCENT CU CONȚINUT DE NANOSTRUCTURI DE CARBON, UTILIZABIL ÎN SURSE DE LUMINĂ**

Examinator: ing. ANCA MARINA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

1           Invenția se referă la un aerogel polimeric fotoluminescent cu emisie în zona albastră  
a spectrului vizibil pe bază de poli(2-hidroxiethylmetacrilat) și nanostructuri de tip „Carbon  
3 Dots” și la un procedeu de preparare a acestuia. Aerogelul este preparat prin dispersia nano-  
structurilor de tip „Carbon Dots” obținute prin piroliza unui complex al N-hidroxisuccinimidei  
5 cu  $Y^{3+}$ , într-un amestec apă/2-hidroxiethylmetacrilat în prezență de 2-Hidroxi-1-[4-(2-  
hidroxiethoxy)fenil]-2-metil-1-propanonă utilizat ca fotoinițiator de polimerizare, urmată de o  
7 etapă de răcire a amestecului și polimerizare, gelul obținut fiind în continuare uscat prin liofi-  
lizare. Aerogelul obținut prezintă o emisie fotoluminescentă dependentă de lungimea de  
9 undă de excitare, un grad de porozitate ridicat fiind utilizabil ca mediu de conversie fonic  
în surse de lumină cu descărcare în gaze.

11           Se cunosc aerogeluri fotoluminescente preparate prin introducerea unor compuși  
fluorescenți (rodamina, fluoresceina) în matrici de silice [S. A. C. Glauser, H. W. H. Lee,  
13 *Luminescent Studies of Fluorescent Chromophore-Doped Silica Aerogels for Flat  
Panel Display Applications*, MRS Proceedings/Vol. 471/1997]. Alte abordări implică  
15 introducerea de nanocristale de ZnO pe parcursul reacției sol-gel în mediu de 2-propanol  
catalizată acid dintre pigmenți benzazolici și poli-etoxisiloxan [M. A. Aegerter, N. Leventis,  
17 M. Koebel, *Aerogels handbook*, Springer, New York, 2011] sau adiția de nanocristale  
core-shell CdSe-CdS în matrici de silice [L. Sorensen, G. F. Strouse, A. E. Stiegman,  
19 *Fabrication of Stable Low-Density Silica Aerogels Containing Luminescent ZnS  
Capped CdSe Quantum Dots*, Adv. Mater. 18, pp. 1965-1967, 2006], ambele metode fiind  
21 urmate de etape de schimb solvenți și uscare supercritică a gelului. De asemenea, au fost  
preparate aerogeluri fotoluminescente cu emisie în zona verde a spectrului vizibil având  
23 inclusă în matricea silicică complecși ai  $Tb^{3+}$  cu N-Hidroxisuccinimida [C. S. Stan, N.  
Marcotte, M. Popa, M. Secula, *Photoluminescent silica aerogel containing a new  
25 prepared N-Hydroxysuccinimide -Tb(III) complex*, Springer- J. of Sol-Gel Science and  
Technology, 69, pp. 207-213, 2014]. Au fost raportate geluri polimerice cu structura  
27 macroporoasă pe bază de 2-hidroxiethylmetacrilat reticulate cu MBAAM polimerizate radicalic  
utilizând N,N,N',N'-tetrametilen diamina ca inițiator de polimerizare [N. Bereli, M. Andac, G.  
29 Baydemir, R. Say, I.Y. Galaev, A. Denizli, *Protein recognition via ion-coordinated  
molecularly imprinted supermacroporous cryogels*, J. Chromatogr A., 1190, pp.18-26,  
31 2008] destinate recunoașterii selective și purificării proteinelor. Prin introducerea acidului  
politanic în matrici poroase de poli(2-hidroxiethylmetacrilat) reticulat cu poli(etilenglicol  
33 diacrilat) se obțin compozite destinate unor tratamente epidermice [N. Sahiner, S. Sagbas,  
M. Sahiner, C. Silan, P(TA) macro-, micro-, nanoparticle-embedded super porous  
35 p(HEMA) cryogels as wound dressing material, Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl., 70,  
pp. 317-326, 2016]. Compozite obținute prin introducerea unor oxizi de fier în matrici  
37 polimerice pe baza de poli(2-hidroxiethylmetacrilat) reticulat, procesate în criogeluri cu  
porozitate controlată [I.N. Savina, G.C. Ingavle, A.B. Cundy, S.V. Mikhailovsky, *A simple  
39 method for the production of large volume 3D macroporous hydrogels for advanced  
biotechnological, medical and environmental applications*, Nature Scientific Reports, 6,  
41 21154, 2016] prezintă potențial ridicat de aplicare în domeniul purificării apelor uzate.  
Nanostructuri de tip "Carbon Dots" cu proprietăți specifice de fotoluminescentă au fost  
43 preparate prin metode electrochimice [H. Ming, Z. Ma, Y. Liu, K. Pan, H. Yu, F. Wang, Z.  
Kang, *Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and  
45 their photocatalytic property*, Dalton Trans. , 41, pp. 9526-9531, 2012], termice [X. W.  
Tan, A. N. Binti Romainor, S. F. Chin, S. M. Ng, *Carbon dots production via pyrolysis  
47 of sago waste as potențial probe for metal ions sensing*, J. of Analytical and Applied

# RO 133780 B1

Pyrolysis, 105, pp. 157-165, 2014], oxidare acidică [K. Wang, Z. Gao, G. Gao, Y. Wo, Y. Wang, G. Shen, D. Cui, *Systematic safety evaluation on photoluminescent carbon dots*, Nanoscale Research Lett., 8, pp. 122-131, 2013], combustie [K. M. Tripathi, A. K. Sonker, S. K. Sonkar, S. Sarkar, *Pollutant soot of diesel engine exhaust transformed to carbon dots for multicoloured imaging of E. coli and sensing cholesterol*, RSC Advances, 4, pp. 30100-30107, 2014], ablație laser [V. Thongpool, P. Asanithi, P. Limsuwan, *Synthesis of carbon particles using laser ablation in ethanol*, Procedia Engineering, 32, pp. 1054-1060, 2012], descărcare în arc electric [X. Xu, R. Ray, Y. Gu, Harry J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W. A. Scrivens, *Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments*, J. Am Chem. Soc., 126, pp. 12736-12737, 2004] a unor precursori din cei mai diverși precum acidul L- glutamic [X. Wu, F. Tian, W. Wang, J. Chen, M. Wub, J. X. Zhao, *Fabrication of highly fluorescent graphene quantum dots using L-glutamic acid for in vitro/in vivo imaging and sensing*, J. Mater. Chem.1, pp. 4676-4684, 2013], glucoza [Z. Ma, H. Ming, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang, *One-step ultrasonic synthesis of fluorescent N-doped carbon dots from glucose and their visible-light sensitive photocatalytic ability*, New J. Chem. 36, pp. 861-864, 2012], cenușa din plante [M. Tan, L. Zhang, R. Tang, X. Song, Y. Li, H. Wu, Y. Wang, G. Lv, W. Liu, X. Ma, *Enhanced photoluminescence and characterization of multicolor carbon dots using plant soot as a carbon source*, Talanta, 115, pp. 950-956, 2013] etc.

Principalele dezavantaje ale aerogelurilor fotoluminescente utilizabile ca medii de conversie fonică raportate până în prezent sunt:

- metode de preparare laborioase care implică etape cu consumuri de materiale și energetice ridicate (schimb solvenți, uscare în regim supercritic) care limitează scalarea la nivel de producție industrial;
- fragilitate ridicată, dificultăți majore la obținerea unor aerogeluri cu geometrie specifică (exemplu: tubulare) și/sau caracteristici dimensionale adaptate la aplicație;
- nu utilizează nanostructuri fotoemise de tip „Carbon Dots”;
- nu prezintă o emisie fotoluminescentă intensă situată în zona albastră a spectrului vizibil.

Cele mai asemănătoare aerogeluri fotoluminescente utilizabile ca medii de conversie fotonice în surse de lumină sunt cele realizate prin introducerea de fluorofori organici (fluoresceină) sau nanocristale fotoemise ale unor compuși anorganici (ZnO, CdSe-CdS) în matrici de silice obținute prin reacții de tip sol-gel, urmate de schimbul de solvenți și uscarea în regim supercritic [S. A. C. Glauser, H. W. H. Lee, *Luminescent Studies of Fluorescent Chromophore-Doped Silica Aerogels for Fiat Panel Display Applications*, MRS Proceedings/Vol. 471/1997; M. A. Aegerter, N. Leventis, M. Koebel, *Aerogels handbook*, Springer, New York, 2011; L. Sorensen, G. F. Strouse, A. E. Stiegman, *Fabrication of Stable Low-Density Silica Aerogels Containing Luminescent ZnS Capped CdSe Quantum Dots*, Adv. Mater. 18, pp. 1965-1967, 2006; C. S. Stan, N. Marcotte, M. Popa, M. Secula, *Photoluminescent silica aerogel containing a new prepared N-Hydroxysuccinimide -Tb(III) complex*, Springer- J. of Sol-Gel Science and Technology, 69, pp. 207-213, 2014].

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția este obținerea unui aerogel fotoluminescent pe bază de poli(2-hidroxietilmetacrilat) cu porozitate și caracteristici dimensionale/geometrice controlabile având atașate la structura polimerică nanostructuri de tip „Carbon Dots” dopate cu  $Y^{3+}$  obținute prin procesarea pirolitică a unui complex de  $Y^{3+}$  cu N-hidroxisuccinimida.

# RO 133780 B1

1 Aerogelul polimeric fotoluminescent conform invenției, este constituit dintr-o matrice  
polimerică de poli(2-hidroxiethylmetacrilat) și nanostructuri de tip Carbon Dots dopate cu Y(III),  
3 aerogelul prezentând o emisie luminescentă în zona albastră a spectrului vizibil și o  
densitate controlabilă în intervalul 0,005-0,1 g/cm<sup>3</sup>.

5 Procedeu de preparare al aerogelului polimeric fotoluminescent conform invenției,  
constă din introducerea în dispersia apoasă de nanostructuri de tip Carbon Dots dopate cu  
7 Y(III), preparate prin procesarea pirolitică a unui complex [Y(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], a  
2-hidroxiethylmetacrilatului și 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxiethoxy)fenil]-2-metil-1-propanonei, urmată  
9 de foto polimerizarea UV la temperatura de -14°C cu obținerea unui hidrogel intermediar  
care este uscat prin liofilizare, rezultând un aerogel polimeric fotoluminescent cu caracte-  
11 ristici geometrice adaptate utilizării în surse de lumină.

Principalele avantaje ale invenției propuse sunt:

13 - obținerea facilă a unor aerogeluri cu emisie fotoluminescentă intensă situată în zona  
albastră a spectrului vizibil;

15 - emisie fotoluminescentă dependentă de lungimea de undă a radiației excitante, fapt  
care permite utilizarea unei game extinse de surse de excitare;

17 - randament cuantic ridicat al proceselor radiative care permit obținerea unor medii  
de conversie fonică utilizabile în surse de lumină eficiente energetic;

19 - procedeu de polimerizarea fotochimic care permite un control precis al caracte-  
risticilor morfologice ale aerogelului (porozitate, dimensiuni, geometrie);

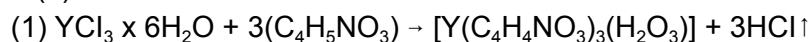
21 - lipsa toxicității materialelor utilizate la preparare și impact redus asupra mediului a  
eventualelor deșeuri rezultate la producerea aerogelurilor;

23 - stabilitate fizico-chimică ridicată a aerogelului fotoluminescent;

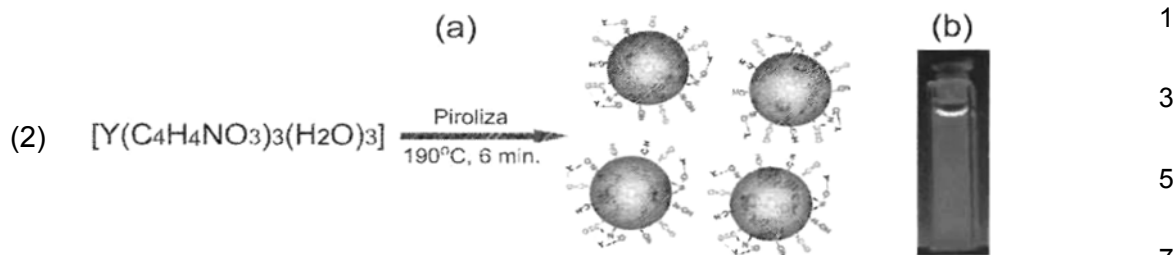
- scalabilitate la procedee industriale de fabricație.

25 Soluția problemei tehnice constă în obținerea în prealabil a nanostructurilor de tip  
„Carbon Dots” dopate cu Y<sup>3+</sup> urmată de dispersia acestora în mediu apos, adăugarea de 2-  
27 hidroxiethylmetacrilat și inițiator de fotopolimerizare, fotopolimerizarea amestecului la  
temperaturi coborâte în recipiente (matrițe) care permit obținerea geometriei/caracteristicilor  
29 dimensionale dorite, urmată de uscarea la vid prin liofilizare.

Conform invenției, obținerea aerogelului fotoluminescent implică într-o primă etapă  
31 prepararea complexului Y<sup>3+</sup> - N-Hidroxisuccinimidă. Reacția de complexare dintre YCl<sub>3</sub> și N-  
Hidroxisuccinimidă decurge în mediu apos sub agitare, la temperatura de 70-80°C, timp de  
33 2-3 h într-un balon de sticlă dotat cu refrigerent de reflux. Procesul de complexare decurge  
conform reacției (1):



35 Soluția de complex obținută se răcește la temperatura ambientală după care este  
37 înghețată la -30...-40°C și apoi supusă unei operații de liofilizare pentru obținerea complexu-  
lui în stare uscată. Prepararea nanostructurilor de tip „Carbon Dots” dopate cu Y<sup>3+</sup> decurge  
39 printr-un procedeu pirolitic în condiții controlate de temperatură și durată a procesului de  
expunere termică a precursorului [Y(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]. Astfel, precursorul în stare solidă este  
41 încălzit gradual până la temperatură de 190-195°C în mediu inert (azot), inițiindu-se procesul  
de descompunere termică al acestuia. Temperatura se păstrează constantă la această  
43 valoare, expunerea termică a precursorului fiind strict limitată la o perioadă de 6 min.  
Descompunerea termică parțială conduce la formarea miezului grafitic decorat pe suprafață  
45 cu grupe funcționale terminale la care este complexat ionul Y<sup>3+</sup>. Masa de reacție este răcită  
brusc prin adăugarea de apă la temperatura de circa 10-15°C, obținându-se astfel „Carbon  
47 Dots” cu o structură tipică și proprietăți de emisie fotoluminescentă (2)a,b.



Dispersia de „Carbon Dots” în apă astfel obținută este centrifugată la 5000 RPM timp de circa 10 min pentru realizarea selecției dimensionale, obținându-se o soluție cu aspect limpede și culoare galben-maroriie. În această soluție se adaugă sub agitare și la temperatura ambientală 2-hidroxietilmetacrilat și inițiatorul de fotopolimerizare. Amestecul omogenizat se toarnă în recipientul/matriță de polimerizare având caracteristicile dimensionale/geometrice specifice aplicației vizate. Fotopolimerizarea decurge la temperaturi de  $-14^\circ C$  în prezența UV. Procesul de polimerizare durează cea. 10-20 h în funcție de configurația experimentală aleasă și de caracteristicile dimensionale ale aerogelului preparat. După extragerea din matrița de polimerizare, gelul polimeric rezultat este liofilizat, obținându-se astfel un aerogel cu porozitate ridicată și emisie fotoluminescentă intensă. Gradul de porozitate, dimensiunile și forma porilor pentru un aerogel cu geometrie și volum specifice se reglează din raportul dintre volumele de 2-hidroxietilmetacrilat și soluția apoasă de „Carbon Dots”.

În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției, care are legătură și cu fig. 1, care reprezintă aerogelul polimeric fotoluminescent cu conținut de nanostructuri tip Carbon Dots având o geometrie tubulară favorabilă utilizării în surse de iluminare cu descărcare în gaze.

### Exemplu

Într-o procedură experimentală tipică, etapa inițială implică prepararea complexului  $[Y(C_4H_4NO_3)_3(H_2O)_3]$  la un raport de combinare metal/ligand de 1:3 prin dizolvarea a 0,3 g  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  respectiv a 0,35 g N-Hidroxisuccinimidă în 25 mL apă distilată. Reacția de complexare decurge sub agitare magnetică la o temperatura de  $70-80^\circ C$ , timp de 2-3 h într-un balon de sticlă dotat cu refrigerent cu reflux. Soluția apoasă de complex astfel obținută este răcită mai întâi la temperatură ambientală după care este înghețată la  $-30...-40^\circ C$  și liofilizată obținându-se complexul în stare uscată. În cea de a doua etapă are loc prepararea nanostructurilor de tip „Carbon Dots” care presupune decompunerea termică controlată a complexului  $[Y(C_4H_4NO_3)_3(H_2O)_3]$ . Astfel, 0,3 g complex este adus treptat la temperatura de  $190-195^\circ C$  într-un balon de sticlă cu 3 găuri dotat cu termometru și racord la o sursă de azot. Procesul pirolitic de descompunere termică controlată are loc prin menținerea temperaturii de  $190-195^\circ C$  timp de 6 min când survin procese de formare a miezului grafitic, eliminarea unor compuși volatili și formarea structurii specifice nanostructurilor tip „Carbon Dots”. După expunerea termică a precursorului în condițiile amintite anterior ( $190-195^\circ C$ , 6 min) masa de reacție se răcește brusc prin adăugarea unei cantități de circa 40 mL apă distilată la temperatura de  $10-15^\circ C$ . Suspensia de „Carbon Dots” astfel obținută este centrifugată timp de circa 10 min la 5000 rot/min, fiind colectat supernatantul cu aspect galben-maroniu. În continuare se dizolvă sub agitare 1,2 g de 2-hidroxietilmetacrilat și 0,01 g inițiator de fotopolimerizare în 30 mL de suspensie apoasă conținând „Carbon Dots” rezultată după operația de centrifugare. În continuare, soluția obținută se aduce în recipientul/matriță de polimerizare (în cazul exemplificat un recipient cilindric dotat cu miez care permite obținerea unei geometrii tubulare a aerogelului fotoluminescent). Matrița conținând soluția descrisă anterior este răcită gradual până la temperatura de  $-14^\circ C$  concomitent cu expunerea

## RO 133780 B1

1 acesteia la radiație UV pentru inițierea procesului de fotopolimerizare. Aceste condiții de  
lucru se mențin pe o perioadă de circa 20 h până la obținerea gelului polimeric. Matrița  
3 conținând gelul polimeric este transferată rapid în instalația de uscare la vid (liofilizare). După  
finalizarea operației de uscare la vid se obține aerogelul fotoluminescent cu geometria  
5 prezentată în fig. 1. Configurația tubulară a aerogelului astfel preparat permite utilizarea  
acestuia ca mediu de conversie fonic într-un sistem de iluminare cu descărcare în gaze  
7 (exemplu: amestec neon-argon), fotonii excitanți UV produși prin descărcarea electrică dintre  
doi electrozi atașați declanșând procesele radiative specifice nanostructurilor de tip „Carbon  
9 Dots” conținute de matricea polimerică a aerogelului. Se obține astfel o emisie luminoasă  
intensă într-un domeniu spectral situat în zona albastră a spectrului vizibil.

# RO 133780 B1

## Revendicări

- |   |                    |
|---|--------------------|
|   | 1                  |
| 1. Aerogel polimeric fotoluminescent, <b>caracterizat prin aceea că</b> , este constituit dintr-o matrice polimerică de poli(2-hidroxietilmetacrilat) și nanostructuri de tip Carbon Dots dopate cu Y(III), aerogelul prezentând o emisie luminescentă în zona albastră a spectrului vizibil și o densitate controlabilă în intervalul 0,005-0,1 g/cm <sup>3</sup> .  | 3<br>5             |
| 2. Procedeu de preparare al aerogelului polimeric fotoluminescent definit în revendicarea 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> , se introduce în dispersia apoasă de nanostructuri de tip Carbon Dots dopate cu Y(III), preparate prin procesarea pirolitică a unui complex [Y(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), a 2-hidroxietilmetacrilatului și 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanonei, urmată de foto polimerizarea UV la temperatura de -14°C cu obținerea unui hidrogel intermediar care este uscat prin liofilizare, rezultând un aerogel polimeric fotoluminescent cu caracteristici geometrice adaptate utilizării în surse de lumină. | 7<br>9<br>11<br>13 |

