



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00122**

(22) Data de depozit: **26/02/2019**

(41) Data publicării cererii:  
**28/08/2020** BOPI nr. **8/2020**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,  
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **BANCIU CRISTINA ANTONELA,  
STR. BALTAGULUI NR. 7E, ET. 1, AP. 3,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BĂRA ADELA, BD. TIMIȘOARA NR. 17A,  
BL. 106A, SC. A, ET. 6, AP. 23, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **CHIȚANU ELENA, STR. TRIVALE NR.27,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **ION IOANA, STR.LILIAACULUI NR.7B,  
SAT PRUNI, MĂGURELE, IF, RO;**  
• **TEIȘANU ARISTOFAN ALEXANDRU,  
STR.PĂDUROIU NR.3, BL.B25, SC.1, AP.1,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **MARINESCU VIRGIL EMANUEL,  
CALEA CĂLĂRAȘI NR.94, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **MATERIAL COMPOZIT HIBRID OXID DE ZINC - REȚEA  
DE GRAFENE TRIDIMENSIONALĂ ȘI PROCEDEU  
DE OBTINERE A ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material compozit hibrid oxid de zinc-rețea de grafene tridimensională, utilizat pentru realizarea electrozilor din dispozitive pentru stocarea și conversia energiei. Procedeu conform invenției cuprinde etapele de creștere a grafenelor pe o spumă de nichel, obținerea rețelei tridimensionale de grafene prin îndepărtarea spumei de nichel, și creșterea de nano/microparticule de oxid de zinc pe suprafața grafenelor prin metoda

hidrotermală, rezultând un material compozit hibrid oxid de zinc-rețea de grafene tridimensională de tip monolit macroporos, având o rezistivitate electrică de  $0,8...1,2 \times 10^{-5} \Omega \times m$  la  $25^\circ C$ , suprafață specifică mare și absorbantă maximă în domeniul UV-Vis de 0,96 u.a. la 327 nm.

Revendicări: 2  
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 invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## MATERIAL COMPOZIT HIBRID OXID DE ZINC - REȚEA DE GRAFENE TRIDIMENSIONALĂ ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA

Invenția se referă la un material compozit hibrid oxid de zinc – rețea de grafene tridimensională, destinat realizării electrozilor din dispozitivele pentru stocarea și conversia de energie, și la procedeul de obținere a acestuia.

Se cunoaște faptul că, pentru detectarea eficientă, precum și pentru stocarea și conversia de energie, materialele pentru electrozi reprezintă un obstacol esențial care necesită cercetări de proiectare și sinteză extinse.

Oxidul de zinc este unul dintre cei mai versatili oxizi ai metalelor de tranziție, care prezintă interes pentru un domeniu larg de aplicații. Datorită netoxicității sale, a biocompatibilității, stabilității chimice și a activității electrochimice, oxidul de zinc are potențial pentru aplicații ca electrod în biosenzori [1-3]. Banda interzisă largă (3,37 eV), mobilitatea mare a purtătorului ( $200-300 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [4] și capacitatea specifică teoretică ridicată ( $987 \text{ mAhg}^{-1}$ ) [5] au încurajat, de asemenea, utilizarea extensivă a acestuia ca material de electrod în celulele solare, bateriile Li-ion și supercapacitori. În ciuda proprietăților sale impresionante, oxidul de zinc suferă atât din cauza expansiunii mari a volumului, cât și a conductivității electrice slabe, neajunsuri care se reflectă în stabilitatea redusă a ciclului și rată de retenție scăzută în bateriile reîncărcabile, precum și în eficiența scăzută a conversiei de energie. O modalitate de a evita degradarea capacității cauzată de umflarea materialelor funcționale de oxid de metal este diminuarea dimensiunii granulelor la scară nanometrică [6] și asamblarea acestora pe materiale poroase. Mai mult, creșterea suprafeței specifice a materialelor funcționale conferă proprietăți îmbunătățite pentru diverse aplicații bazate pe creșterea nivelului de adsorbție a sensibilizatorului, a capacității de stocare a litiului, a eficienței reacțiilor de transfer de sarcină sau a activității electrochimice de suprafață [7].

Combinarea oxidului de zinc cu materiale conductoare, precum nanostructurile de carbon (de exemplu, nanotuburi de carbon [8], grafenă [9], oxid de grafenă [10]), a demonstrat nu numai îmbunătățirea conductivității electrice a hibridului final, dar și eliberarea energiei de deformare [11, 12]. Cu toate acestea, performanțele acestor hibridi cu structură de aerogel 3D pot fi îmbunătățite în continuare prin abordarea stabilității lor mecanice, a conductivității electrice și a suprafeței efective. De exemplu, conductivitatea electrică a oxidului de grafenă și a derivaților săi este destul de scăzută pentru aplicații practice, sugerând necesitatea unor metode eficiente de reconstruire a rețelei de carbon  $sp^2$ , în timp ce suprafața efectivă a acestora poate fi îmbunătățită în continuare prin dezvoltarea de metode pentru a evita restabilirea și formarea agregatelor [13].

Deoarece acești hibridi oxid de zinc - carbon oferă deja un impact tehnologic semnificativ într-un domeniu larg de aplicații, de la baterii Li-ion [14, 15, 16], la supercapacitori [17, 18, 19], și până la celulele solare cu coloranți sensibilizatori [20, 21], dezvoltarea de noi metode de sinteză pentru structurile rezistente mecanic și conductive electric ale hibridilor de oxid de zinc - grafenă cu o suprafață specifică mare a devenit unul dintre principalele obiective de cercetare în domeniul materialelor pentru electrozi.

Brevetul US 2013/0099196 A1 prezintă o metodă de formare a unor hibridi semiconductor - grafenă fără însămânțare. Metoda include mai multe etape, de formare a stratului de grafenă pe un suport și expunerea acestuia la o soluție ce conține un ion metalic semiconductor la o temperatură sub  $100^\circ\text{C}$  pentru un anumit timp, astfel încât semiconductorul să crească pe stratul de grafenă. Creșterea din

soluție apare fără o însămănțare prealabilă a stratului de grafenă. Semiconductorul crescut pe stratul de grafenă este un oxid de metal, de preferabil oxid de zinc sau oxid de cupru. Grafena a fost obținută prin depunere chimică din fază de vapori.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unui material compozit hibrid oxid de zinc – rețea de grafene tridimensională de tip monolit macroporos, care prezintă conductivitate electrică ridicată, suprafață specifică mare și proprietăți de absorbție în domeniul UV-Vis, obținut prin creșterea hidrotermală a oxidului de zinc direct pe rețeaua de grafene tridimensională obținută prin depunere chimică din stare de vapori.

Materialul compozit hibrid oxid de zinc – rețea de grafene tridimensională, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că acesta este alcătuit dintr-o rețea de grafene tridimensională pe care au fost crescute nano/microparticule de oxid de zinc prin metoda hidrotermală, materialul compozit hibrid oxid de zinc – rețea de grafene tridimensională obținut având următoarele caracteristici: rezistivitatea electrică de  $0,8 \cdot 10^{-5} \dots 1,2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$  la  $25^{\circ}C$  și absorbanta maximă în domeniul UV-Vis de 0,96 u.a. la 327 nm, absorbantă în domeniul 300-400 nm îmbunătățită cu 28...30% față de rețeaua de grafene tridimensionale fără oxid de zinc.

Materialul compozit hibrid oxid de zinc – rețea de grafene tridimensională, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- materialul compozit hibrid este flexibil;
- materialul compozit hibrid are porozitate deschisă și o suprafață specifică mare;
- materialul compozit hibrid are rezistivitate electrică scăzută, apropiată de cea a grafitului;
- materialul compozit hibrid are absorbție în domeniul UV îmbunătățită față de grafena tridimensională fără oxid de zinc.

În continuare se prezintă un exemplu de procedeu de obținere a unui material compozit hibrid oxid de zinc – rețea de grafene tridimensională, conform invenției, alcătuit dintr-o rețea de grafene tridimensională pe care au fost crescute nano/microparticule de oxid de zinc prin metoda hidrotermală, în legătură și cu figurile 1, 2 și 3 care reprezintă:

- figura 1 – imaginea SEM în ansamblu a unui material compozit hibrid oxid de zinc – rețea de grafene tridimensională;
- figura 2 – imaginea SEM în detaliu a suprafeței unui material compozit hibrid oxid de zinc – rețea de grafene tridimensională;
- figura 3 – spectrul de absorbție UV-Vis al unui material compozit hibrid oxid de zinc – rețea de grafene tridimensională comparativ cu cel al unei rețele de grafene tridimensionale.

Pentru obținerea materialului compozit hibrid oxid de zinc – rețea de grafene tridimensională, conform invenției, se utilizează următoarele materii prime: metan (puritate > 99,9995%) ca sursă de carbon, argon (puritate > 99,999%), hidrogen (puritate > 99,995%), clorură de zinc (puritate 99%) și soluție de amoniac 25%.

Procedeul de obținere a unui material compozit hibrid oxid de zinc – rețea de grafene tridimensională cuprinde următoarele etape: creșterea grafenelor pe o spumă de nichel, obținerea rețelei tridimensionale de grafene prin îndepărtarea spumei de nichel și creșterea de nano/microparticule de oxid de zinc pe suprafața grafenelor prin metoda hidrotermală.

Grafenele tridimensionale (3D) sunt obținute prin metoda de depunere chimică din fază de vapori pe un suport de spumă de nichel comercială. Pregătirea spumei

de nichel pentru depunere se face prin curățarea acesteia cu alcool izopropilic prin ultrasonare, uscare și tratare termică la 1000°C în atmosferă inertă timp de 15 minute. Ulterior, spuma de nichel este tratată termic la 1000°C într-un amestec de gaze în care metanul reprezintă sursa de carbon, debitele gazelor de lucru fiind următoarele:  $3,33 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s metan,  $5,42 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s hidrogen și  $1,67 \cdot 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/s argon, timp de 5...60 minute la presiune atmosferică.

Pentru obținerea rețelei de grafene 3D de sine stătătoare este necesară îndepărtarea scheletului de nichel pe care s-a realizat creșterea acestora, procesul presupunând mai multe etape. O primă etapă presupune protejarea straturilor grafenice prin acoperire cu polimetacrilat de metil (PMMA). Acest lucru se realizează prin imersarea structurii grafenice depuse pe nichel într-o soluție de PMMA și uscarea ulterioară în etuvă la o temperatură de 90°C timp de 50...60 minute. În a doua etapă structura grafenică acoperită cu PMMA este introdusă într-o soluție de acid clorhidric 3M la temperatura de 85°C timp de 12...14 ore. În ultima etapă se îndepărtează depunerea de PMMA prin imersarea în acetonă la o temperatură de ~60°C timp de 2...3 minute, urmată de tratarea termică în hidrogen la o temperatură de 450°C timp de 30 minute pentru îndepărtarea urmelor de PMMA.

Creșterea de nano/microparticule de oxid de zinc pe suprafața grafenelor se realizează prin metoda hidrotermală. Grafenele 3D obținute anterior se introduc într-o autoclavă împreună cu o soluție formată din 120 ml apă distilată, 6 ml soluție de amoniac 25% și 2,04 g clorură de zinc. Autoclava este încălzită la 120°C timp de 120...240 minute. După răcirea autoclavei se scoate materialul compozit hibrid și se spală cu apă distilată.

După uscare se obține un material compozit hibrid oxid de zinc – rețea de grafene tridimensională cu o rezistivitate electrică de  $0,8 \cdot 10^{-5}$ ... $1,2 \cdot 10^{-5}$  Ω·m la 25°C și o absorbantă maximă în domeniul UV-Vis de 0,96 u.a. la 327 nm, absorbantă în domeniul 300-400 nm îmbunătățită cu 28...30% față de rețeaua de grafene tridimensionale fără oxid de zinc.

## REVENDICARE

1. Material compozit hibrid oxid de zinc – rețea de grafene tridimensională, destinat realizării electrozilor din dispozitivele pentru stocarea și conversia de energie, caracterizat prin aceea că, este constituit dintr-o rețea de grafene tridimensională obținută prin depunere chimică din stare de vapori și oxid de zinc obținut prin creșterea hidrotermală a acestuia direct pe rețeaua de grafene tridimensională, produsul final având, în funcție de parametrii de procesare, rezistivitatea electrică de  $0,8 \cdot 10^{-5} \dots 1,2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$  la  $25^{\circ}C$  și absorbanta maximă în domeniul UV-Vis de 0,96 u.a. la 327 nm, absorbanta în domeniul 300-400 nm îmbunătățită cu 28...30% față de rețeaua de grafene tridimensionale fără oxid de zinc.

2. Procedeu de obținere a materialului compozit hibrid oxid de zinc – rețea de grafene tridimensională, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că se utilizează ca materii prime metan (ca sursă de carbon) cu un debit de  $3,33 \cdot 10^{-6} m^3/s$ , hidrogen cu un debit de  $5,42 \cdot 10^{-6} m^3/s$  și argon cu un debit de  $1,67 \cdot 10^{-5} m^3/s$ , acestea fiind introduse într-un proces de depunere chimică din fază de vapori pe un suport de spumă de nichel comercială, curățată cu alcool izopropilic prin ultrasonare, uscată și tratată termic la  $1000^{\circ}C$  în atmosferă inertă timp de 15 minute; procesul de depunere chimică din fază de vapori are loc la o temperatură de  $1000^{\circ}C$  timp de 5...60 minute la presiune atmosferică; spuma de nichel acoperită cu grafene astfel obținută se imersează într-o soluție de polimetacrilat de metil, se usucă în etuvă la o temperatură de  $90^{\circ}C$  timp de 50...60 minute, este introdusă într-o soluție de acid clorhidric 3M la temperatura de  $85^{\circ}C$  timp de 12...14 ore, apoi se îndepărtează depunerea de polimetacrilat de metil prin imersarea în acetonă la o temperatură de  $\sim 60^{\circ}C$  timp de 2...3 minute, urmată de tratarea termică în hidrogen la o temperatură de  $450^{\circ}C$  timp de 30 minute; rețeaua de grafene tridimensională astfel obținută se introduce într-o autoclavă împreună cu o soluție formată din 120 ml apă distilată, 6 ml soluție de amoniac 25% și 2,04 g clorură de zinc, se încălzește la  $120^{\circ}C$  timp de 120...240 minute, iar după răcirea autoclavei se scoate materialul compozit hibrid oxid de zinc – rețea de grafene tridimensională și se spală cu apă distilată.

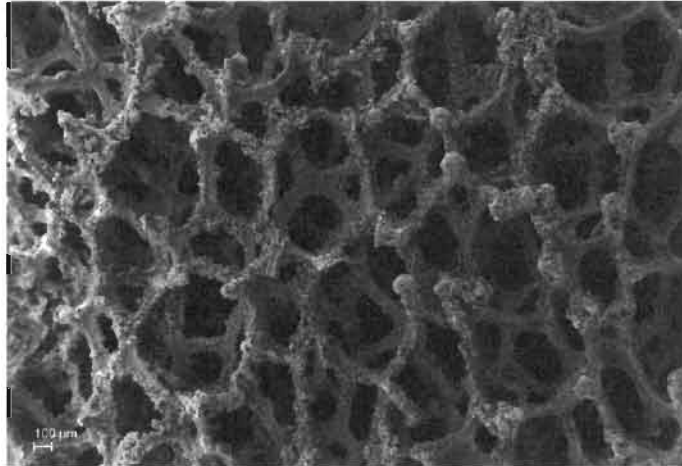


Figura 1.

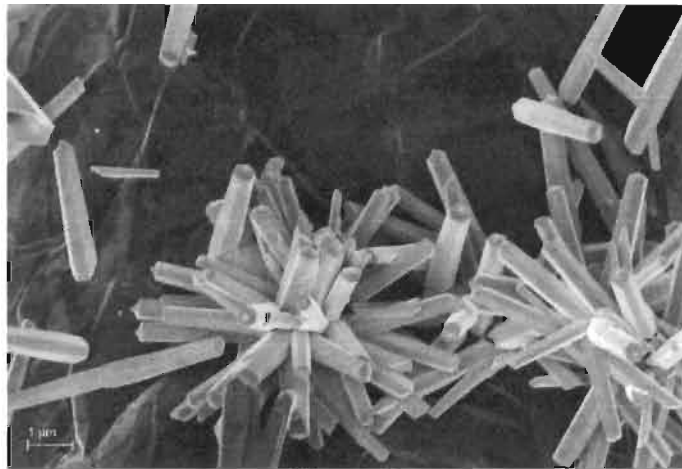


Figura 2.

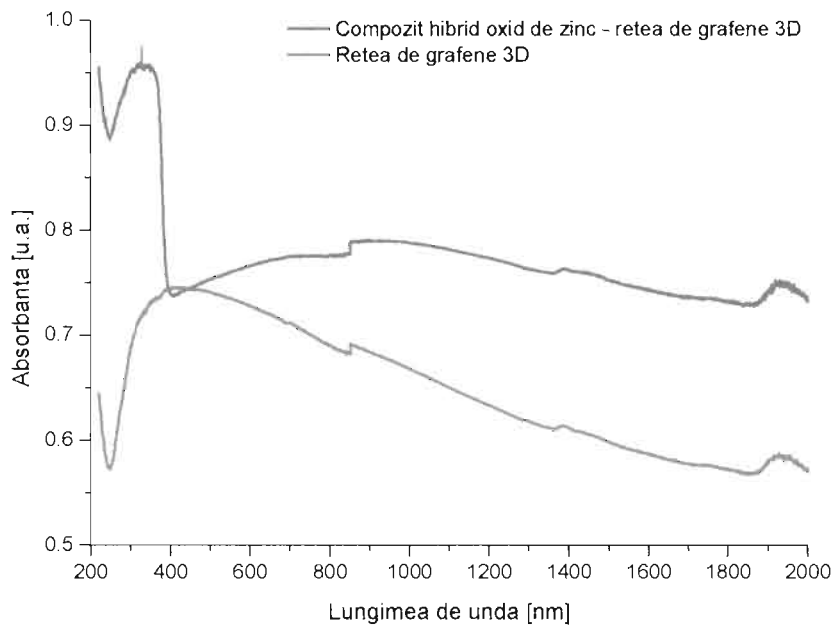


Figura 3.