



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/04/2023** BOPI nr. **4/2023**

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

(73) Titular:
• **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.LILIACULUI 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;**
• **MARINEȘCU VIRGIL EMANUEL,
CALEA CĂLĂRAȘI NR.94, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 8878157 (B2); CN 104925790 (A); S. LI,
Y. XIAO, X. WANG, M. CAO, "A
ZnO-GRAPHENE HYBRID WITH
REMARKABLY ENHANCED LITHIUM
STORAGE CAPABILITY", PHYS. CHEM.
PHYS., VOL. 16, PP. 258646-15853, 2014**

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



RO 134416 B1

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

5 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.

7 Este cunoscută din brevetul **US 8878157 (B2)** o metodă de obținere a unor hibridi
semiconductor-grafenă. Metoda include mai multe etape, de formare a stratului de grafenă
9 pe un suport și expunerea acestuia la o soluție ce conține un ion metalic semiconductor la
o temperatură sub 100°C pentru un anumit timp, astfel încât semiconductorul să crească pe
11 stratul de grafenă. Creșterea din soluție apare fără o însămânțare prealabilă a stratului de
grafenă. Semiconductorul crescut pe stratul de grafenă este un oxid de metal, de preferabil
13 oxid de zinc sau oxid de cupru. Grafena a fost obținută prin depunere chimică din fază de
vapori.

15 De asemenea, sunt cunoscute din cererea de brevet **CN 104925790 (A)** un material
compozit cu matrice nanocristalină de oxid de zinc tridimensional și grafenă și o metodă de
17 preparare a acestuia, prin utilizarea depunerii lichide pe o matrice tridimensională de grafen
preparata prin depunere chimică din fază de vapori pe spuma de nichel.

19 Este cunoscut din articolul **S. Li, Y. Xiao, X. Wang, M. Cao, A ZnO-graphene hybrid
with remarkably enhanced lithium storage capability, Phys. Chem. Chem. Phys., 16,
21 (2014), pag. 25846-25853** un hibrid ZnO-grafenă (ZnO-GN) care este sintetizat cu succes
din oxid de grafenă (GO) și hidroxid de zinc printr-un tratament ușor de liofilizare și o metodă
23 ulterioară de tratament termic. Nanoparticulele uniforme de ZnO (NP) cu un diametru mai
mic de 10 nm au fost fixate uniform pe o matrice GN conductoare dopată cu azot pentru a
25 forma un hibrid ZnO-GN, iar diferiți hibridi ZnO-GN cu cantități diferite de ZnO sunt obținuți
prin modificarea dozei de Zn(OH)₂, hibridul astfel obținut este folosit ca material anodic
27 pentru bateriile cu ioni de litiu și are o stabilitate la ciclurile de încărcare/descărcare și o
performanță îmbunătățite.

29 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
31 biocompatibilității, stabilității chimice și a activității electrochimice, oxidul de zinc are potențial
pentru aplicații ca electrod în biosenzori [**M. Zhao, J. Huang, Y. Zhou, Q. Chen, X. Pan, H.
33 He, Z. Ye, A single mesoporous ZnO/Chitosan hybrid nanostructure for a novel free
nanoprobe type biosensor, Biosens. Bioelectron., 43, (2013), pag. 226-230; Y. T. Wang,
35 L. Yu, J. Wang, L. Lou, W. J. Du, Z. Q. Zhu, H. Peng, J. Z. Zhu, A novel-lactate sensor
based on enzyme electrode modified with ZnO nanoparticles and multiwall carbon
37 nanotubes, J. Electroanal. Chem., 661, (2011), pag. 8-12; L. Fang, B. Liu, L. Liu, Y. Li,
K. Huang, Q. Zhang, Direct electrochemistry of glucose oxidase immobilized on Au
39 nanoparticles-functionalized 3D hierarchically ZnO nanostructures and its application
to bioelectrochemical glucose sensor, Sens. Actuators, B 222, (2016), pag. 1096-1102].
41 Banda interzisă largă (3,37 eV), mobilitatea mare a purtătorului (200-300 cm²V⁻¹s⁻¹) [**Q.
Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized
43 Solar Cells, Adv. Mater. 21, (2009), pag.4087-4108**] și capacitatea specifică teoretică
ridicată (987 mAhg⁻¹) [**Z. Ren, Z. Wang, C. Chen, J. Wang, X. Fu, C. Fan, G. Qian,
45 Preparation of Carbon-Encapsulated ZnO Tetrahedron as an Anode Material for
Ultralong Cycle Life Performance Lithium-ion Batteries, Electrochim. Acta 146, (2014),
47 pag. 52-59**] 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 [M. S. Park, S. A. Needham, G. X. Wang, Y. M. Kang, J. S. Park, S. X. Dou, H. K. Liu, *Nanostructured SnSb/carbon nanotube composites synthesized by reductive precipitation for lithium-ion batteries*, Chem. Mater., 19, (2007), pag. 2406-2410] 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 [Z. Liu, Y. Li, C. Liu, J. Ya, W. Zhao, L. E, D. Zhao, L. An, *Performance of ZnO dye-sensitized solar cells with various nanostructures as anodes*, Solid State Sci. 13, (2011), pag. 1354-1359].

Combinarea oxidului de zinc cu materiale conductoare, precum nanostructurile de carbon (de exemplu, nanotuburi de carbon [M. O. Guler, T. Cetinkaya, U. Tocoglu, H. Akbulut, *Electrochemical performance of MWCNT reinforced ZnO anodes for Li-ion batteries*, Microelectron. Eng., 118, (2014), pag. 54-60], grafenă [W. Yuan, Y. Zhang, L. Cheng, H. Wu, L. Zheng, D. Zhao, *The applications of carbon nanotubes and graphene in advanced rechargeable lithium batteries*, J. Mater. Chem., A 4 (2016), pag. 8932-8951], oxid de grafenă [T. Reddy, J. Manna, R. Rana, *Polyamine mediated interfacial assembly of rGO-ZnO nanostructures: a bio-inspired approach and enhanced photocatalytic properties*, ACS Appl. Mater. Inter., 7, (2015), pag.19684-19690]), a demonstrat nu numai îmbunătățirea conductivității electrice a hibridului final, dar și eliberarea energiei de deformare [S. Lu, H. Wang, J. Zhou, X. Wu, W. Qin, *Atomic layer deposition of ZnO on carbon black as nanostructured anode materials for high-performance lithium-ion batteries*, Nanoscale, 9, (2017), pag.1184-1192; X. Li, X. Meng, J. Liu, D. Geng, Y. Zhang, M.N. Banis, Y. Li, J. Yang, R. Li, X. Sun, M. Cai, M.W. Verbrugge, *Tin oxide with controlled morphology and crystallinity by atomic layer deposition onto graphene nanosheets for enhanced lithium storage*, Adv. Funct. Mater., 22, (2012), pag. 1647-1654]. 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 sp², în timp ce suprafața efectivă a acestora poate fi îmbunătățită în continuare prin dezvoltarea de metode pentru a evita restabilirea și formarea agregatelor [S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Binh, T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*, Carbon, 45, (2007), pag. 1558-1565].

Deoarece acești hibridi oxid de zinc-carbon oferă deja un impact tehnologic semnificativ într-un domeniu larg de aplicații, de la baterii Li-ion [Y. Fu, B. Zhong, Y. Chen, Y. Song, R. Zhou, Y. Song, S. Chen, *Porous ZnO@C core-shell nanocomposites as high performance electrode materials for rechargeable lithium-ion batteries*, J. Porous Mat., 24, (2017), pag. 613-620; M. Yu, A. Wang, Y. Wang, C. Lia, G. Shi, An alumina

1 **stabilized ZnO-graphene anode for lithium ion batteries via atomic layer deposition,**
2 **Nanoscale 6 (2014), pag. 11419-11424]** la supercapacitori [T. Lu, L.K. Pan, H.B. Li, G.A.
3 **Zhu, T.A. Lv, X. Liu, Z. Sun, T. Chen, D.H.C. Chua, *Microwave-assisted synthesis of***
4 ***graphene-ZnO nanocomposite for electrochemical supercapacitors*, J. Alloy. Compd.**
5 **509 (2011), pag. 5488-5492; Y. Zhang, X. Sun, L. Pan, H. Li, Z. Sun, C. Sun, B.K. Tay,**
6 ***Carbon nanotube-ZnO nanocomposite electrodes for supercapacitors*, Solid State**
7 **Ionics, 180, (2009), pag. 1525-1528; Y. Qu, CB. Lu, Y.Z. Su, D.X. Cui, Y.F. He, C. Zhang,**
8 **M. Cai, F. Zhang, X. Feng, X. Zhuang, *Hierarchical-graphene-coupled polyaniline***
9 ***aerogels for electrochemical energy storage*, Carbon 127, (2018), pag. 77-84], și până
10 la celulele solare cu coloranți sensibilizatori [Q. Chang, Z. Ma, J. Wang, Y. Yan, W. Shi, Q.
11 **Chen, Y. Huang, Q. Yu, L. Huang, *Graphene nanosheets@ZnO nanorods as three-***
12 ***dimensional high efficient counter electrodes for dye sensitized solar cells*,**
13 **Electrochim., Acta, 151, (2015), pag. 459-466; E. Singh, H.S. Nalwa, *Graphene-base***
14 ***dye-sensitized solar cells: a review*, Science of Advanced Materials (SAM), 7, (2015),**
15 **pag. 1863-1912] dezvoltarea de noi metode de sinteză pentru structurile rezistente mecanic
16 și conductive electric ale hibridilor de oxid de zinc-grafenă cu o suprafață specifică mare a
17 devenit unul dintre principalele obiective de cercetare în domeniul materialelor pentru
18 electrozi.****

19 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este obținerea unui material compozit
20 hibrid oxid de zinc-rețea de grafene tridimensională de tip monolit macroporos, cu conduc-
21 tivitate electrică ridicată, suprafață specifică mare și proprietăți de absorbție în domeniul UV-
22 Vis, obținut prin creșterea hidrotermală a oxidului de zinc direct pe rețeaua de grafene
23 tridimensională.

24 Materialul compozit hibrid oxid de zinc-rețea de grafene tridimensională, conform
25 invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că acesta este alcătuit dintr-
26 o rețea de grafene tridimensională pe care au fost crescute nano/microparticule de oxid de
27 zinc prin metoda hidrotermală, materialul compozit hibrid oxid de zinc-rețea de grafene
28 tridimensională obținut având următoarele caracteristici: rezistivitatea electrică de
29 $0,8 \cdot 10^{-5} \dots 1,2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$ la $25^\circ C$ și absorbanta maximă în domeniul UV-Vis de 0,96 u.a. la
30 327 nm, absorbanta în domeniul 300-400 nm îmbunătățită cu 28...30% față de rețeaua de
31 grafene tridimensionale fără oxid de zinc.

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

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

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

- 44 - fig. 1, imaginea SEM în ansamblu a unui material compozit hibrid oxid de zinc -
45 rețea de grafene tridimensională;
- 46 - fig. 2, imaginea SEM în detaliu a suprafeței unui material compozit hibrid oxid de
47 zinc - rețea de grafene tridimensională;

RO 134416 B1

- fig. 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. 1

Exemplu 3

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%. 5 7

Procedeele de obținere a unui material compozit hibrid oxid de zinc-rețea de grafene tridimensională conform invenției 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. 9 11

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 min. 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: $3,33 \cdot 10^{-6}$ m³/s metan, $5,42 \cdot 10^{-6}$ m³/s hidrogen și $1,67 \cdot 10^{-5}$ m³/s argon, timp de 5...60 min la presiune atmosferică. 13 15 17 19

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 min. 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 h. În ultima etapă se îndepărtează depunerea de PMMA prin imersarea în acetonă la o temperatură de ~ 60°C timp de 2...3 min, urmată de tratarea termică în hidrogen la o temperatură de 450°C timp de 30 min pentru îndepărtarea urmelor de PMMA. 21 23 25 27 29

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 min. După răcirea autoclavei se scoate materialul compozit hibrid și se spală cu apă distilată. 31 33

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. 35 37 39

RO 134416 B1

Revendicări

1

3

1. Material compozit hibrid oxid de zinc-rețea de grafene tridimensională, **caracterizat prin aceea că**, este constituit dintr-o rețea de grafene tridimensională și oxid de zinc, având rezistivitatea electrică de $0,8 \cdot 10^{-5} \dots 1,2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$ la $25^{\circ}C$, absorbanța maximă în domeniul UV-Vis de 0,96 u.a. la 327 nm, absorbanță în domeniul 300-400 nm îmbunătățită cu 28...30% față de rețeaua de grafene tridimensionale fără oxid de zinc.

5

7

9

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), hidrogen și argon, acestea fiind introduse într-un proces de depunere chimică din fază de vapori pe un suport de spumă de nichel, curățată cu alcool izopropilic prin ultrasonare, uscată și tratată termic la $1000^{\circ}C$ în atmosferă inertă timp de 15 min; procesul de depunere chimică din fază de vapori are loc la o temperatură de $1000^{\circ}C$ timp de 5...60 min 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 min, este introdusă într-o soluție de acid clorhidric 3M la temperatura de $85^{\circ}C$ timp de 12...14 h, apoi se îndepărtează depunerea de polimetacrilat de metil prin imersarea în acetonă la o temperatură de $60^{\circ}C$ timp de 2...3 min, urmată de tratarea termică în hidrogen la o temperatură de $450^{\circ}C$ timp de 30 min; rețeaua de grafene tridimensională astfel obținută se introduce într-o autoclavă împreună cu o soluție formată din apă distilată, soluție de amoniac 25% și clorură de zinc, se încălzește la $120^{\circ}C$ timp de 120...240 min, iar după răcirea autoclavei se scoate materialul compozit hibrid oxid de zinc - rețea de grafene tridimensională și se spală cu apă distilată.

11

13

15

17

19

21

23

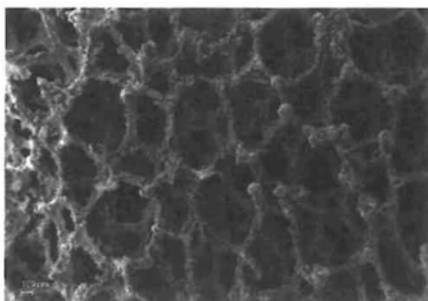


Fig. 1

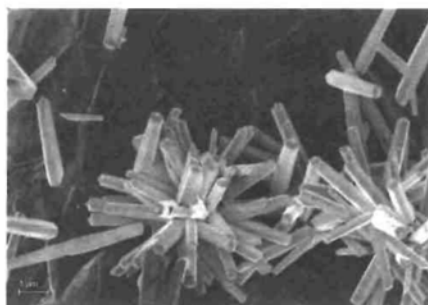


Fig. 2

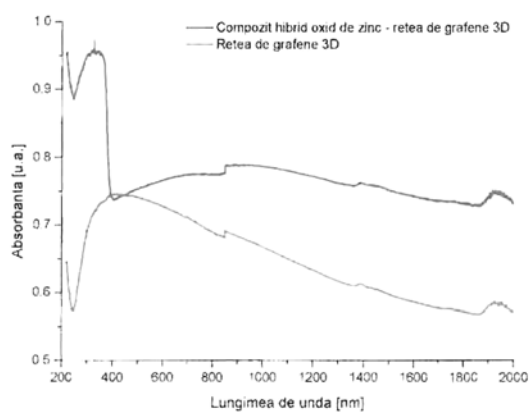


Fig. 3

