



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00213

(22) Data de depozit: 28/04/2021

(41) Data publicării cererii:
30/09/2021 BOPI nr. 9/2021

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" DIN
BRAȘOV, BD.EROILOR NR.29, BRAȘOV,
BV, RO

(72) Inventatori:
• DUȚĂ CAPRĂ ANCA,
STR. ALBATROSULUI, NR.8, AP.17,
BRAȘOV, BV, RO;

• BOGATU CRISTINA AURICA,
CALEA BUCUREȘTI NR.62, BL.A13, SC.B,
AP.9, BRAȘOV, BV, RO;
• PERNIU DANA, STR. DOBROGEA NR. 52,
AP. 11, BRAȘOV, BV, RO;
• COVEI MARIA, BD.VICTORIEI NR.13,
BL.34, SC.C, AP.3, BRAȘOV, BV, RO;
• GHEORGHITA SILVIOARA, SAT RECEA,
NR.60, COMUNA BISOCA, BZ, RO

(54) STRATURI SUBȚIRI COMPOZITE PE BAZĂ DE OXID
DE ZINC ȘI OXID DE GRAFENĂ, CU PROPRIETĂȚI
DE AUTOCURĂȚARE FOTOCATALITICĂ ȘI METODĂ
DE OBTINERE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la straturi subțiri compozite pe bază de oxid de zinc ZnO și oxid de grafenă GO cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică în domeniul UV - VIS și la o metodă de obținere a acestora, straturile compozite fiind utilizate la acoperirea suprafețelor de sticlă pentru îndepărtarea poluanților organici. Straturile subțiri compozite conform invenției sunt constituite fiecare din două straturi (1 și 2), stratul (1) fiind compus din ZnO obținut dintr-o soluție de precursor, iar stratul (2) este un strat compozit ZnO - GO care este obținut dintr-un sol care este o dispersie coloidală. Metoda conform invenției are două etape:

a) pentru depunerea stratului (1) de ZnO pe substratul de sticlă, soluția de precursor este pulverizată pe suprafața de sticlă încălzită la 250°C, cu presiunea gazului purtător de 1, 2 bari, utilizând până la 10 secvențe de depunere, cu 20... 60 de secunde pauză între două secvențe consecutive, stratul (1) este apoi tratat termic la 450°C timp de până la 5 ore pentru îndepărtarea produșilor secundari și pentru a crește gradul de cristalinitate al stratului, soluția de precursor fiind obținută prin dizolvarea acetatului de Zn dihidratat în solvente apă: etanol în raport de 1:1, cu concentrația de 0,15 M și adaos de 1% vol. de acetilacetonă,

și

b) pentru depunerea stratului (2) solul compozit ZnO - GO se pulverizează peste stratul (1) încălzit la o temperatură cuprinsă între 65...100°C, cu un număr de 15...20 secvențe cu 20...90 sec. pauză între două secvențe consecutive, ansamblurile de straturi subțiri compozite fiind apoi tratate termic la o temperatură de 150°C timp de 2 ore, solul compozit este obținut prin amestecarea nanostructurii 2D de carbon GO sub formă de dispersie apoasă 30 mg/L cu acetatul de Zn dihidratat, cu 0,5...3% procent masic de GO, cu mediul continuu alcool izopropilic, IPA - 25 părți și cu un stabilizator monoetanolamina, MEA - 0,75 părți, urmată de agitare magnetică timp de 1 oră.

Revendicări: 4

Figuri: 3



Straturi subțiri compozite pe bază de oxid de zinc și oxid de grafenă, cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică și metoda de obținere a acestora

Invenția se referă la un număr de straturi subțiri compozite pe bază de oxid de zinc (ZnO) și oxid de grafenă (GO) cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică în domeniul UV-VIS și la metoda de obținere a acestora.

Este cunoscut că poluanții organici pot fi îndepărtați de pe suprafețele cu autocurățare prin procesul de fotocataliză, atunci când este promovată adsorbția poluantului pe suprafața fotocatalizatorului. Acest lucru are loc atunci când suprafața cu autocurățare are un grad avansat de hidrofilie (unghiul de contact al apei cu suprafața este mai mic decât 90° și cât mai aproape de 0°). Dezavantajul acestui mecanism de îndepărtare al poluanților este utilizarea preponderentă de materiale cu cost ridicat, datorită metodelor de obținere care necesită temperatură sau presiune ridicată, consum mare de curent electric, etc.

Mai este cunoscut că oxidul de zinc este un semiconductor cu bandă interzisă largă, având energia benzii interzise de 3,3 eV [1], cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică foarte bune [2]. Avantajele utilizării ZnO comparativ cu alte materiale cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică, precum dioxidul de titan, includ: ușurința obținerii materialului ZnO sub diverse forme și cu diverse morfologii ((nano)pulberi, straturi subțiri, nanobețe, nanosfere, etc.), costul scăzut de obținere, transmitanță ridicată și pentru că absoarbe o mai largă parte a spectrului UV [3]. Dezavantajele utilizării oxidului de zinc în aplicații fotocatalitice sunt activarea lui numai sub radiație UV (nu și VIS) și recombinația relativ rapidă a sarcinilor fotogenerate (electronii din banda de conducție cu golurile din banda de valență). Domeniul de fotoactivare al ZnO poate fi extins din domeniul UV în VIS prin îngustarea benzii interzise prin procedeul de dopare [4] sau prin asocierea ZnO cu alți oxizi semiconductori. Dezavantajele materialelor prezentate în brevetul citat constau în cantitatea mare de compus organic (rășini) utilizat în sinteză, în spectrul de fotoactivare relativ restrâns (450-500 nm) și în doparea ZnO care se face cu metale scumpe sau rare (precum Ag, Cr, etc.).

Este cunoscut, de asemenea, că fotocatalizatorii sub formă de pulbere au suprafața de contact mai mare comparativ cu cei sub formă de strat subțire și de aceea promovează adsorbția mai bună

[Handwritten signatures]



a moleculelor de poluant organic la suprafața fotocatalizatorului. **Dezavantajul** utilizării pulberilor fotocatalitice este necesitatea recuperării acestora din mediul de lucru, prin tehnici avansate și costisitoare. Din acest motiv se recomandă utilizarea de straturi subțiri în procesele unde fotocataliza joacă un rol esențial, precum suprafețele cu autocurățare fotocatalitică. 10

Sunt cunoscute numeroase metode de obținere a straturilor subțiri pe bază de oxid de zinc, precum depunerea din baie chimică [5], electrodepunerea [6], procesare sonochimică [7]. **Dezavantajele** acestor metode sunt fie consumul ridicat de energie și materii prime, fie suprafața de depunere limitată (sub 1 cm^2).

Este, de asemenea, cunoscut că prin asocierea oxidului de zinc cu oxidul de grafenă (ca materiale compozite), o parte din electronii din banda de conducție a oxidului metalic sunt transferați oxidului de grafenă, reducându-se astfel riscul recombinației sarcinilor, ceea ce conduce la creșterea eficienței fotocatalitice a stratului subțire compozit, comparativ cu stratul subțire de ZnO simplu [8]. **Dezavantajele** materialelor propuse în brevetul citat anterior constau în faptul că necesită o morfologie specială pentru oxidul de zinc (nanobețe) și faptul că sunt fotocatalizatori eficienți numai împotriva poluanților aflați în concentrații ridicate (acid oleic, 150-250ppm).

În plus, oxidul de grafenă (GO), conține grupări funcționale ce pot acționa ca centri de nucleere pentru ZnO, conducând la o mai bună interfață între cele două componente ale materialului compozit, ZnO și GO, [3]. **Dezavantajul** acestor materiale este faptul că se obțin printr-o metodă cu consum mare de energie și care permite acoperirea unei suprafețe relativ mici ($0,72 \text{ cm}^2$). **Un alt dezavantaj** al acestor structuri este faptul că nu este cunoscută hidrofilia lor și, deci, nu pot fi considerate pentru aplicația "suprafețe cu autocurățare fotocatalitică".

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este asigurarea proprietăților de autocurățare fotocatalitică în domeniul UV-VIS de către straturi subțiri compozite pe bază de ZnO și GO.

O altă problemă tehnică pe care o rezolvă invenția este utilizarea unei metode de obținere a straturilor subțiri compozite ce conțin ZnO și GO, bazată pe pulverizarea cu piroliză și tehnica sol-gel, care permit obținerea de straturi uniforme, de dimensiuni semnificative (de la 3 cm^2 până la 100 cm^2), cu cost scăzut și impact redus asupra mediului.

Handwritten signatures: Nicolae, Chiriac, Vlad, UIC, Raf



Straturi subțiri compozite pe bază de oxid de zinc și oxid de grafenă, cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică și metoda de obținere a acestora, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- (a) Obținerea de straturi subțiri compozite cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică sub activare UV-VIS (unghi de contact cu apa mai mic de 10° după condiționare UV- radiație cu iradianță $G=8,3 \text{ W/m}^2$, timp de 24 ore; eficiență de 30-40% în fotodegradarea albastrului de metilen din soluție cu concentrația inițială 10 ppm, după o oră de adsorbție în întuneric, urmată de 8 ore sub iradiere UV-VIS - radiație cu iradianța totală de 55 W/m^2 , din care 5 W/m^2 UV), considerată radiație solară simulată (cu iradianță redusă);
- (b) Creșterea eficienței fotocatalitice sub radiație solară simulată a straturilor subțiri prin asocierea ZnO cu GO, ceea ce extinde domeniul de activare și promovează separarea de sarcini electrice;
- (c) Obținerea de straturi subțiri cu un grad de hidrofilie avansată, care permite udarea bună a suprafețelor și, prin extensie, promovează adsorbția moleculelor de poluant (albastru de metilen și alți poluanți organici din clasa coloranților) pe suprafața fotocatalizatorului;
- (d) Obținerea de straturi subțiri uniforme, cu proprietăți controlate (prin parametrii de depunere și parametrii procesului sol-gel) de dimensiuni semnificative ($3-100 \text{ cm}^2$);
- (e) Utilizarea unei metode de obținere cu cost scăzut, consum mic de energie și aplicabilitate la scară largă.

Se prezintă, în continuare, **un exemplu** de realizare a invenției, în legătură cu figurile:

Fig. 1 – Spectru de difracție cu raze X ale straturilor subțiri compozite pe bază de ZnO și GO

Fig. 2 – Imagine de microscopie electronică de baleiaj(SEM) și unghi de contact a straturilor subțiri compozite pe bază de ZnO și GO

Fig. 3 – Variația eficienței de fotodegradare a albastrului de metilen din soluție, funcție de durataprocesului de fotocataliză sub radiație UV-VIS.

Straturi subțiri compozite pe bază de oxid de zinc și oxid de grafenă, cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică și metoda de obținere a acestora, conform invenției, sunt formate din:

- (1) Un număr de 10-15 ansambluri fotocatalitice, sub formă de straturi subțiri compozite pe bază de ZnO și GO obținute prin depunerea secvențială pe substrat de sticlă sau similar (cu

Aut. C. Bogdan *W. H. H. H.* *Al. C. C.* *Prof.*



suprafața de 3-100 cm²), a unui strat de ZnO (stratul 1) prin pulverizare cu piroliză (spray pyrolysis deposition, SPD) a unei soluții de precursor, și apoi a unui strat de ZnO-GO (stratul 2) prin pulverizarea unui sol (dispersie coloidală) maturat și apoi diluat;

- (2) Soluție de precursor pentru obținerea stratului 1 obținută prin dizolvarea acetatului de zinc dihidratat în solvent apa : etanol (raport volumic 1:1) cu concentrația de 0,15 M, cu adaos de acetilacetonă (1% vol.);
- (3) Sol (dispersie coloidală) pentru obținerea stratului 2 obținut prin amestecarea nanostructurii 2D de carbon (GO) sub formă de dispersie apoasă (30 mg/L) cu acetatul de zinc dihidratat, cu un procent (masic) de GO de 0,5 – 3% și cu mediul continuu alcool izopropilic, IPA – 25 părți și cu un stabilizator monoetanolamina, MEA – 0,75 părți, pentru a obține un sol cu concentrația 0,5 mol/L. Solul este supus agitării magnetice timp de 1 oră, la temperatura de 60 – 70°C, urmată de ultrasonare timp de 1 oră, la temperatură ambientală. După maturare timp de 48 de ore, în atmosferă ambientală, solul este diluat cu alcool izopropilic, IPA, în raport 1:4.
- (4) Metoda de obținere a straturilor subțiri compozite, în două etape:
 - (4.1) Stratul 1, alcătuit din ZnO, este obținut prin pulverizarea soluției de precursor, descrisă anterior la subpunctul (2), pe suprafața de sticlă (sau similar) încălzită la 250°C, cu presiunea gazului purtător (aer) de 1,2 bar, utilizând până la 10 secvențe de depunere, cu 20 până la 60 de secunde pauză între două secvențe consecutive. Stratul subțire astfel obținut, adică stratul depus pe suprafața de sticlă este apoi tratat termic la 450°C timp de până la 5 ore pentru a îndepărta eventualii produși secundari și pentru a crește gradul de cristalinitate al stratului;
 - (4.2) Stratul 2, stratul compozit ZnO-GO, se obține prin metoda sol-gel combinată cu pulverizarea solului compozit ZnO-GO. Solul diluat, obținut conform descrierii anterioare de la subpunctul (3), poate fi apoi pulverizat peste stratul 1 (ZnO), depus anterior pe suprafața de sticlă. Temperatura de depunere a stratului 2, ZnO-GO, poate fi variată între 65 – 100°C, numărul de secvențe de depunere poate fi variat între 15-20 secvențe, iar pauza între două secvențe consecutive poate fi variată între 20 – 90 secunde. Ansamblurile fotocatalitice, care conțin stratul 1 și stratul 2 astfel obținute sunt tratate termic la temperatura de 150°C timp de 2 ore pentru a obține straturi subțiri compozite uniforme, continue, aderente și care prezintă proprietăți de autocurățare fotocatalitică.

Andrei *C. Proje* *H. ...*

UCC *...*





Straturile subțiri astfel obținute sunt caracterizate prin următoarele aspecte:

- Prezintă structură compozită, cu incorporarea atât a oxidului de zinc, cât și a oxidului de grafenă, conform spectrelor de difracție cu raze X prezentate în Fig. 1;
- Prezintă uniformitate, continuitate și aderență la substrat, conform imaginilor de microscopie electronică de baleiaj, prezentate în Fig. 2;
- Prezintă unghi de contact cu apa mai mic de 10° , după condiționare timp de 24 ore (iradiere cu radiație UV), conform Fig. 2;
- Prezintă eficiență fotocatalitică superioară în degradarea albastrului de metilen, sub iradiere cu radiație UV-VIS, comparativ cu radiație UV sau în absența radiației, demonstrând efectul pozitiv al asocierii ZnO și GO prin extinderea domeniului de fotoactivare din UV în UV-VIS, conform Fig. 3. Condițiile de testare au fost: concentrația inițială a soluției de albastru de metilen 10 ppm, 1 oră de adsorbție în absența radiației, urmată de procese de până la 8 ore de:
 - o Fotocataliză sub radiație UV-VISsau
 - o Fotocataliză sub radiație UVsau
 - o Adsorbție, în întuneric.

Metoda de obținere a straturilor subțiri compozite, pe bază de ZnO și GO se caracterizează prin:

- Cost scăzut, consum mic de energie și capacitate de a fi utilizată pentru a obține straturi subțiri pe suprafețe de dimensiuni semnificative (3-100 cm²).

Aut. C. Bogdan H. M. U. C.



Straturi subțiri compozite pe bază de oxid de zinc și oxid de grafenă, cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică și metoda de obținere a acestora

- [1] – Srikant V., Clarke D.R., On the optical bandgap of zinc oxide, Journal of Applied Physics 83 (1998) pp 5447-5451;
- [2] – Valenzuela L., Iglesias A., Faraldos M., Bahamond A., Rosal R., Antimicrobial surfaces with self-cleaning properties functionalized by photocatalytic ZnO electrospayed coatings, Journal of Hazardous Materials 369 (2019) pp 665-673;
- [3] – Prună A., Procedeu de obținere a unui fotocatalizator sub formă de film uniform de tip rețea de nanofire pe bază de oxid de zinc hibridizat cu oxid de grafenă prin electrodepunere în puls dublu, RO 133334 (2020);
- [4] – Bucureșteanu R.C., Metodă fotocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor interioare, și compoziție de vopsea lavabilă biocidă, cu proprietăți fotocatalitice, RO 132438 (2018);
- [5] – Preda N.R., Florica C.F., Enculescu M.M., Zgura I.I., Socol M., Evanghelidis A.I., Costas L.A., Oancea M., Busuioc C., Matei E., Enculescu I.M., Procedeu de obținere prin depunere chimică a unor filme nanostructurate tip rețele formate din structuri monodisperse de oxid de zinc, RO 130846 (2016);
- [6] – Prună A., Procedeu de obținere a unui fotocatalizator flexibil sub formă de film nanostructurat prin electrodepunere în puls dublu, RO 133335 (2020);
- [7] – Ciobanu C., Șerban B.C., Buiu O., Dumbrăvescu N., Marinescu M.R., Ionescu O.N., Avramescu V.M., Senzor chemirezistiv de etanol pe bază de nanocompozite de grafenă și oxid metalic, RO 134143 (2020);
- [8] – Gu J., Jiang L., Li Y., Qiu Z., Wang Q., Wang Z.i, Wu Z., Yao J., Zhang C., Antipollution self-cleaning GO/ZnO-PVDF film and preparation thereof, CN 108722206 (2018).

Prună A. *C. Preda* *Florica C.F.* *Zgura I.I.* *Socol M.* *Evanghelidis A.I.*



Straturi subțiri compozite pe bază de oxid de zinc și oxid de grafenă, cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică și metoda de obținere a acestora

REVENDICĂRI

- 1) Straturi subțiri compozite, *conform invenției*, pe bază de oxid de zinc (ZnO) și oxid de grafenă (GO), cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică, **caracterizate prin aceea că** fiecare strat este un ansamblu fotocatalitic alcătuit din două straturi (stratul 1 și stratul 2), primul strat (stratul 1) fiind compus din ZnO și obținut prin dintr-o soluție de precursor, iar al doilea strat (stratul 2) fiind un strat compozit ZnO-GO care este obținut dintr-un sol (o dispersie coloidală);
- 2) Soluție de precursor pentru obținerea stratului 1, *conform revendicării 1*, **caracterizată prin aceea că** este obținută prin dizolvarea acetatului de zinc dihidratat în solvent apa : etanol (raport volumic 1:1) cu concentrația de 0,15 M, cu adaos de acetilacetonă (1% vol.);
- 3) Sol (dispersie coloidală) pentru obținerea stratului 2, *conform revendicării 1*, **caracterizat prin aceea că** este obținut prin amestecarea nanostructurii 2D de carbon (GO) sub formă de dispersie apoasă (30 mg/L) cu acetatul de zinc dihidratat, cu un procent (masic).de GO de 0,5 – 3%, cu mediul continuu alcool izopropilic, IPA – 25 părți și cu un stabilizator monoetanolamina, MEA – 0,75 părți, pentru a obține un sol cu concentrația 0,5 mol/L. Solul este supus agitării magnetice timp de 1 oră, la temperatura de 60 – 70°C, urmată de ultrasonare timp de 1 oră, la temperatură ambiantală. După maturare timp de 48 de ore, în atmosferă ambiantală, solul este diluat cu alcool izopropilic, IPA, în raport 1:4.
- 4) Metoda de obținere a straturilor subțiri (ansamblurilor fotocatalitice), *conform invenției*, **caracterizate prin aceea că** se compune din următoarele etape de depunere a straturilor:
 - Pentru depunerea stratului 1 (compus din ZnO): soluția de precursor, *conform revendicării 2*, este pulverizată pe suprafața de sticlă (sau similar) încălzită la 250°C, cu presiunea gazului purtător (aer) de 1,2 bar, utilizând până la 10 secvențe de depunere, cu 20 până la 60 de secunde de pauză între două secvențe consecutive. Stratul subțire astfel obținut, adică stratul de ZnO depus pe suprafața de sticlă (stratul 1), este apoi tratat

Ant. Chirilă *Flavia* *Uca* *Coj*



termic la 450°C timp de până la 5 ore pentru a îndepărta eventualii produși secundari și pentru a crește gradul de cristalinitate al stratului;

- Pentru depunerea stratului 2 (compus din ZnO-GO): solul compozit ZnO-GO, conform revendicării 3, se pulverizează peste stratul 1 depus anterior pe substratul de sticlă, încălzită acum la o temperatură între 65 – 100°C, cu un număr de secvențe de depunere între 15 – 20 și cu pauza între două secvențe consecutive între 20 – 90 secunde. Ansamblurile de straturi subțiri fotocatalitice astfel obținute sunt apoi tratate termic la temperatura de 150°C timp de 2 ore, pentru a obține straturi subțiri compozite uniforme, continue, aderente și care prezintă proprietăți de autocurățare fotocatalitică.

Prof. Dr. C. Bogdan - Dr. M. G. - Dr. C. G.



Straturi subțiri compozite pe bază de oxid de zinc și oxid de grafenă, cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică și metoda de obținere a acestora

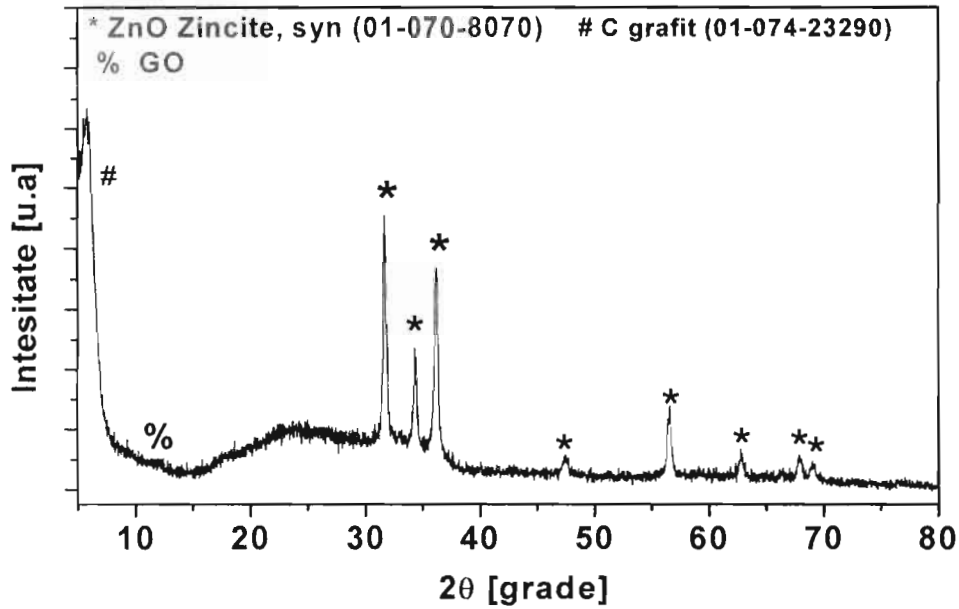


Fig.1. Spectrul de difracție de raze X ale straturilor subțiri compozite pe bază de ZnO și GO

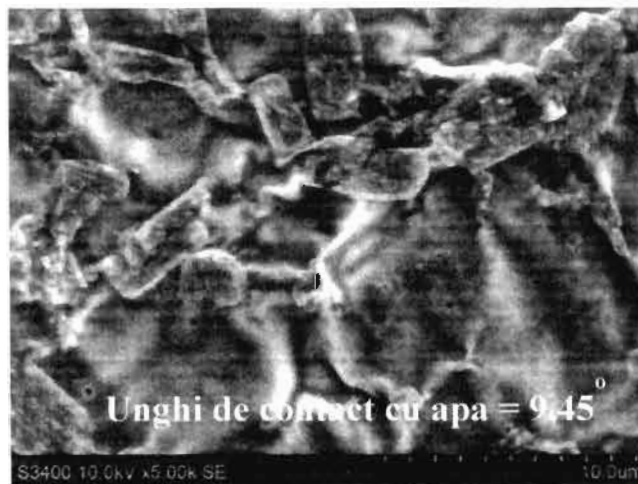


Fig.2. Imagine microscopie electronică de baleiaj (SEM) și unghi de contact al straturilor subțiri compozite pe bază de ZnO și GO

Handwritten signatures and initials.



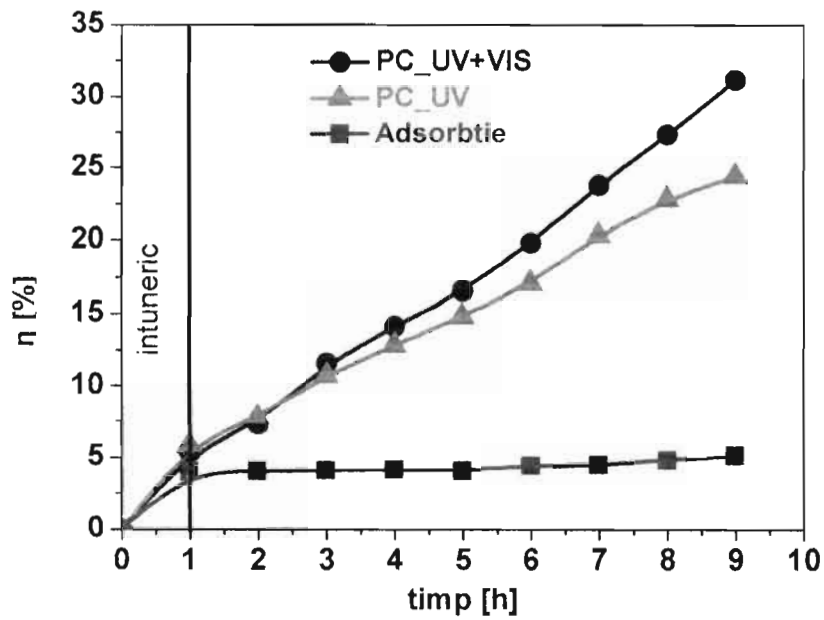


Fig.3. Variația eficienței de fotodegradare a albastrului de metilen din soluție, funcție de durata procesului de fotocataliză

Prof. C. Projeșt

U. G. Ștef



Straturi subțiri compozite pe bază de oxid de zinc și oxid de grafenă, cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică și metoda de obținere a acestora

Invenția se referă la un număr de straturi subțiri compozite pe bază de oxid de zinc (ZnO) și oxid de grafenă (GO) cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică în domeniul UV-VIS și la metoda de obținere a acestora.

Este cunoscut că poluanții organici pot fi îndepărtați de pe suprafețele cu autocurățare prin procesul de fotocataliză, atunci când este promovată adsorbția poluantului pe suprafața fotocatalizatorului. Acest lucru are loc atunci când suprafața cu autocurățare are un grad avansat de hidrofilie (unghiul de contact al apei cu suprafața este mai mic decât 90° și cât mai aproape de 0°). Dezavantajul acestui mecanism de îndepărtare al poluanților este utilizarea preponderentă de materiale cu cost ridicat, datorită metodelor de obținere care necesită temperatură sau presiune ridicată, consum mare de curent electric, etc.

Mai este cunoscut că oxidul de zinc este un semiconductor cu bandă interzisă largă, având energia benzii interzise de 3,3 eV [1], cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică foarte bune [2]. Avantajele utilizării ZnO comparativ cu alte materiale cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică, precum dioxidul de titan, includ: ușurința obținerii materialului ZnO sub diverse forme și cu diverse morfologii ((nano)pulberi, straturi subțiri, nanobețe, nanosfere, etc.), costul scăzut de obținere, transmitanță ridicată și pentru că absoarbe o mai largă parte a spectrului UV [3]. Dezavantajele utilizării oxidului de zinc în aplicații fotocatalitice sunt activarea lui numai sub radiație UV (nu și VIS) și recombinația relativ rapidă a sarcinilor fotogenerate (electronii din banda de conducție cu golurile din banda de valență). Domeniul de fotoactivare al ZnO poate fi extins din domeniul UV în VIS prin îngustarea benzii interzise prin procedeul de dopare [4] sau prin asocierea ZnO cu alți oxizi semiconductori. Dezavantajele materialelor prezentate în brevetul citat constau în cantitatea mare de compus organic (rășini) utilizat în sinteză, în spectrul de fotoactivare relativ restrâns (450-500 nm) și în doparea ZnO care se face cu metale scumpe sau rare (precum Ag, Cr, etc.).

Este cunoscut, de asemenea, că fotocatalizatorii sub formă de pulbere au suprafața de contact mai mare comparativ cu cei sub formă de strat subțire și de aceea promovează adsorbția mai bună

[Handwritten signatures]



a moleculelor de poluant organic la suprafața fotocatalizatorului. **Dezavantajul** utilizării pulberilor fotocatalitice este necesitatea recuperării acestora din mediul de lucru, prin tehnici avansate și costisitoare. Din acest motiv se recomandă utilizarea de straturi subțiri în procesele unde fotocataliza joacă un rol esențial, precum suprafețele cu autocurățare fotocatalitică. 10

Sunt cunoscute numeroase metode de obținere a straturilor subțiri pe bază de oxid de zinc, precum depunerea din baie chimică [5], electrodepunerea [6], procesare sonochimică [7]. **Dezavantajele** acestor metode sunt fie consumul ridicat de energie și materii prime, fie suprafața de depunere limitată (sub 1 cm^2).

Este, de asemenea, cunoscut că prin asocierea oxidului de zinc cu oxidul de grafenă (ca materiale compozite), o parte din electronii din banda de conducție a oxidului metalic sunt transferați oxidului de grafenă, reducându-se astfel riscul recombinației sarcinilor, ceea ce conduce la creșterea eficienței fotocatalitice a stratului subțire compozit, comparativ cu stratul subțire de ZnO simplu [8]. **Dezavantajele** materialelor propuse în brevetul citat anterior constau în faptul că necesită o morfologie specială pentru oxidul de zinc (nanobețe) și faptul că sunt fotocatalizatori eficienți numai împotriva poluanților aflați în concentrații ridicate (acid oleic, 150-250ppm).

În plus, oxidul de grafenă (GO), conține grupări funcționale ce pot acționa ca centri de nucleere pentru ZnO, conducând la o mai bună interfață între cele două componente ale materialului compozit, ZnO și GO, [3]. **Dezavantajul** acestor materiale este faptul că se obțin printr-o metodă cu consum mare de energie și care permite acoperirea unei suprafețe relativ mici ($0,72 \text{ cm}^2$). **Un alt dezavantaj** al acestor structuri este faptul că nu este cunoscută hidrofilia lor și, deci, nu pot fi considerate pentru aplicația "suprafețe cu autocurățare fotocatalitică".

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este asigurarea proprietăților de autocurățare fotocatalitică în domeniul UV-VIS de către straturi subțiri compozite pe bază de ZnO și GO.

O altă problemă tehnică pe care o rezolvă invenția este utilizarea unei metode de obținere a straturilor subțiri compozite ce conțin ZnO și GO, bazată pe pulverizarea cu piroliză și tehnica sol-gel, care permit obținerea de straturi uniforme, de dimensiuni semnificative (de la $3 \text{ până la } 100 \text{ cm}^2$), cu cost scăzut și impact redus asupra mediului.

Aut. Chirilă Vlad UIC Raf



Straturi subțiri compozite pe bază de oxid de zinc și oxid de grafenă, cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică și metoda de obținere a acestora, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- (a) Obținerea de straturi subțiri compozite cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică sub activare UV-VIS (unghi de contact cu apa mai mic de 10° după condiționare UV- radiație cu iradianță $G=8,3 \text{ W/m}^2$, timp de 24 ore; eficiență de 30-40% în fotodegradarea albastrului de metilen din soluție cu concentrația inițială 10 ppm, după o oră de adsorbție în întuneric, urmată de 8 ore sub iradiere UV-VIS - radiație cu iradianța totală de 55 W/m^2 , din care 5 W/m^2 UV), considerată radiație solară simulată (cu iradianță redusă);
- (b) Creșterea eficienței fotocatalitice sub radiație solară simulată a straturilor subțiri prin asocierea ZnO cu GO, ceea ce extinde domeniul de activare și promovează separarea de sarcini electrice;
- (c) Obținerea de straturi subțiri cu un grad de hidrofilie avansată, care permite udarea bună a suprafețelor și, prin extensie, promovează adsorbția moleculelor de poluant (albastru de metilen și alți poluanți organici din clasa coloranților) pe suprafața fotocatalizatorului;
- (d) Obținerea de straturi subțiri uniforme, cu proprietăți controlate (prin parametrii de depunere și parametrii procesului sol-gel) de dimensiuni semnificative ($3-100 \text{ cm}^2$);
- (e) Utilizarea unei metode de obținere cu cost scăzut, consum mic de energie și aplicabilitate la scară largă.

Se prezintă, în continuare, **un exemplu** de realizare a invenției, în legătură cu figurile:

Fig. 1 – Spectru de difracție cu raze X ale straturilor subțiri compozite pe bază de ZnO și GO

Fig. 2 – Imagine de microscopie electronică de baleiaj(SEM) și unghi de contact a straturilor subțiri compozite pe bază de ZnO și GO

Fig. 3 – Variația eficienței de fotodegradare a albastrului de metilen din soluție, funcție de durataprocesului de fotocataliză sub radiație UV-VIS.

Straturi subțiri compozite pe bază de oxid de zinc și oxid de grafenă, cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică și metoda de obținere a acestora, conform invenției, sunt formate din:

- (1) Un număr de 10-15 ansambluri fotocatalitice, sub formă de straturi subțiri compozite pe bază de ZnO și GO obținute prin depunerea secvențială pe substrat de sticlă sau similar (cu

Aut. C. Bogdan



suprafața de 3-100 cm²), a unui strat de ZnO (stratul 1) prin pulverizare cu piroliză (spray pyrolysis deposition, SPD) a unei soluții de precursor, și apoi a unui strat de ZnO-GO (stratul 2) prin pulverizarea unui sol (dispersie coloidală) maturat și apoi diluat;

- (2) Soluție de precursor pentru obținerea stratului 1 obținută prin dizolvarea acetatului de zinc dihidratat în solvent apa : etanol (raport volumic 1:1) cu concentrația de 0,15 M, cu adaos de acetilacetonă (1% vol.);
- (3) Sol (dispersie coloidală) pentru obținerea stratului 2 obținut prin amestecarea nanostructurii 2D de carbon (GO) sub formă de dispersie apoasă (30 mg/L) cu acetatul de zinc dihidratat, cu un procent (masic) de GO de 0,5 – 3% și cu mediul continuu alcool izopropilic, IPA – 25 părți și cu un stabilizator monoetanolamina, MEA – 0,75 părți, pentru a obține un sol cu concentrația 0,5 mol/L. Solul este supus agitării magnetice timp de 1 oră, la temperatura de 60 – 70°C, urmată de ultrasonare timp de 1 oră, la temperatură ambientală. După maturare timp de 48 de ore, în atmosferă ambientală, solul este diluat cu alcool izopropilic, IPA, în raport 1:4.
- (4) Metoda de obținere a straturilor subțiri compozite, în două etape:
 - (4.1) Stratul 1, alcătuit din ZnO, este obținut prin pulverizarea soluției de precursor, descrisă anterior la subpunctul (2), pe suprafața de sticlă (sau similar) încălzită la 250°C, cu presiunea gazului purtător (aer) de 1,2 bar, utilizând până la 10 secvențe de depunere, cu 20 până la 60 de secunde pauză între două secvențe consecutive. Stratul subțire astfel obținut, adică stratul depus pe suprafața de sticlă este apoi tratat termic la 450°C timp de până la 5 ore pentru a îndepărta eventualii produși secundari și pentru a crește gradul de cristalinitate al stratului;
 - (4.2) Stratul 2, stratul compozit ZnO-GO, se obține prin metoda sol-gel combinată cu pulverizarea solului compozit ZnO-GO. Solul diluat, obținut conform descrierii anterioare de la subpunctul (3), poate fi apoi pulverizat peste stratul 1 (ZnO), depus anterior pe suprafața de sticlă. Temperatura de depunere a stratului 2, ZnO-GO, poate fi variată între 65 – 100°C, numărul de secvențe de depunere poate fi variat între 15-20 secvențe, iar pauza între două secvențe consecutive poate fi variată între 20 – 90 secunde. Ansamblurile fotocatalitice, care conțin stratul 1 și stratul 2 astfel obținute sunt tratate termic la temperatura de 150°C timp de 2 ore pentru a obține straturi subțiri compozite uniforme, continue, aderente și care prezintă proprietăți de autocurățare fotocatalitică.

And *C. Proje* *H. ...*

UCC *...*



✍

Straturile subțiri astfel obținute sunt caracterizate prin următoarele aspecte:

- Prezintă structură compozită, cu incorporarea atât a oxidului de zinc, cât și a oxidului de grafenă, conform spectrelor de difracție cu raze X prezentate în Fig. 1;
- Prezintă uniformitate, continuitate și aderență la substrat, conform imaginilor de microscopie electronică de baleiaj, prezentate în Fig. 2;
- Prezintă unghi de contact cu apa mai mic de 10° , după condiționare timp de 24 ore (iradiere cu radiație UV), conform Fig. 2;
- Prezintă eficiență fotocatalitică superioară în degradarea albastrului de metilen, sub iradiere cu radiație UV-VIS, comparativ cu radiație UV sau în absența radiației, demonstrând efectul pozitiv al asocierii ZnO și GO prin extinderea domeniului de fotoactivare din UV în UV-VIS, conform Fig. 3. Condițiile de testare au fost: concentrația inițială a soluției de albastru de metilen 10 ppm, 1 oră de adsorbție în absența radiației, urmată de procese de până la 8 ore de:
 - o Fotocataliză sub radiație UV-VISsau
 - o Fotocataliză sub radiație UVsau
 - o Adsorbție, în întuneric.

Metoda de obținere a straturilor subțiri compozite, pe bază de ZnO și GO se caracterizează prin:

- Cost scăzut, consum mic de energie și capacitate de a fi utilizată pentru a obține straturi subțiri pe suprafețe de dimensiuni semnificative (3-100 cm²).

Aut. C. Proje. H. U. C.



Straturi subțiri compozite pe bază de oxid de zinc și oxid de grafenă, cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică și metoda de obținere a acestora

- [1] – Srikant V., Clarke D.R., On the optical bandgap of zinc oxide, Journal of Applied Physics 83 (1998) pp 5447-5451;
- [2] – Valenzuela L., Iglesias A., Faraldos M., Bahamond A., Rosal R., Antimicrobial surfaces with self-cleaning properties functionalized by photocatalytic ZnO electrospayed coatings, Journal of Hazardous Materials 369 (2019) pp 665-673;
- [3] – Prună A., Procedeu de obținere a unui fotocatalizator sub formă de film uniform de tip rețea de nanofire pe bază de oxid de zinc hibridizat cu oxid de grafenă prin electrodepunere în puls dublu, RO 133334 (2020);
- [4] – Bucureșteanu R.C., Metodă fotocatalitică pentru dezinfecția suprafețelor interioare, și compoziție de vopsea lavabilă biocidă, cu proprietăți fotocatalitice, RO 132438 (2018);
- [5] – Preda N.R., Florica C.F., Enculescu M.M., Zgura I.I., Socol M., Evanghelidis A.I., Costas L.A., Oancea M., Busuioc C., Matei E., Enculescu I.M., Procedeu de obținere prin depunere chimică a unor filme nanostructurate tip rețele formate din structuri monodisperse de oxid de zinc, RO 130846 (2016);
- [6] – Prună A., Procedeu de obținere a unui fotocatalizator flexibil sub formă de film nanostructurat prin electrodepunere în puls dublu, RO 133335 (2020);
- [7] – Ciobanu C., Șerban B.C., Buiu O., Dumbrăvescu N., Marinescu M.R., Ionescu O.N., Avramescu V.M., Senzor chemirezistiv de etanol pe bază de nanocompozite de grafenă și oxid metalic, RO 134143 (2020);
- [8] – Gu J., Jiang L., Li Y., Qiu Z., Wang Q., Wang Z.i, Wu Z., Yao J., Zhang C., Antipollution self-cleaning GO/ZnO-PVDF film and preparation thereof, CN 108722206 (2018).

Prună A. *C. Bocu* *Șerban B.C.* *M. Enculescu* *C. Ciobanu*



Straturi subțiri compozite pe bază de oxid de zinc și oxid de grafenă, cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică și metoda de obținere a acestora

REVENDICĂRI

- 1) Straturi subțiri compozite, *conform invenției*, pe bază de oxid de zinc (ZnO) și oxid de grafenă (GO), cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică, **caracterizate prin aceea că** fiecare strat este un ansamblu fotocatalitic alcătuit din două straturi (stratul 1 și stratul 2), primul strat (stratul 1) fiind compus din ZnO și obținut prin dintr-o soluție de precursor, iar al doilea strat (stratul 2) fiind un strat compozit ZnO-GO care este obținut dintr-un sol (o dispersie coloidală);
- 2) Soluție de precursor pentru obținerea stratului 1, *conform revendicării 1*, **caracterizată prin aceea că** este obținută prin dizolvarea acetatului de zinc dihidratat în solvent apa : etanol (raport volumic 1:1) cu concentrația de 0,15 M, cu adaos de acetilacetonă (1% vol.);
- 3) Sol (dispersie coloidală) pentru obținerea stratului 2, *conform revendicării 1*, **caracterizat prin aceea că** este obținut prin amestecarea nanostructurii 2D de carbon (GO) sub formă de dispersie apoasă (30 mg/L) cu acetatul de zinc dihidratat, cu un procent (masic).de GO de 0,5 – 3%, cu mediul continuu alcool izopropilic, IPA – 25 părți și cu un stabilizator monoetanolamina, MEA – 0,75 părți, pentru a obține un sol cu concentrația 0,5 mol/L. Solul este supus agitării magnetice timp de 1 oră, la temperatura de 60 – 70°C, urmată de ultrasonare timp de 1 oră, la temperatură ambiantală. După maturare timp de 48 de ore, în atmosferă ambiantală, solul este diluat cu alcool izopropilic, IPA, în raport 1:4.
- 4) Metoda de obținere a straturilor subțiri (ansamblurilor fotocatalitice), *conform invenției*, **caracterizate prin aceea că** se compune din următoarele etape de depunere a straturilor:
 - Pentru depunerea stratului 1 (compus din ZnO): soluția de precursor, *conform revendicării 2*, este pulverizată pe suprafața de sticlă (sau similar) încălzită la 250°C, cu presiunea gazului purtător (aer) de 1,2 bar, utilizând până la 10 secvențe de depunere, cu 20 până la 60 de secunde de pauză între două secvențe consecutive. Stratul subțire astfel obținut, adică stratul de ZnO depus pe suprafața de sticlă (stratul 1), este apoi tratat

Ant. Chiriac *Stavru* *Uca* *Coj*



termic la 450°C timp de până la 5 ore pentru a îndepărta eventualii produși secundari și pentru a crește gradul de cristalinitate al stratului;

- Pentru depunerea stratului 2 (compus din ZnO-GO): solul compozit ZnO-GO, conform revendicării 3, se pulverizează peste stratul 1 depus anterior pe substratul de sticlă, încălzită acum la o temperatură între 65 – 100°C, cu un număr de secvențe de depunere între 15 – 20 și cu pauza între două secvențe consecutive între 20 – 90 secunde. Ansamblurile de straturi subțiri fotocatalitice astfel obținute sunt apoi tratate termic la temperatura de 150°C timp de 2 ore, pentru a obține straturi subțiri compozite uniforme, continue, aderente și care prezintă proprietăți de autocurățare fotocatalitică.

Prof. Dr. C. Bogdan - Dr. M. G. - Dr. C. G.



Straturi subțiri compozite pe bază de oxid de zinc și oxid de grafenă, cu proprietăți de autocurățare fotocatalitică și metoda de obținere a acestora

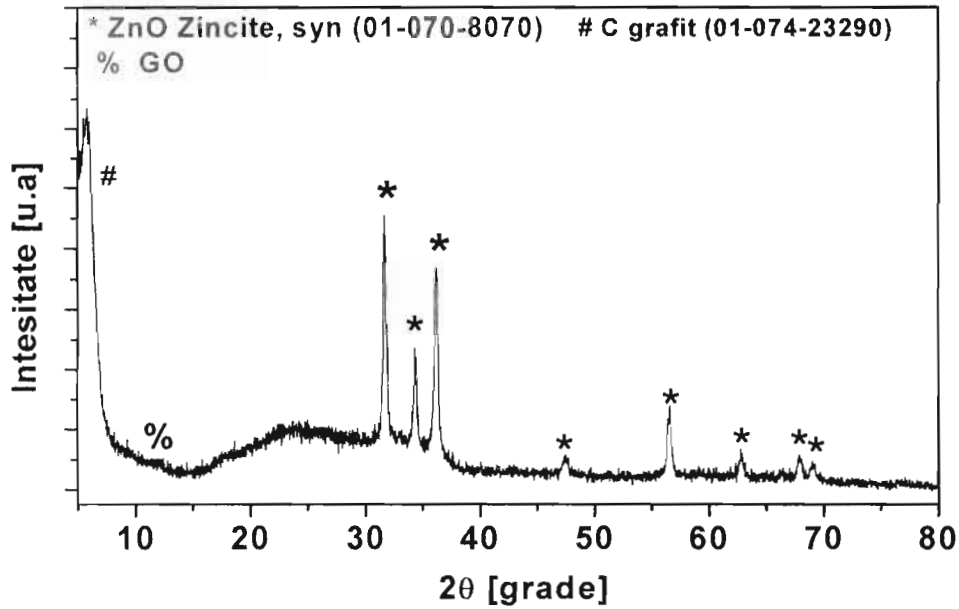


Fig.1. Spectrul de difracție de raze X ale straturilor subțiri compozite pe bază de ZnO și GO

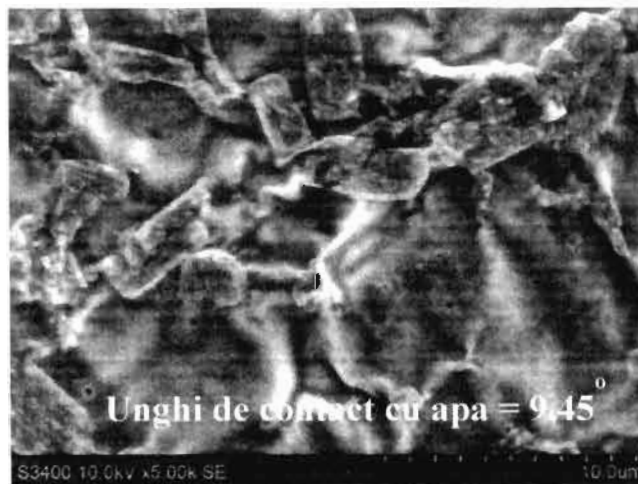


Fig.2. Imagine microscopie electronică de baleiaj (SEM) și unghi de contact al straturilor subțiri compozite pe bază de ZnO și GO

Handwritten signatures and initials.



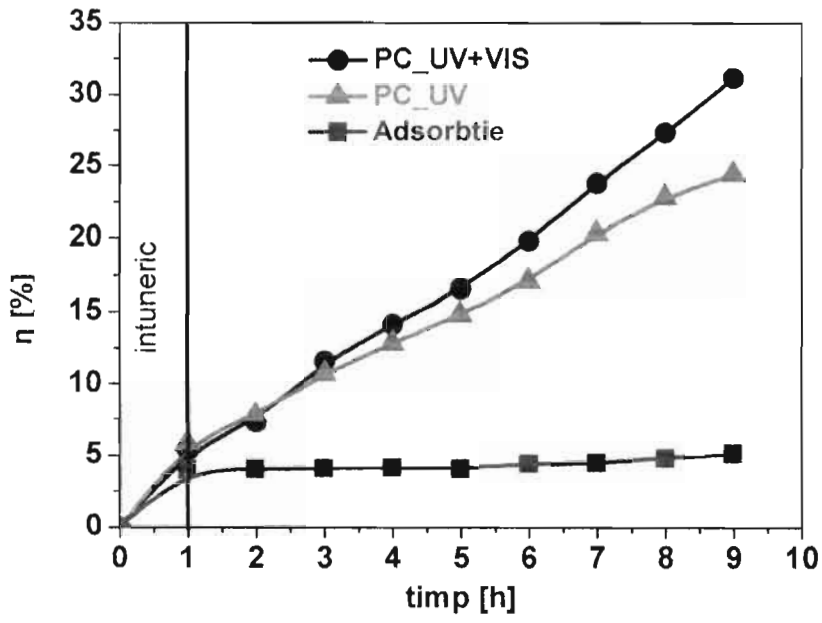


Fig.3. Variația eficienței de fotodegradare a albastrului de metilen din soluție, funcție de durata procesului de fotocataliză

Ant. C. Projeat

U. G. Cojocaru

