



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00504

(22) Data de depozit: 10/08/2020

(41) Data publicării cererii:  
28/02/2022 BOPI nr. 2/2022

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,  
ȘOS.PANDURI, NR.90, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• STAMATIN ȘERBAN NICOLAE,  
STR. LACUL PLOPULUI, NR.2, BL. P65,  
SC.1, ET.4, AP.13, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• NICHITA CORNELIA, STR.ȘTIRBEI VODĂ,  
NR.107, BL.C24, SC.1, ET.8, AP.29,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• STAMATIN IOAN, STR.LACUL PLOPULUI  
NR.2, BL.P65, SC.1, ET.4, AP.13,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(54) FILME SUBȚIRI 2D DE CARBONITRURĂ GRAFICĂ  
DEPUSE PRIN POLIMERIZARE ÎN PLASMĂ  
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la filme subțiri 2D de carbonitrură  $C_3N_4$  cu structură grafică, omogenă și izotropă depuse prin polimerizare în plasmă de curent continuu și la un procedeu de obținere a acestora. Filmele subțiri 2D conform invenției prezintă o structură lipsită de impurități de  $O_2$ ,  $H_2$  și precursori nereacționați, cu separare eficientă electron - gol și o lărgime a benzii interzise cuprinsă între 2,65...2,75 eV, o lărgime a benzii de conducție cuprinsă între -0,27...-0,33 eV și o lărgime a benzii de valență cuprinsă între 2,38...2,42 eV, având dimensiunea grosimii de strat cuprinsă între 75...85 nm. Procedeu conform invenției constă într-un proces de sinteză care se realizează în vid la 10...30 mTorr, într-o singură

etapă, prin sublimarea precursorilor chimici solizi cu conținut de azot și structuri conjugate, la o temperatură cuprinsă între 220...235°C, angrenați cu ajutorul gazului purtător de argon la un debit cuprins între 5...7 l/h și depunerea precursorilor chimici sublimați, pe plăcuțe de sticlă peliculizate cu oxid de staniu dopat cu fluor FTO, cu rol de strat conductiv, la o tensiune a plasmei cuprinsă între 230...250 V, rezultând filme subțiri 2D de carbonitrură grafică cu structură omogenă, izotropă și proprietăți morfo - structurale superioare.

Revendicări: 3  
Figuri: 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a	2020 00 504
Data depozit	10-08-2020

10

## FILME SUBȚIRI 2D DE CARBONITRURĂ GRAFITICĂ DEPUSE PRIN POLIMERIZARE ÎN PLASMĂ ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

Invenția se referă la un nou tip de filme subțiri 2D de carbonitrură cu structură grafitică, omogenă și izotropă, depuse prin polimerizare în plasmă de curent continuu și la procedeul de obținere a acestora.

Se cunoaște faptul că carbonitrura ( $C_3N_4$ ) este un material semiconductor compus numai din atomi de carbon și azot, fiind unul dintre cei mai stabili polimeri din familia carbonitruirilor și care poate avea cinci tipuri de faze cristaline și anume  $\alpha$ ,  $\beta$ , cubică, pseudocubică și grafitică.

Literatura de specialitate menționează importanța carbonitruirii grafitice datorită proprietăților specifice de semiconductor, respectiv lărgimea benzii interzise de 2.7eV și marginile benzilor de valență (BV) și de conducție (BC) situate la 2.4 eV(BV) respectiv -1,1eV(BC), valori determinate prin metoda Mott Schottky precum și a proprietăților fizico-chimice cum ar fi: capacitatea de absorbție a radiației electromagnetice din spectrul vizibil, rezistența la temperaturile înalte și la mediile puternic acide și alcaline [1].

Datorită proprietăților sale, carbonitrura grafitică poate fi folosită în diverse domenii, cum ar fi descompunerea fotocatalitică a apei, reducerea electrocatalitică a dioxidului de carbon, degradarea poluanților, sinteze organice și dezinfecție [2].

Se cunoaște faptul că carbonitrura grafitică ( $g-C_3N_4$ ) este forma cea mai stabilă din clasa carbonitruirilor, fiind un semiconductor și un fotocatalizator eficient pentru o mare varietate de reacții, datorită stabilității termice și chimice ridicate [3,4].

Structura quasi bidimensională a carbonitruirii grafitice a fost stabilită ca fiind, un polimer alcătuit din domenii 2D de carbonitrură interconectate de lanțuri de tri-s-triazină prin cel de-al doilea atom de azot (figura 1) [1].

Carbonitrura grafitică în forma complet polimerizată are un număr de atomi de carbon raportat la numărul de atomi de azot, în raport de 0.75. Acest raport nu poate fi obținut întrucât în componența carbonitruirii grafitice întâlnim și atomi de hidrogen în proporție de 1-2%, în funcție de metoda de sinteză aplicată [5].

Sunt cunoscute procedee de obținere a carbonitruirii grafitice cum ar fi: policondensarea termică, sinteza ionotermică, sinteza rapidă asistată de microunde și sinteza prin autoasamblare moleculară [6,7].



*[Handwritten signature]*

Plasma oferă avantajul de a genera noi tipuri de structuri și în anumite condiții de descărcare în plasma de curent continuu, în vid se pot realiza filme cu structură omogenă și izotropă [8].

Se cunoaște faptul că procedeul de polimerizare în plasmă se bazează pe descărcare în plasma care are loc între doi electrozi plan paraleli în care se injectează un flux de gaze, format din gazul purtător (ex heliu, argon, azot) și gazul precursor, pentru a forma filme polimerice.

Polimerizarea în plasmă este determinată de ciocnirea electronilor și ionilor gazului purtător din descărcarea electrică cu moleculele precursorilor chimici în stare gazoasă, proces care induce formarea de radicali și ioni moleculari care prin depunerea lor pe suport inițiază o polimerizare competitivă de tip radicalică și/sau ionică.

Precursorii chimici pot fi în stare gazoasă, lichidă sau solidă (ex melamină, cianamidă, dicianamidă, uree și tiouree). Dintre precursori chimici solizi menționați mai sus, doar melamina este stabilă fără a suferi degradare termică înainte de a fi introdusă în plasmă.

În cazul precursorilor solizi polimerizarea în plasmă devine inefficientă deoarece presiunea de vapori a acestora este foarte mică și precursorii necesită încălzire, pentru a ajunge în stare de vapori și ar putea fi angrenați de gazul purtător.

## Bibliografie

1. M. Zhao, „Synthesis of graphitic carbon nitride from different precursors by fractional thermal polymerization method and their visible light induced photocatalytic activities,” Journal Of Alloys and Compunds, 2017
2. Wen, Jiuqing, et al. "A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts." Applied surface science 391 (2017): 72-123.
3. Thomas, Arne, Anna Fischer, Frederic Goettmann, Markus Antonietti, Jens-Oliver Müller, Robert Schlögl, and Johan M. Carlsson. "Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts." Journal of Materials Chemistry 18, no. 41 (2008): 4893-4908.
4. Wang, Xinchun, Siegfried Blechert, and Markus Antonietti. "Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis." Acs Catalysis 2, no. 8 (2012): 1596-1606.
5. C. Tseng, „Thermodynamic analysis of a photoelectrochemical hydrogen production system,” International Journal of Hydrogen Energy, nr. 35, pp. 2781-2785, 2010
6. Wen, Jiuqing, et al. "A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts." Applied surface science 391 (2017): 72-123.
7. Ye, Sheng, et al. "A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for photocatalytic water splitting and CO<sub>2</sub> reduction." Applied Surface Science 358 (2015): 15-27.
8. Yasuda, H. Ki. Plasma polymerization. Academic press, 2012



B/ing

Produsele cunoscute și procedeele de obținere a acestora prezintă o serie de dezavantaje cum ar fi, pentru produse: prezența impurităților de  $O_2$  și  $H_2$ , structura dezordonată și defecte datorate eliminării incomplete a precursorilor chimici ce nu au reacționat, ceea ce conduce la reducerea separării perechilor electron-gol și la creșterea valorii benzii interzise (mai mare de 2.7 eV considerată valoare standard), respectiv a benzii de conducție și diminuează proprietățile de fotocatalizator și fotoconductor. În privința procedeeleor de obținere putem menționa: imposibilitatea de a produce carbonitrură grafitică în forma complet polimerizată cu un număr de atomi de carbon raportat la numărul de atomi de azot, în raport de 0.75, imposibilitatea conversiei 100% a precursorilor chimici în carbonitrură grafitică, prezența compușilor de reacție secundari, durata mare de sinteză de aproximativ 4h, temperatura ridicată (peste  $550^\circ C$ ) și necesitatea aplicării mai multor etape tehnologice cum ar fi solubilizarea și omogenizarea precursorilor chimici, necesitatea etapei suplimentare de separare a precursorilor nereacționați prin extracție solvent-solvent, toxicitatea și costul ridicat al solvenților utilizați la solubilizarea și separarea precursorilor chimici, tratarea suprafețelor de depunere cu diverse substanțe cu rol conductiv și depunerea carbonitrurii grafitice printr-un proces de pulverizare.

Un alt dezavantaj în cazul procedeeleor, în mod special pentru polimerizarea în plasmă, îl reprezintă faptul că descărcarea în plasma se realizează cu utilizarea de electrozi plan paraleli care determină distribuția neuniformă a câmpului electric, a ionilor și respectiv a radicalilor implicați în polimerizare, precum și faptul că electrodul catodic este în general și suport pentru depunere a filmelor, ceea ce conduce la modificarea distribuției câmpului electric și a fluxului plasmei direcționat spre suportul de depunere, materialele rezultate fiind neomogene și neizotrope.

**Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că, se obțin filme subțiri de carbonitrură grafitică care prezintă structură omogenă, izotropă, cu o grosime de strat cuprinsă între 75...85nm și bandă interzisă cuprinsă între 2.65...2.75 eV, banda de conducție cuprinsă între -0.27...-0.33eV și bandă de valență cuprinsă între 2.38...2.42 eV, printr-un procedeu special conceput, de polimerizare în plasmă de curent continuu în vid, a precursorilor chimici (compuși sursa de azot cu stuctura conjugata ex: melamină  $C_6H_6N_6$ , cianamidă  $CH_2N_2$ , dicianamidă  $C_2H_4N_4$ , uree  $CH_4N_2O$  și tiouree  $CH_4N_2S$ ) aplicând o geometrie specifică de poziționare a electrozilor cu profil Rogowski de tip concav-convex, în care catodul utilizat este cilindric și conferă omogenitate campului electric și control dirijat al fluxului plasmei către suportul de depunere, care este situat în partea centrală axial simetrică a catodului, procedeu care elimină inconvenientele menționate.**



B. Mung

**Procedeele conform invenției înlătură dezavantajele produselor cunoscute, prin aceea** că, sunt eliminate impuritățile de  $O_2$  și  $H_2$  și precursori chimici nereactionați, filmele subțiri din carbonitrură grafitică cu dimensiunea grosimii de strat cuprinsă între 75...85nm având structură omogenă și izotropă fără defecte, ceea ce permite separarea eficientă electron-gol, și o lărgime a benzii interzise de 2.65...2.75 eV, a benzii de conducție de -0.27...-0.33eV și a benzii de valență de 2.38...2.42 eV, proprietăți demonstrate prin investigații de spectroscopie FTIR, UV-VIS (metoda Tauc) și spectroscopie de impedanță (metoda Mott Schottky) precum și prin microscopie electronică de baleaj SEM, pentru evidențierea topografiei și a grosimii de strat.

**Procedeele conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea** că, folosește metoda de sinteză prin polimerizare în plasmă de curent continuu în condiții de vid, a precursorilor chimici specifici (compuși sursă de azot cu structură conjugată: melamină  $C_6H_6N_6$ , cianamidă  $CH_2N_2$ , dicianamidă  $C_2H_4N_4$ , uree  $CH_4N_2O$  și tiouree  $CH_4N_2S$ ) care sunt introduși într-un tub de sticlă, imersat într-o baie de ulei și încălziți la temperatura 220...235°C pentru a ajunge în stare de vapori, etapă urmată de antrenarea precursorilor în stare de vapori în incinta de sticlă cu ajutorul gazului purtător argon cu debit 90...110 mL/minut și realizarea procesului de descărcare în plasmă prin utilizarea electrozilor Rogowski de tip concav-convex care asigură un control dirijat al fluxului de plasma pe suportul de depunere pretratată cu FTO (oxid de staniu dopat cu fluor) cu rol conductiv, rezultând filme subțiri 2D de carbonitrură grafitică.

**Procedeele conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea** că, elimină etapele tehnologice de solubilizare, omogenizare și separare (extracție solvent-solvent) în solvenți - folosind un sistem de evaporare-sublimare directă la o temperatură cuprinsă între 220...235°C proces urmat de depunerea precursorilor în stare gazoasă pe plăcuțe de sticlă pretratate cu FTO (oxid de staniu dopat cu fluor) cu rol de strat conductiv și utilizarea de electrozi Rogowski de tip concav-convex care asigură generarea unei plasmă omogene și un control dirijat al fluxului de plasma pe suportul de depunere, rezultând filme subțiri 2D de carbonitrură grafitică lipsite de impurități ( $O_2$ ,  $H_2$  și precursori nereactionați) cu structură omogenă, având dimensiunea grosimii de strat cuprinsă între 75...85nm, procedeul de polimerizare în plasmă având un timp de sinteză cuprins între 60... 90 minute.

**Procedeele conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea** că, se elimină reacțiile intermediare de polimerizare și policondensare specifice metodelor clasice și produșii secundari de reacție, polimerizarea având loc în plasma de curent continuu la



Blung

6

valoarea tensiunii de 230...250 V, în vid la presiuni sub 10 mTorr, în atmosferă de argon, ceea ce conduce la o conversie de 100% a precursorilor chimici în carbonitrură grafitică și la un raport al numărului de atomi de carbon raportat la numărul de atomi de azot, cuprins între 0,73...0.76.

**Avantajele produsului conform invenției constau în aceea că prezintă structură omogenă, izotropă, lipsită de impurități de O<sub>2</sub> și H<sub>2</sub> și precursori nerecționați, ceea ce permite separarea eficientă electron-gol, și implicit o lărgime a benzii interzise de 2.65...2.75 eV, a benzii de conducție de -0.27...-0.33eV și a benzii de valență de 2.38...2.42, având dimensiunea grosimii de strat cuprinsă între 75...85nm.**

**Avantajele procedeelelor de obținere a filmelor de carbonitrură grafitică, conform invenției constau în aceea că:**

- se pot utiliza precursori chimici solizi care pot fi antrenați de gazul purtător în spațiul de descărcare în plasmă după ce în prealabil sunt aduși în stare de vapori
- nu se utilizează solvenți de solubilizare sau de purificare
- timpul de sinteză prin polimerizare în plasmă este semnificativ mai mic, respectiv 60...90 minute fata de 8 ore în cazul procedeelelor clasice (4 ore de sinteză și 4 ore purificare)
- sinteza și depunerea prin polimerizare în plasmă de curent continuu are loc în vid ceea ce determină creșterea presiunii de vapori și asigură sublimarea precursorilor la temperaturi mai mici de 220...235<sup>0</sup>C comparativ cu procedeele clasice care au loc la 450...550<sup>0</sup>C (policondensare termica, sinteza ionotermică, sinteza rapida asistata de microunde, sinteza prin autoasamblare moleculara) metoda aplicată fiind nepoluantă, eficientă și rapidă.
- utilizarea catodului cu profil Rogowski negativ asigură faptul că suportul unde are loc polimerizarea în plasmă este izolat electric față de anod și catod și poate fi aplicat un potențial catod-suport independent, care modulează selectivitatea și transportul speciilor de ioni și prin urmare polimerizarea în plasmă prin acest procedeu conduce la selectivitatea extragerii ionilor din plasmă, ioni specifici pentru a induce polimerizarea ionică și/sau radicalică.
- se utilizează o geometrie specifica în care profilurile electrozilor controlează natura și tipul de plasmă, respectiv spațiul anodic, spațiul catodic și fluxul de plasmă și direcționarea acesteia.

Rezultatele investigații morfo-structurale, prin spectroscopie FTIR, UV-VIS (metoda Tauc) și spectroscopie de impedanță (metoda Mott Schottky), precum și prin microscopie electronică de baleaj SEM, a carbonitrurii grafitice depusă sub formă de filme subțiri 2D pe plăcuțe de sticlă pretratate cu FTO (oxid de staniu dopat cu fluor) realizate în urma elaborării



procedeelor de sinteză, prin polimerizare în plasmă de curent continuu în vid, permit utilizarea acestora în domenii cum ar fi: descompunerea fotocatalitică a apei, fotodegradarea contaminanților din mediu, reducerea electrochimică a dioxidului de carbon, sinteze organice și dezinfecție.

**Se prezintă în continuare 1 exemplu de realizare a invenției.**

**Sinteza carbonitrurii grafitice prin polimerizare în plasmă de curent continuu**

**Pregătirea instalației**

Instalația de polimerizare în plasmă de curent continuu constă într-un clopot de sticlă în interiorul căruia sunt poziționați într-o geometrie specifică catodul cu profil Rogowski negativ cu formă cilindrică concavă și anodul cu profil Rogowski pozitiv. Incinta de sticlă este prevăzută lateral cu un sistem tubular de sticlă care prezintă robinete de închidere/ deschidere și asigură transportul în faza gazoasă a precursorilor chimici și a gazului purtător de argon, în interiorul clopotului de sticlă.

Într-o primă etapă se vedează clopotul din sticlă până la o presiune de ordinul 8 mTorr, proces care are timp de 20...30 de minute, după care se conectează furtunul de alimentare cu argon și în momentul în care condițiile necesare începerii experimentului sunt îndeplinite, respectiv este creat și stabilizat vidul la valoarea de 8 mTorr și precursorii chimici sunt în stare de sublimare, atât sistem tubular de sticlă cât și clopotul sunt umplute cu argon, debitul de gaz fiind cuprins între 5...7 l/h.

**Obținerea filmului de carbonitrură grafitică**

1...50 mg de melamină se introduc într-un tub de sticlă cu fund rotund care este imersat la capătul inferior într-o baie de ulei încălzită la o temperatură cuprinsă între 180...250°C, care asigură trecerea melaminei în stare de vapori și realizarea procesului de sublimare. Având în vedere că la temperatura cuprinsă între 180°C și 250°C presiunea de vapori a melaminei este cuprinsă între 0.001...2.5 mTorr sunt îndeplinite condițiile experimentale pentru realizarea transportului melaminei în stare de vapori cu ajutorul unui gaz în atmosferă de vid 8 mTorr .

După această etapă are loc angrenarea melaminei în stare de vapori sublimată în interiorul clopotului din sticlă (care în prealabil este vidat), cu ajutorul gazului purtător argon a cărui debit este de 5...7 l/h , etapă urmată de stabilizarea presiunii sistemului, continând amestecul de gaz de



melamină sublimată și argon, până la o valoare a presiunii de ordinul 20 mTorr și creșterea treptată a tensiunii de intrare de la 0V (cc) până se atinge tensiunea de aprindere a plasmei, aceasta fiind în jurul valorii de 230...250V (cc) (figura 2).

Descărcarea în plasmă are loc între cei doi electrozi poziționați într-o geometrie specifică în care catodul cu profil Rogowski cavitat cilindric și anodul așezat paralel generează o distribuție a câmpului electric omogenă și un control dirijat al fluxului de plasma în direcția suportului de depunere a filmului. Distanța dintre anod și catod este de 5 cm, iar distanța dintre suportul de depunere a carbonitrurii grafitice și anod este de 7 cm (figura 2).

În interiorul catodului cilindric, cavitat se poziționează un suport izolat electric pe care așază o plăcută de sticlă de 9 cm<sup>2</sup> peliculizată cu FTO (oxid de staniu dopat cu fluor), care constituie stratul conductiv și care conferă stabilitate în condiții de vid și toleranța ridicată la bombardamentul ionic și electronic generat de plasmă și pe care se depune carbonitrura grafitică polimerizată (figura 2).

Rezultatele investigației prin spectroscopie FTIR au evidențiat absența maximelor corespunzătoare -C-O- și -C=O- precum și a melaminei nereacționate, spectroscopia UV-VIS (metoda Tauc) a evidențiat lărgimea benzii interzise de 2.65...2.75 eV și spectroscopia de impedanță (metoda Mott Schottky) a pus în evidență poziția benzii de conducție de -0.27...-0.33eV și a benzii de valență de 2.38...2.42 eV, pentru carbonitrura grafitică depusă sub formă de filme prin polimerizare în plasmă.

Imaginile SEM de microscopie electronică de baleaj, pun în evidență o morfologie omogenă și izotropă, lipsita de impurități și defecte, precum și dimensiunea grosimii de strat cuprinsă între 75...85nm.



*[Handwritten signature]*



## REVENDICĂRI

1. Produsul filme subțiri 2D de carbonitură cu formă grafitică, **caracterizat prin aceea că**, prezintă structură omogenă, izotropă lipsită de impurități de O<sub>2</sub> și H<sub>2</sub> și precursori nereacționați, cu separare eficientă electron-gol și o lărgime a benzii interzise de 2.65...2.75 eV, a benzii de conducție de -0.27...-0.33eV și a benzii de valență de 2.38...2.42 eV, având dimensiunea grosimii de strat cuprinsă între 75...85nm.
2. Procedeu de obținere a filmelor subțiri 2D de carbonitură cu structură grafitică, conform revendicării 1, polimerizare în plasmă de curent continuu, **caracterizat prin aceea că**, procesul de sinteză se realizează în vid la 10...30 mTorr, într-o singură etapă, prin sublimarea precursorilor chimici solizi cu conținut de azot și structuri conjugate, la temperatura de 220...235<sup>0</sup>C, angrenați cu ajutorul gazului purtător de argon la debit de 5...7 l/h și depunerea precursorilor chimici sublimați, pe plăcute de sticlă peliculizate cu FTO (oxid de staniu dopat cu fluor), cu rol de strat conductiv, la o tensiune a plasmă de 230...250V, rezultând filme subțiri 2D de carbonitură grafitică cu structură omogenă, izotropă și proprietăți morfo- structurale superioare.
3. Procedeu de obținere a filmelor subțiri 2D de carbonitură cu structură grafitică, conform revendicării 1, 2, polimerizare în plasmă de curent continuu, **caracterizat prin aceea că**, procesul de polimerizare a precursorilor chimici (melamină, cianamidă, dicianamidă, uree și tiouree) aduși în stare gazoasă și angrenați cu ajutorul gazului purtător de argon, utilizează o geometria specifică în care profilurile electrozilor Rogowski controlează natura și tipul de plasmă, respectiv spațiul anodic, spațiul catodic și fluxul de plasmă și direcționarea acesteia și în care catodul cu profil Rogowski negativ cilindric și cavitărilor asigură faptul că suportul unde are loc polimerizare în plasmă, este izolat electric față de anod și catod și poate fi aplicat un potențial catod-suport independent, care modulează selectivitatea și transportul ionilor și radicalilor specifici, pentru polimerizare, rezultând astfel filme subțiri de carbonitură grafitică 2D cu structură omogenă, izotropă cu proprietăți morfo - structurale superioare.



## DESENE

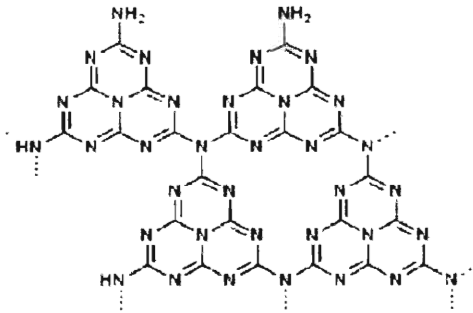


Figura 1. Structura chimică g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> carbonitridă grafitică

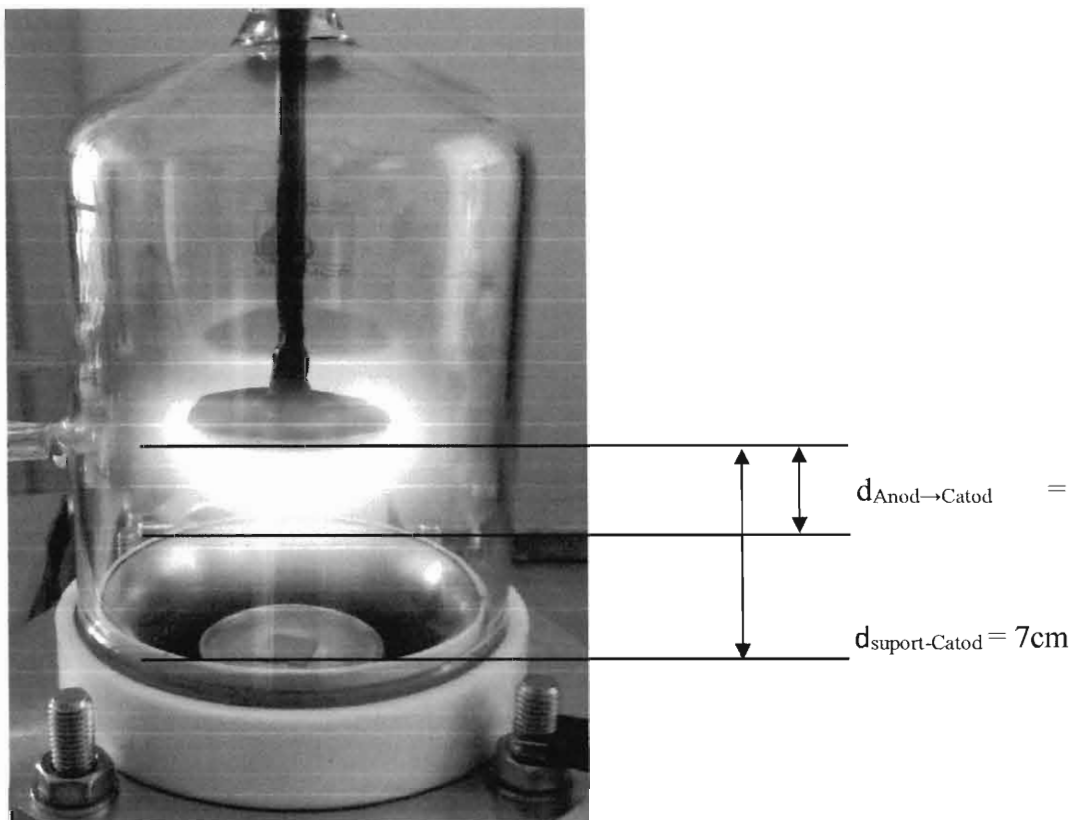


Figura 2. Instalație de polimerizare în plasmă