



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00595**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2022** BOPI nr. **5/2022**

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

(73) Titular:
• **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 HORAȚIU,
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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**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, VOL. 639, PP. 12-21, 2017;
Y. SI, E. T. SAMULSKI, "SYNTHESIS OF
WATER SOLUBLE GRAPHENE", NANO
LETT. VOL. 8, PP. 1679-1682, 2008; 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, VOL. 4, PP. 887-894, 2010**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A MATERIALELOR COMPOZITE
PE BAZĂ DE GRAFENĂ REDUSĂ CuGaO₂ CU APLICAȚII
FOTOELECTROCHIMICE**



1 Invenția se referă la o metodă de obținere a unor materiale compozite pe bază de
2 grafenă redusă/CuGaO₃ (rGO/CuGaO₂) cu aplicații în celule solare sensibilizate cu colorant
3 și senzorică.

4 Este cunoscut din articolul **Liguo Wei, Ping Wang, Yulin Yang, Yongli Dong,**
5 **Ruiqing, Fan, Weina Song, Yonglian Qiu, Yuze Yang, Tianzhu Luan, *Enhanced***
6 ***performance of dye sensitized solar cells by using a reduced graphene oxide/TiO₂***
7 ***blocking layer in the photoanode, Thin Solid Films, (2017), vol. 639, pag. 12-21*** un strat
8 de blocare redus de oxid de grafen/TiO₂ (RGO/TiO₂) în fotoanodul unei celule solare
9 sensibilizate cu colorant a fost obținut într-un mod simplu prin depunerea unei paste
10 RGO/TiO₂ pe un substrat prin metoda de serigrafie, efectul stratului de blocare RGO/TiO₂
11 a fost examinat pe baza analizei spectrale a impedanței electrochimice, a măsurătorii
12 fotocurent-tensiune și a tehnologiei de dezintegrare a tensiunii în circuit deschis.

13 De asemenea, este cunoscută din articolul **Y. Si, E.T. Samulski, *Synthesis of water***
14 ***soluble graphene, Nano Lett. 8 (2008), 1679-1682*** utilizarea grafenei în construcția unui
15 colorant DSSCs și conduce la creșterea eficienței acestora deoarece grafenă este un
16 material bidimensional având o excelentă conductivitate electrică (200000 cm² V⁻¹ s⁻¹).

17 Este cunoscut din articolul **N. Yang, J. Zhai, D. Wang, Y. Chen, L. Jiang, *Two-***
18 ***dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-***
19 ***sensitized solar cells, ACS Nano 4, (2010), 887-894*** faptul că grafena este un material
20 bidimensional având o excelentă conductivitate electrică care se datorează valorii reduse
21 a benzii interzise și care permite transferul rapid de electroni.

22 Materialele compozite care utilizează oxidul de grafenă redus (rGO) de pe
23 suprafața unor semiconductori, au fost explorate în ultimii ani, evidențiind efectele pozitive
24 datorate prezenței rGO, cum ar fi conductivitatea electrică și termică mărită precum și o
25 conductivitate electrică mai mare a materialului hibrid [**Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin,**
26 **Geoffrey H. B. Dommett, Kevin M. Kohlhaas, Eric J. Zimney, Eric A. Stach, Richard D.**
27 **Piner, SonBinh T. Nguye, Rodney S. Ruoff, August, 442(2006), pag. 282-6].**

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

32 Utilizarea grafenei în construcția DSSCs conduce la creșterea eficienței acestora
33 deoarece grafenă este un material bidimensional având o excelentă conductivitate electrică
34 (200000 cm² V⁻¹ s⁻¹). Această conductivitate electrică ridicată se datorează valorii reduse a
35 benzii interzise care permite transferul rapid de electroni. Derivații reduși de oxid de grafenă
36 (rGO) sunt capabili să se ancoreze pe suprafața semiconductorului (CuGaO₂), prin
37 intermediul forțelor intermoleculare. Pe lângă acesta rGO are rolul de strat de pasivare în
38 DSSCs prin reducerea vitezei recombinărilor.

39 Astfel folosirea grafenei în realizarea senzorilor duce la îmbunătățirea performanțelor
40 senzorilor datorită conductivității sale excelente, suprafeței specifice mari care oferă
41 posibilitatea adsorbției moleculelor electroactive [**Nag A., Mitra A., Mukhopadhyay S.C.,**
42 ***Graphene and its Sensor-Based Applications: A Review, Sensors and Actuators: A***
43 ***Physical, (2010), 270, 177-194].***

44 Până în acest moment, eficiența energetică a DSSC de tip-*p* este încă scăzută, ea
45 trebuind îmbunătățită. Cel mai utilizat semiconductor pentru construcția DSSC de tip-*p* este
46 NiO cu o eficiență de conversie de până la 2,5% [**Powar S.; Daeneke T.; Ma M. T.; Fu D.;**
47 **Duffy N. W.; Gotz G.; Weidener 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], ceea ce reprezintă un progres real în domeniul p-DSSCs. Prin urmare, dezvoltarea unor noi semiconductori de tip-<i>p</i> având un cost relativ scăzut de producție, cu morfologii și proprietăți mai bune, este o prioritate majoră.	1 3 5
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 TiO ₂) 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 <i>p</i> -DSSC necesită crearea unor semiconductori de tip <i>p</i> alternativi, cu transparență optică mai bună, suprafață specifică mare, afinitate chimică mare a aceleași suprafețe, mobilitate mare a golumilor, abundență naturală și costuri reduse.	7 9 11 13
Datorită dezavantajelor pe care le are NiO în DSSC de tip- <i>p</i> , materialul cu structură delafossitică CuGaO ₂ 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 golumilor.	15 17
Depunerea grafenei reduse pe suprafața materialelor cu structură delafossitică cum ar fi CuGaO ₂ pentru realizarea fotocatodului unei celule solare sensibilizate cu colorant sau realizarea de senzori nu s-a raportat până în prezent în literatura de specialitate.	19
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de materiale hibride pe bază de rGO/CuGaO ₂ cu aplicații în celule solare sensibilizate cu colorant și senzorică, având un grad ridicat de cristalinitate, costuri reduse și o metodă ecologică de sinteză.	21 23
Soluția propusă constă în obținerea materialului compozit pe bază de rGO/CuGaO ₂ 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.	25 27
Utilizarea metodei hidrotermale în obținere de materiale semiconductoare utilizate în construcția celulei solare de tip <i>p</i> -DSSC sau a senzorilor prezintă avantajul controlului dimensiunii și a morfologiei particulelor, asigurând astfel reproductibilitatea acestor caracteristici structurale.	29 31
De asemenea, un alt avantaj conform invenției este faptul că materialul de tipul rGO/CuGaO ₂ se obține dintr-o singură sinteză hidrotermală.	33
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:	35
a. reducerea costurilor de producție prin reducerea directă a oxidului de grafenă pe suprafața materialului CuGaO ₂ în cadrul unei singure sinteze hidrotermale la temperatura de 250°C timp de 6 h;	37 39
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.	41 43
Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției referitor la procedeul de obținere al materialului compozit de tipul rGO/CuGaO ₂ în condiții hidrotermale.	45
1. <i>Sinteza oxidului de grafenă</i>	
a. se prepară o soluție din 120 mL H ₂ SO ₄ 98% și 13 mL soluție H ₃ PO ₄ 85%;	47
b. în această soluție se dizolvă 6,0 g KMnO ₄ ;	

RO 133880 B1

- 1 c. acestui amestec i se adaugă 1 g pulbere de grafit Alfa Aesar având dimensiunea
medie a particulelor de 44 micrometri;
- 3 d. amestecul de reacție se încălzește la 46°C sub agitare timp de 20 h.
- 5 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
7 controlată pentru a nu depăși temperatura de 0°C. Controlul temperaturii se poate face
răcind amestecul de reactivi într-un vas cu un amestec de CaCl₂-gheață;
- 9 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.
- 11 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/30 min până la eliminarea totală
13 a ionului clorură, prezența acestuia fiind verificată prin adaos de soluție apoasă de 2%
AgNO₃ la supernatant;
- 15 h. suspensia de oxid de grafenă a fost redispersată în apa distilată. O parte din
aceasta a fost uscată la temperatura de 30°C/20 h în vacuum la presiunea de 10 Torr, apoi
17 a fost supusă caracterizării fizice.
- Pentru confirmarea unicității fazei cristaline, și a gradului de cristalinitate am utilizat
19 difracția de raze X la temperatura ambientă (fig. 1). Substanța obținută este oxid de grafenă
în stare pură, fără urme de grafit. Spectrul Raman a pus în evidență prezența a două
21 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 (fig. 2). În lucrarea [Daniela
23 **C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun,**
Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour, Improved
25 **Synthesis of Graphene Oxide, ACS Nano, Vol. 4, 2010, pag. 4806-4814],** peakurile G sunt
raportate la aproximativ 1350 cm⁻¹ iar peakurile de tip D la aproximativ 1590 cm⁻¹. Modul
27 vibrațional corespunzător peakului D se datorează defectelor în rețeaua atomilor de carbon
hibridizați sp². Modul G este datorat modului vibrațional E_{2g}, el datorându-se vibrației de
29 întindere a legăturilor C-C din rețeaua grafitului.
2. *Sinteza materialului nanocristalin de tipul rGO/CuGaO₂*
- 31 a. S-au calculat și cântărit cantitățile de Cu(NO₃)₂ și Ga(NO₃)₃ necesare obținerii unei
concentrații de 1mmol:1 mmol.
- 33 b. S-a amestecat Cu(NO₃)₂ cu 3 mL apă deionizată într-un pahar Berzelius pentru a
se obține o suspensie.
- 35 c. S-a amestecat Ga(NO₃)₃ cu 3 mL apă deionizată într-un pahar Berzelius pentru a
se obține o suspensie.
- 37 d. S-a amestecat 5 mL etilenglicol și 10 mL apă deionizată într-o autoclavă cu manta
de teflon cu un volum de 60 mL.
- 39 e. Se adaugă 1 mL suspensie 2,7 mg/ml oxid de grafenă cu ajutorul unei pipete și se
agită cu ajutorul unei bare magnetice.
- 41 f. 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 min.
- 43 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.
- 45 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
47 regim 6 h.
- i. Răcirea se face cu aceeași viteză de 50°C/h;

RO 133880 B1

- 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 12 h. 1
- 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 (fig. 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 (fig. 4). 3
5
7
9

RO 133880 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a unor materiale compozite cu aplicații în celule solare sensibilizate cu colorant și senzorică pe bază de derivați reduși de oxid de grafenă rGO/CuGaO₂, **caracterizat prin aceea că**:

5

7

- se obține un amestec stoichiometric și omogen prin adăugarea unei suspensii de oxid de grafenă 2,7 mg/ml și a soluțiilor de Cu(NO₃)₂/H₂O și Ga(NO₃)₃/H₂O și se agită timp de 10 min;

9

- sub agitare continuă, se reglează pH-ul la valoarea 9 cu ajutorul unei soluții bazice având concentrația de 1 M NaOH;

11

- se introduce în autoclavă de teflon la o temperatură de 250°C cu viteza de încălzire de 50°C/h timp de reacție 6 h; răcirea se face cu aceeași viteză de 50°C/h;

13

- la sfârșitul procesului de sinteză hidrotermală, materialul rGO/CuGaO₂ se spală cu apă distilată și etanol absolut și se usucă la temperatura de 30°C timp de 12 h.

15

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, procesul de sinteză are o singură etapă tehnologică la o temperatură de lucru de 250°C, timp de 6 h, ceea ce permite un grad ridicat de cristalinitate al materialului obținut.

17

19

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.

(51) Int.Cl.

C01B 32/18 (2017.01),

C01B 32/182 (2017.01)

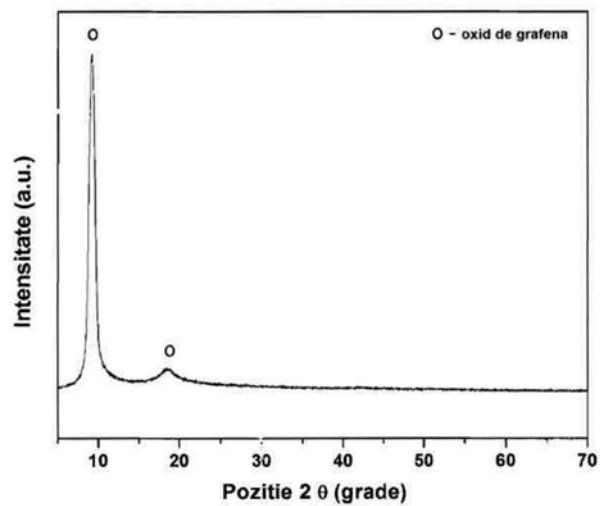


Fig. 1

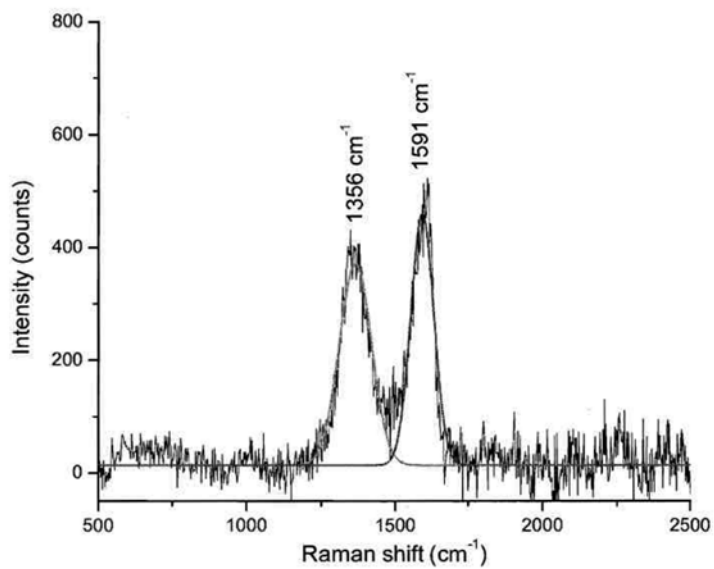


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C01B 32/18 (2017.01);

C01B 32/182 (2017.01)

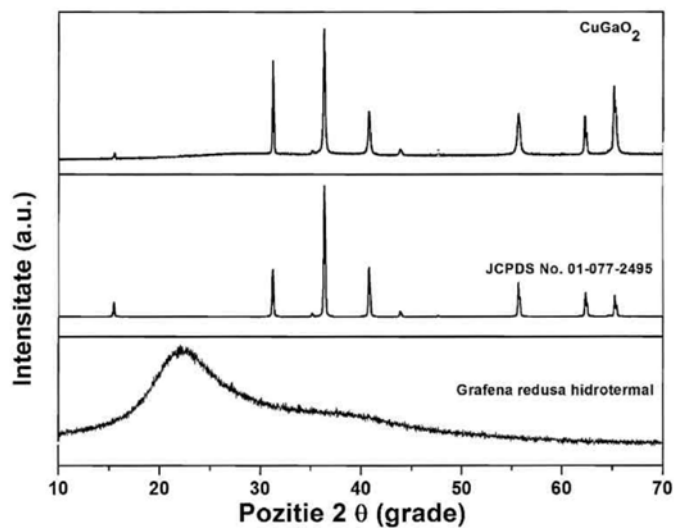


Fig. 3

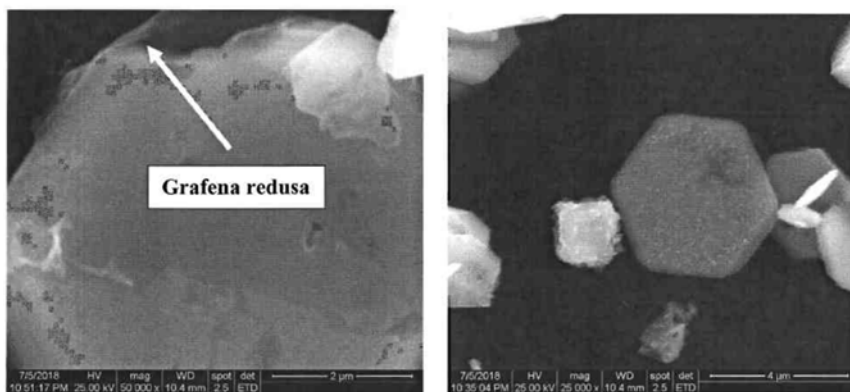


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 246/2022