



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00595

(22) Data de depozit: 22/08/2018

(41) Data publicării cererii:
28/02/2020 BOPI nr. 2/2020

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• URSU DANIEL HORĂȚIU,
STR. LEV TOLSTOI NR. 13, AP. 19,
TIMIȘOARA, TM, RO;
• MICLAU MARINELA NICOLETA,
ALEEA STUDENȚILOR NR.25, BL.G,
AP.309, TIMIȘOARA, TM, RO;
• BĂNICĂ RADU, STR.HOREA NR.180,
DEVA, HD, RO

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A MATERIALELOR COMPOZITE
PE BAZĂ DE GRAFENĂ REDUSĂ CuGaO_2 CU APLICAȚII
FOTOELECTROCHIMICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale compozite pe bază de derivați reduși de oxid de grafenă rGO/ CuGaO_2 cu aplicații în celule solare sensibilizate cu colorant și realizarea senzorilor. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza într-o singură etapă prin introducerea oxidului de grafenă într-o autoclavă de teflon împreună cu precursori de Cu

și Ga, utilizând metoda hidrotermală la temperatura de 250°C, timp de reacție 6 h, rezultând materiale semiconductoare cu morfologie plachete hexagonale, având grad ridicat de puritate al fazei cristaline.

Revendicări: 4
Figuri: 4



PROCEDEU DE SINTEZĂ A MATERIALELOR COMPOZITE PE BAZĂ DE GRAFENĂ REDUSĂ/CuGaO₂ CU APLICATII FOTOELECTROCHIMICE

D. Ursu, R. Bănica, M. Miclău

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRC	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 218 00595
Data depozit	22-08-2018

Invenția se referă la o metodă ieftină și rapidă de obținere a unor materiale compozite pe bază de grafenă redusă/CuGaO₂ (rGO/CuGaO₂) cu aplicații în celule solare sensibilizate cu colorant și senzorică.

Materialele compozite care utilizează oxidul de grafenă redus (rGO) depus pe suprafața unor semiconductori, au fost explorate în ultimii ani, evidențiind efectele pozitive datorate prezenței rGO, cum ar fi conductivitatea electrică și termică mărită precum și o conductivitate electrică mai mare a materialului hibrid [1].

CuGaO₂ este un material cu structură delafossitică având o conductivitate de tip-p datorită vacanțelor de Cu⁺ [1]. Datorită proprietăților sale unice datorate în special conductivității sale electrice ridicate materialul CuGaO₂ este studiat ca o alternativă la NiO pentru obținerea fotocatozilor utilizați în celule solare sensibilizate cu colorant (DSSCs).

Utilizarea grafenei în construcția DSSCs conduce la creșterea eficienței acestora deoarece grafena este un material bidimensional având o excelentă conductivitate electrică (200.000 cm² V⁻¹ s⁻¹) [2]. Această conductivitate electrică ridicată se datorează valorii reduse a benzii interzise care permite transferul rapid de electroni [3]. Derivații reduși de oxid de grafenă (rGO) sunt capabili să se ancoreze pe suprafața semiconductorului (CuGaO₂), prin intermediul forțelor intermoleculare. Pe lângă acesta rGO are rolul de strat de pasivare în DSSCs prin reducerea vitezei recombinărilor [4].

Astfel folosirea grafenei în realizarea senzorilor duce la îmbunătățirea performanțelor senzorilor datorită conductivității sale excelente, suprafeței specifice mari care oferă posibilitatea adsorbției moleculelor electroactive [5].

Până în acest moment, eficiența energetică a DSSC de tip-p este încă scăzută, ea trebuind îmbunătățită. Cel mai utilizat semiconductor pentru construcția DSSC de tip-p este NiO cu o eficiență de conversie de până la 2.5% [6], ceea ce reprezintă un progres real în domeniul p-DSSCs. Prin urmare, dezvoltarea unor noi semiconductori de tip-p având un cost relativ

scăzut de producție, cu morfologii și proprietăți mai bune, este o prioritate majoră.

Astfel, NiO, sub formă de filme subțiri prezintă mai multe dezavantaje: absorbție semnificativă a luminii în domeniul vizibil (30–40%), tensiunea de mers în gol este redusă, conductivitate electrică scăzută (2-3 ori mai mică decât cea a TiO₂) și imposibilitatea de a ajunge la o absorbantă semnificativă, dacă coloranții nu au un coeficient de extincție foarte mare (peste $4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Așadar, utilizarea fotocatozilor foarte eficienți pentru celulele de tip p-DSSC necesită crearea unor semiconductori de tip *p* alternativi, cu transparentă optică mai bună, suprafață specifică mare, afinitate chimică mare a aceleași suprafețe, mobilitate mare a golurilor, abundență naturală și costuri reduse.

Datorită dezavantajelor pe care le are NiO în DSSC de tip-*p*, materialul cu structură delafossitică CuGaO₂ este promițător în utilizarea lui ca și fotoelectrod în DSSC. Acest lucru se datorează proprietăților sale unice și anume: transparență optică bună, poziția benzii de valență mică, mobilitate mare a golurilor.

Depunerea grafenei reduse pe suprafața materialelor cu structură delafossitică cum ar fi CuGaO₂ pentru realizarea fotocatodului unei celule solare sensibilizate cu colorant sau realizarea de senzori nu s-a raportat până în prezent în literatura de specialitate.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este asigurarea unui procedeu de sinteză care să permită obținerea de materiale hibride pe bază de rGO/CuGaO₂ cu aplicații în celule solare sensibilizate cu colorant și senzorială, având un grad ridicat de cristalinitate, costuri reduse și o metodă ecologică de sinteză.

Soluția propusă constă în obținerea materialului compozit pe bază de rGO/CuGaO₂ cu morfologie plachete hexagonale dintr-o singură etapă prin introducerea oxidului de grafenă în autoclava de teflon împreună cu precursorii de cupru și galiu utilizând metoda hidrotermală la temperatura de 250°C și timpul de reacție de 6 h.

Utilizarea metodei hidrotermale în obținere de materiale semiconductoare utilizate în construcția celulei solare de tip *p*-DSSC sau a senzorilor prezintă avantajul controlului dimensiunii și a morfologiei particulelor, asigurând astfel reproductibilitatea acestor caracteristici structurale.



De asemenea, un alt avantaj conform invenției este faptul că materialul de tipul rGO/CuGaO₂ se obține dintr-o singură sinteză hidrotermală.

Astfel, soluția propusă de invenție rezolvă principalele probleme tehnologice ridicate în procesul de sinteză a materialelor hibride unde se utilizează grafena având o înaltă eficiență, și anume:

- a. Reducerea costurilor de producție prin reducerea directă a oxidului de grafenă pe suprafața materialului CuGaO₂ în cadrul unei singure sinteze hidrotermale la temperatura de 250°C timp de 6h;
- b. Grad ridicat de cristalinitate a compusului ternar;
- c. Mediul de sinteză perfect ermetic asigurat de sistemul simplu de autoclavare propus în invenție, asigură o puritate ridicată a materialului dar și eliminarea cu desăvârșire a posibilității emanării în atmosferă/mediul înconjurător a substanțelor potențial toxice.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției referitor la procedeul de obținere al materialului compozit de tipul rGO/CuGaO₂ în condiții hidrotermale.

1. Sinteza oxidului de grafena

- a. Se prepară o soluție din 120 mL H₂SO₄ 98% și 13 mL soluție H₃PO₄ 85%.
- b. În această soluție se dizolvă 6.0 g KMnO₄.
- c. Acestui amestec i se adaugă 1 g pulbere de grafit Alfa Aesar având dimensiunea medie a particulelor de 44 micrometri.
- d. Amestecul de reacție se încălzește la 46°C sub agitare timp de 20 h.
- e. Suspensia se răcește la temperatura de 4°C și se adaugă peste un amestec format din 130 g gheață și 1 mL H₂O₂ 30%. Temperatura în această etapă trebuie bine controlată pentru a nu depăși temperature de 0°C. Controlul temperaturii se poate face răcind amestecul de reactivi într-un vas cu un amestec de CaCl₂-gheață.
- f. Amestecul se filtrează printr-un filtru de poliester. Utilizarea altor materiale filtrante, în afară de PTFE, DHPE, filtru din fibră de cuarț, etc, nu este potrivită datorită agresivității chimice deosebite a amestecului permanganat - acid sulfuric.

- g. Filtratul este centrifugat la 4000 rpm fiind spălat cu apă, soluție de HCl 30 % (2x), etanol (2x) și apă distilată (6x) cu centrifugare la 15000 rpm/30minute până la eliminarea totală a ionului clorură, prezența acestuia fiind verificată prin adaos de soluție apoasă de 2% AgNO_3 la supernatant.
- h. Suspensia de oxid de grafenă a fost redispersată în apa distilată. O parte din aceasta a fost uscată la temperatura de $30^\circ\text{C}/20$ h în vacuum la presiunea de 10 Torr, apoi a fost supusă caracterizării fizice.

Pentru confirmarea unicității fazei cristaline, și a gradului de cristalinitate am utilizat difracția de raze X la temperatura ambiantă (**figura 1**). Substanța obținută este oxid de grafenă în stare pură, fără urme de grafit. Spectrul Raman a pus în evidență prezența a două peakuri, unul de tip G situat la 1356 cm^{-1} și unul de tip D situat la 1591 cm^{-1} care confirmă deformarea rețelei în plan longitudinal și respectiv transversal (**figura 2**). În lucrarea [7] peakurile G sunt raportate la aproximativ 1350 cm^{-1} iar peakurile de tip D la aproximativ 1590 cm^{-1} . Modul vibrațional corespunzător peakului D se datorează defectelor în rețeaua atomilor de carbon hibridizați sp^2 . Modul G este datorat modului vibrațional E_{2g} , el datorându-se vibrației de întindere a legăturilor C-C din rețeaua grafitului .

2. Sinteza materialului nanocristalin de tipul $r\text{GO}/\text{CuGaO}_2$

- S-au calculat și cântărit cantitățile de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ și $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ necesare obținerii unei concentrații de 1mmol :1 mmol;
- S-a amestecat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ cu 3 mL apă deionizată într-un pahar Berzelius pentru a se obține o suspensie .
- S-a amestecat $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ cu 3 mL apă deionizată într-un pahar Berzelius pentru a se obține o suspensie.
- S-a amestecat 5 mL etilenglicol și 10 mL apă deionizată într-o autoclavă cu manta de teflon cu un volum de 60 mL
- Se adaugă 1 mL suspensie 2.7 mg/ml oxid de grafenă cu ajutorul unei pipete și se agită cu ajutorul unei bare magnetice.
- După un timp de 10 min se adaugă cele două soluții de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ și se lasă la agitat timp de 10 minute.

- g. Cu ajutorul unei micropipete sub agitare continuă, se reglează pH-ul la valoarea 9 cu ajutorul unei soluții bazice având concentrația de 1M NaOH.
- h. Se închide sistemul de autoclavare și se setează temperatura sistemului de încălzire astfel: crește până la valoarea de 250 °C cu viteza de 50 °C/h și apoi rămâne în acest regim 6 h;
- i. Răcirea se face cu aceeași viteză de 50 °C/h;
- j. La sfârșitul procesului de sinteză, materialul rGO/CuGaO₂ se spală cu apă distilată și etanol absolut și se usucă la temperatura de 30 °C timp de 12h.

Pentru confirmarea purității fazei cristaline, a simetriei corespunzătoare grupului spațial *R-3m* și a gradului de cristalinitate am utilizat difracția de raze X la temperatura ambiantă (**figura 3**), microscopia electronică de baleiaj a permis determinarea dimensiunii particulelor (aproximativ 1-2 μm), a uniformității distribuției dimensionale a acestora, a morfologiei de tip plachete hexagonale și a depunerii grafenei reduse pe suprafața particulelor, iar analizele EDX au pus în evidență compoziția chimică stoichiometrică și puritatea materialului de tip rGO/CuGaO₂ (**figura 4**).

Referinte

- [1] Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Geoffrey H. B. Dommett, Kevin M. Kohlhaas, Eric J. Zimney, Eric A. Stach, Richard D. Piner, SonBinh T. Nguye, Rodney S. Ruoff, August 442(2006), 282-6
- [2] Y. Si, E.T. Samulski, Synthesis of water soluble graphene, Nano Lett. 8 (2008), 1679-1682.
- [3] N. Yang, J. Zhai, D. Wang, Y. Chen, L. Jiang, Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells, ACS Nano 4 (2010), 887-894
- [4] Liguo Wei, Ping Wang, Yulin Yang, Yongli Dong, Ruiqing, Fan, Weina Song, Yonglian Qiu, Yuze Yang, Tianzhu Luan, Enhanced performance of dye sensitized solar cells by using a reduced graphene oxide/TiO₂ blocking layer in the photoanode, Thin Solid Films (2017), 639, 12-21.
- [5] Nag A, Mitra A, Mukhopadhyay SC, Graphene and its Sensor-Based Applications: A Review, Sensors and Actuators: A Physical (2010), 270, 177-194.

[6] Powar, S.; Daeneke, T.; Ma, M. T.; Fu, D.; Duffy, N. W.; Gotz G.; Weidelener, M.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Spiccia, L.; et al. Highly Efficient p-Type Dye-Sensitized Solar Cells based on Tris(1,2- diaminoethane) Cobalt(II)/(III) Electrolytes, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52, (2013), 602–605

[7] Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, Vol (2010) 4, 4806-4814.

Revendicări

1. Procedeu ieftin și simplu de obținere a unor materiale compozite pe bază de grafenă redusă/CuGaO₂ (rGO/CuGaO₂) cu aplicații în celule solare sensibilizate cu colorant și senzorică, **caracterizat prin aceea că:**
 - a. Se obține un amestec stoichiometric și omogen prin adăugarea unui 1mL suspensie (2.7 mg/ml) oxid de grafenă cu ajutorul unei pipete și se agită cu ajutorul unei bare magnetice.
 - b. După un timp de 10 min se adaugă cele două soluții de Cu(NO₃)₃/H₂O și Ga(NO₃)₃/H₂O și se lasă la agitat timp de 10 minute.
 - c. Cu ajutorul unei micropipete sub agitare continuă, se reglează pH-ul la valoarea 9 cu ajutorul unei soluții bazice având concentrația de 1M NaOH.
 - d. Se închide sistemul de autoclavare și se setează temperatura sistemului de încălzire astfel: crește până la valoarea de 250 °C cu viteza de 50 °C/h și apoi rămâne în acest regim 6 h;
 - e. Răcirea se face cu aceeași viteză de 50 °C/h;
 - f. La sfârșitul procesului de sinteză, materialul rGO/CuGaO₂ se spală cu apă distilată și etanol absolut și se usucă la temperatura de 30 °C timp de 12h.
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, procesul de sinteză are o singură etapă tehnologică la temperatura de lucru de 250°C, și un timp de 6h, ceea ce permite un grad ridicat de cristalinitate al materialului obținut.
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, introducerea oxidului de grafenă în sinteza materialelor compozite pe bază (rGO/CuGaO₂) se face înainte de efectuarea procesului hidrotermal.
4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, mediul de sinteză este perfect ermetic în sistemul simplu de autoclavare, asigurând o puritate ridicată a materialului obținut dar și eliminarea cu desăvârșire a posibilității emanării în mediul înconjurător a substanțelor potențial toxice.

Figuri

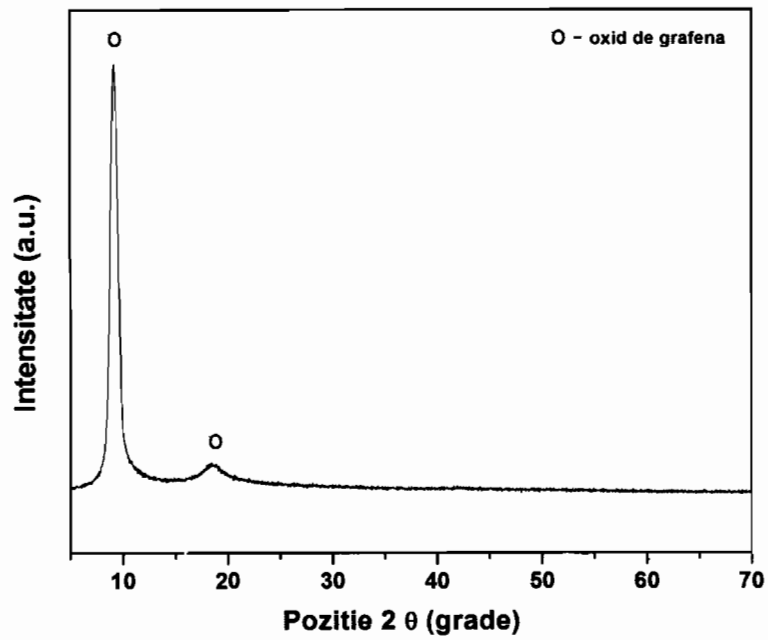


Figura 1. Spectrul XRD ale materialului oxid de grafena

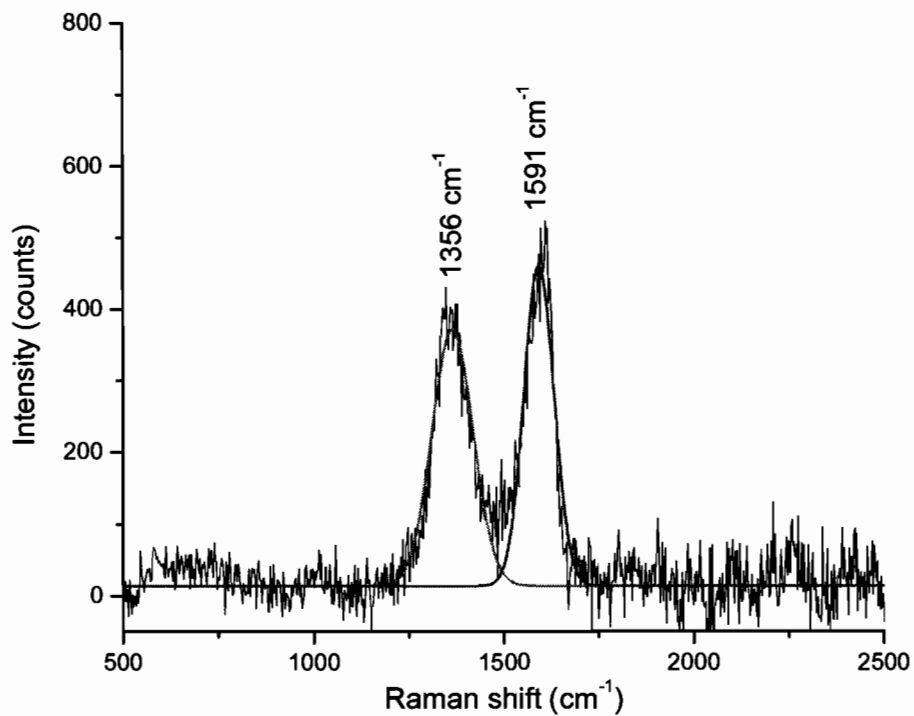


Figura 2. Spectrul Spectrul Raman al probei oxid de grafena

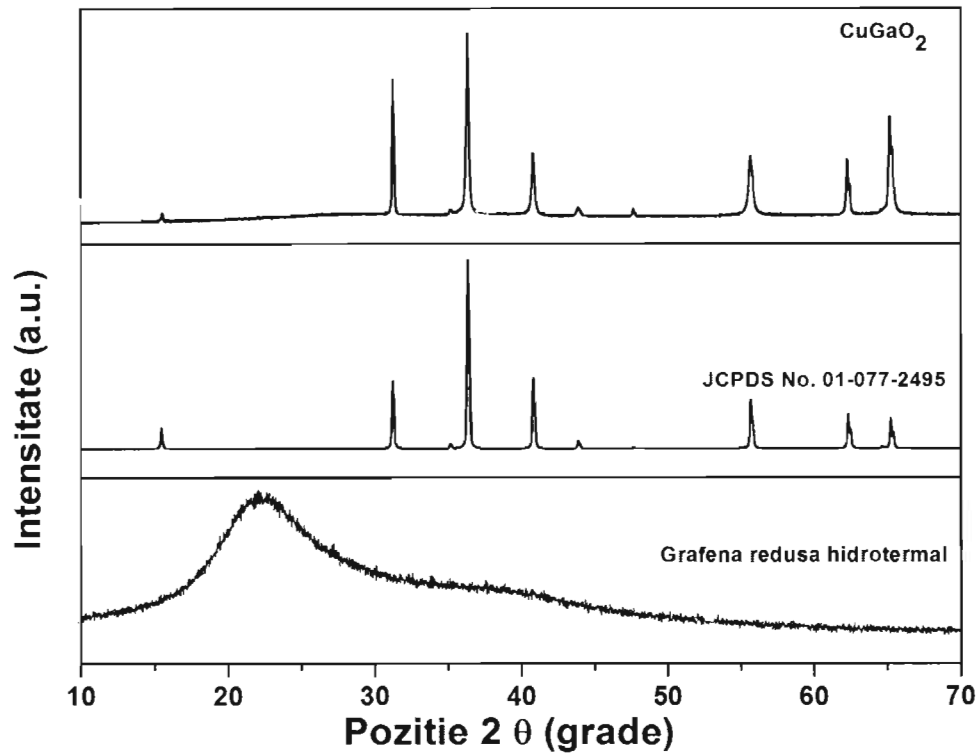


Figura 3. Spectrul XRD ale materialului pe baza de grafena redusa/CuGaO₂

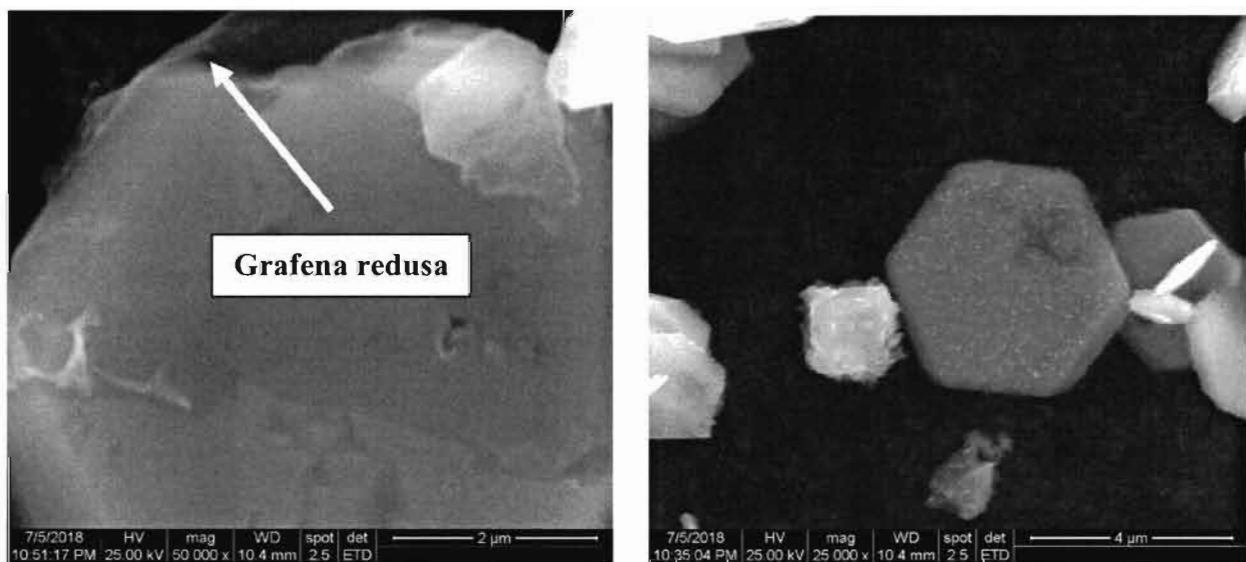


Figura 4. Imaginile SEM ale morfologiei materialului pe baza de grafena redusa/CuGaO₂