



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00568

(22) Data de depozit: 10/09/2020

(41) Data publicării cererii:  
30/03/2022 BOPI nr. 3/2022

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,  
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,  
IF, RO

(72) Inventatori:  
• VASILIU ILEANA CRISTINA,  
STR.DRUMUL TABEREI, NR.55, BL.R5,  
SC.B, ET.1, AP.49, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• IORDACHE ANA MARIA, SAT COȘANI,  
COMUNA FRÂNCEȘTI, VL, RO;  
• MIHAIL ELISA, ALEEA STĂNILĂ NR. 4,  
BL. H11, SC. 1, ET. 2, AP. 11, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• CHILIBON IRINELA, STR.LUICĂ NR.15,  
BL.4, SC.1, AP.18, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• GRIGORESCU CRISTIANA EUGENIA  
ANA, STR.BRÂNDUȘELOR, NR.6, BL. V70,  
SC.4, ET.3, AP.60, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• IORDACHE ȘTEFAN MARIAN,  
SAT COSANI, COMUNA FRANCEȘTI, VL,  
RO

(54) FILME PE BAZĂ DE OXID DE ZINC ȘI FOSFOR MODIFICATE  
CU OXID DE GRAFENĂ REDUS CU PROPRIETĂȚI  
FLUORESCENTE CONTROLABILE ȘI PROCEDEU  
DE OBTINERE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținerea unor filme pe bază de ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> modificate cu oxid de grafenă redus (rGO) cu fluorescență ajustabilă. Procedeu, conform invenției, constă în omogenizarea precursorilor de Zn și P cu oxidul de grafenă, rezultând o soluție transparentă care este menținută în timp pentru definirea reacțiilor de hidroliză-condensare și apoi este depusă ca 10...20 straturi succesive prin tehnica spin

coating pe un suport de sticlă, urmată de tratamentul termic al straturilor subțiri, rezultând un produs cu proprietăți ajustabile de fluorescență de la îmbunătățite la stingere, în funcție de straturile depuse și raportul molar ZnO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Revendicări: 3



18

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2020 00568
Data depozit 10-09-2020

## 12.2. DESCRIERE

FILME PE BAZĂ DE OXID DE ZINC ( $ZnO$ ) ȘI FOSFOR ( $P_2O_5$ ) MODIFICATE CU OXID DE GRAFENĂ REDUS (rGO) CU PROPRIETATI FLUORESCENTE CONTROLABILE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

**Invenția se referă la** filme pe bază de  $ZnO$ - $P_2O_5$  modificate cu oxid de grafenă redus (rGO) cu fluorescența ajustabilă și la procedeul de obținere a acestora prin metoda sol-gel.

**Literatura de specialitate menționează faptul că** oxidul de zinc ( $ZnO$ ) este deosebit de util într-o mare varietate de aplicații, variind de la domenii mai tradiționale precum industria aditivilor și a acoperirilor până la tehnologii mai avansate precum electronică, optoelectronică și fonică. Acesta se folosește în: (a) prelucrarea produselor din cauciuc, cum ar fi anvelopele auto, pentru a promova disiparea eficientă a căldurii în timpul autorulării, (b) ca ingredient activ în unele loțiuni și creme pentru a oferi protecție împotriva razelor ultraviolete (UV) dăunătoare, (c) ca material antibacterian și antifungic în unguente topice. Lărgimea benzii interzise pentru  $ZnO$  este de 3,37 eV. Împreună cu prezența unei energii mari de exciton la temperatura camerei, de 60 meV, permite o mai bună absorbție și emisie a luminii, dar și funcționarea la temperaturi mai scăzute a dispozitivelor, spre deosebire de majoritatea celorlalte materiale semiconductoare.  $ZnO$  are un indice de refracție mare și este un material cunoscut pentru a ghida și amplifica lumina în mod eficient. În plus,  $ZnO$  prezintă o rezistență chimică și termică ridicată, precum și o rezistență ridicată, proprietăți ce asigură eficiența cuplării electromecanice. Nanoparticulele cristaline ale oxidului de zinc prezintă o bandă largă de fluorescență în domeniul vizibil când este excitat în regiunea UV, iar semiconductorul poate reacționa cu acidul fosforic pentru a forma diverși fosfați de zinc care au aplicații în medicina dentară (ca ciment dentar) sau poate fi utilizat ca inhibitor al coroziunii pentru metale, deoarece formează un strat de protecție.

**Sunt cunoscute filme hibride** pe baza de  $ZnO$ -carbon quantum dots (CQD) ce au fost pregătite pe cai diferite. Unii cercetători au folosit sinteza hidrotermală prin introducerea  $Zn(\text{acetat})_2 \cdot 2H_2O$  (0,25 M) într-o soluție alcoolică conținând quantum dots de carbon și fierberea soluției timp de 8h la 100°C. Filmele rezultate reprezintă un nanocompozit de  $ZnO$ -CQD

cu quantum dots de carbon încapsulând nanoparticulele ZnO [H. Yu, H. Zhang, H. Huang et al., "ZnO/carbon quantum dots nanocomposites: one-step fabrication and superior photocatalytic ability for toxic gas degradation under visible light at room temperature," *New Journal of Chemistry*, vol. 36, no. 4, pp. 1031–1035, 2012]. Alții au folosit sinteza hidrotermală combinată cu electrospinning obținând nanoflori de ZnO. Ulterior, aceste nanoflori de ZnO au fost dispersate într-o soluție care conține CQD. Materialul nanohibrid a fost apoi uscat la 80°C [X. Zhang, J. Pan, C. Zhu et al., "The visible light catalytic properties of carbon quantum dots/ZnO nanoflowers composites," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, no. 5, pp. 2861–2866, 2015]. O abordare inovativă de sinteză „verde” constă în utilizarea D-fructozei și a NaOH. Nanocompozitul se poate astfel prepara prin sinteza hidrotermală a  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  în prezența CQD la 80°C [H. Bozetine, Q. Wang, A. Barras et al., "Green chemistry approach for the synthesis of ZnO-carbon dots nanocomposites with good photocatalytic properties under visible light," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 465, pp. 286–294, 2016]. Alte abordări folosesc metode sol-gel. De exemplu, Muthulingam et al. au folosit ZnO dopat cu N prin sinteză hidrotermală la temperatura de 60°C [S. Muthulingam, I.-H. Lee, and P. Uthirakumar, "Highly efficient degradation of dyes by carbon quantum dots/N-doped zinc oxide (CQD/N-ZnO) photocatalyst and its compatibility on three different commercial dyes under daylight," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 455, pp. 101–109, 2015]. CQD-urile au fost izolate prin dispersia cernelii negre de fum în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și  $\text{HNO}_3$  la 240°C timp de 2 ore. Piroлиза a fost, de asemenea, utilizată de Ma et al. pentru sinteza acestor nanocompozite care au constatat în sinteza hidrotermală a ZnO și piroliza unui compus organo-metalic, utilizat ca precursor [Q. Ma, Z. Zhang, and Z. Yu, "Synthesis of carbon quantum dots and zinc oxide nanosheets by pyrolysis of novel metal-organic framework compounds," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 642, pp. 148–152, 2015].

**De asemenea, sunt cunoscute filme hibride pe baza de ZnO-oxid de grafena redus, unde primul pas implică reducerea oxidului de grafena (GO) cu hidrazină, proces cunoscut și sub numele de proces de reducere într-o etapă. Când este urmat de un proces de recoacere termică pe un substrat de cuarț, acesta devine un proces de reducere în doi pași. Diferența de morfologie între cele două procese este în mare parte descrisă în rugozitatea filmelor, unde un proces de reducere în doi pași produce o suprafață mai netedă, cu câteva fisuri și pliuri. Liu et al. [X. Liu, L. Pan, T. Lv et al., "Microwave-assisted synthesis of ZnO-graphene composite for photocatalytic reduction of Cr(vi)," *Catalysis Science & Technology*, vol. 1, no. 7, pp. 1189–1193, 2011] au folosit sinteza asistată de microunde unde grafitul comercial a fost oxidat mai întâi prin**



metoda Hummers, iar suspensia de GO a fost adăugată la  $\text{ZnSO}_4$  și ultrasonată pentru omogenizarea soluției. NaOH a fost adăugat în continuare pentru a crește pH-ul la 9 și soluția a fost introdusă într-un cuptor cu microunde. pH-ul de 9 s-a dovedit a fi optim pentru precipitarea ZnO. Yin et al. au folosit depunerea electrochimică a nanorodurilor ZnO pe rGO unde conductivitatea rGO a determinat rata de creștere a nanorodurilor de ZnO [Z. Yin, S. Wu, X. Zhou et al., "Electrochemical deposition of ZnO nanorods on transparent reduced graphene oxide electrodes for hybrid solar cells," *Small*, vol. 6, no. 2, pp. 307–312, 2010]. De fapt, conductivitatea grafenei este esențială în producerea ionilor hidroxil care promovează creșterea particulelor de ZnO. Creșterea prin CVD a grafenei pe substraturi de Ni și Cu este practică în mod obișnuit. Dong et al. au obținut un nanocompozit pe baza de ZnO-grafena prin sinteza hidrotermală a  $\text{ZnCl}_2$  la  $120^\circ\text{C}$  [X. Dong, Y. Cao, J. Wang et al., "Hybrid structure of zinc oxide nanorods and three dimensional graphene foam for supercapacitor and electrochemical sensor applications," *RSC Advances*, vol. 2, no. 10, pp. 4364–4369, 2012]. Yi et al. au utilizat nanoroduri de ZnO hidrofile obținute în plasmă, care au fost ulterior dispersate într-o soluție care conține apă distilată și grafena crescut prin CVD [J. Yi, J. M. Lee, and W. I. Park, "Vertically aligned ZnO nanorods and graphene hybrid architectures for high-sensitive flexible gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 155, no. 1, pp. 264–269, 2011]. Au fost sintetizate și alte nanocompozite ZnO-grafena în care ZnO fie a fost depus de CVD, fie a fost crescut hidrotermal ca nanorod pe GO obținut prin metoda Hummers. S-au folosit metode sol-gel pentru a crește nanoparticule de ZnO care au fost ulterior acoperite prin spin coating cu grafena și reduse termic. Aceste filme prezintă diferite emisii de luminiscentă în regiunea vizibilă, în funcție de procedura de sinteză, morfologie, vacante și defecte de suprafață. Rauwel et al. au studiat influența precursorului de ZnO în metodele sol-gel neapoase și au indicat faptul că emisia PL poate fi variată folosind precursorul adecvat [E. Rauwel, A. Galeckas, P. Rauwel, M. F. Sunding, and H. Fjellvaag, "Precursor-dependent blue-green photoluminescence emission of ZnO nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 51, pp. 25227–25233, 2011]. Mai mult, s-a aratat că încorporarea nanoparticulelor ZnO într-o matrice de oxid de metal produce diferențe în răspunsul PL datorită pasivării defectelor de suprafață. Au fost obținute diferite emisii colorate pentru ZnO: portocaliu, albastru, verde și roșu [Protima Rauwel, Martin Salumaa, Andres Aasna, Augustinas Galeckas, and Erwan Rauwel, "A Review of the Synthesis and Photoluminescence Properties of Hybrid ZnO and Carbon Nanomaterials", *Journal of Nanomaterials*, article ID 5320625, 12 pages, 2016, <http://dx.doi.org/10.1155/2016/5320625>].



**Nanohibrizi de ZnO-grafena produc diferite emisii de fotoluminescență.** Emisiile albastre și roșii au fost observate numai în grafena. Khenfouch et al. au reușit să obțină emisii de lumină albă de la nanorodul ZnO hibridizat cu câteva straturi de grafena [M. Khenfouch, M. Ba`itoul, and M. Maaza, "White photoluminescence from a grown ZnO nanorods/graphene hybrid nanostructure," *Optical Materials*, vol. 34, no. 8, pp. 1320–1326, 2012]. La excitația la temperatura camerei (RT) și la 280 nm în UV profund, au observat mai multe emisii PL care au fost atribuite diferitelor defecte. De exemplu, luminescența verde la 524 nm a fost atribuită recombinării radiative a unor locuri libere de oxigen ionizat simplu. Acest lucru este foarte frecvent observat în ZnO cu deficit de oxigen. Luminescența galben-portocalie este tipică metodelor sol-gel sau hidrotermale [Z. H. Lim, Z. X. Chia, M. Kevin, A. S.W. Wong, and G.W. Ho, "A facile approach towards ZnO nanorods conductive textile for room temperature multifunctional sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 151, no. 1, pp. 121–126, 2010]. Ei au atribuit emisiile la 482 nm și 498 nm unor clusteri  $sp^2$  izolate din matricea  $sp^3$  carbon-oxigen. Mai mult, dispersia sau agregarea slabă a foitelor de grafena dă naștere la emisii la 684 nm și 686 nm. Lee et al. [E. Lee, J.-Y. Kim, B. J. Kwon, E.-S. Jang, and S. J. An, "Vacancy filling effect of graphene on photoluminescence behavior of ZnO/graphene nanocomposite," *Physica Status Solidi (RRL)—Rapid Research Letters*, vol. 8, no. 10, pp. 836–840, 2014] au ilustrat o creștere a intensității PL corespunzătoare tranziției excitonului liber (FEE) la 375 nm cu creșterea concentrației GO în probele lor. Biroju et al. [R. K. Biroju, P. K. Giri, S. Dhara, K. Imakita, and M. Fujii, "Graphene-assisted controlled growth of highly aligned ZnO nanorods and nanoribbons: growth mechanism and photoluminescence properties," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 1, pp. 377–387, 2014] au crescut ZnO aliniat vertical pe grafena și au comparat emisia de PL înainte și după recoacerea materialului hibrid. S-a observat o îmbunătățire semnificativă a intensității PL la recoacere. Reducerea emisiilor verzi și galbene a fost atribuită reducerii defectelor la nivel profund. Emisia galbenă a fost atribuită unei reduceri a ionizării. Singh et al. [G. Singh, A. Choudhary, D. Haranath et al., "ZnO decorated luminescent graphene as a potential gas sensor at room temperature," *Carbon*, vol. 50, no. 2, pp. 385–394, 2012] au observat nu numai o modificare spre albastru a emisiilor de fotoluminescență, ci și un efect de stingere o dată cu creșterea concentrației de rGO. Aceștia atribuie ambele fenomene unui fenomen de epuizare care se formează la interfața nanocompozitului care apare datorită conductivității de tip p a ZnO și a conductivității de tip n a grafenei. Stingerea emisiilor din stările de suprafață ale ZnO prin pasivarea acestuia cu un strat de rGO a fost, de asemenea, studiată de Han et al. Cu



toate acestea, s-a observat ca emisia UV a crescut datorită creșterii concentrației de carbon  $sp^2$ . Acest fenomen este consolidat în continuare de Lee et al. [E. Lee, J.-Y. Kim, B. J. Kwon, E.-S. Jang, and S. J. An, "Vacancy filling effect of graphene on photoluminescence behavior of ZnO/graphene nanocomposite," *Physica Status Solidi (RRL)—Rapid Research Letters*, vol. 8, no. 10, pp. 836–840, 2014] care au folosit grafena neredusa cu ZnO și au studiat proprietățile fotoluminescente ale compozitului. Studiul lor oferă o înțelegere fundamentală a efectului efectului de „umplere” a oxigenului din grafena atunci când este intercalat de ZnO. Ei au observat, de asemenea, o emisie de nivel profund la 530 eV, care a fost atribuită tranzițiilor interbanda de la O vacant prezent în spațiile interstiale ale ZnO. Pentru GO-ZnO, în afară de formarea unei joncțiuni p-n, o altă posibilă explicație a schimbării albastru a fost o reducere a defectelor de oxigen atunci când este combinată cu GO, care a fost tradusă și printr-o reducere a luminiscentei vizibile verzi. Mai mult, excitația indirectă a zincului, denumită în mod obișnuit ca efect de sensibilizare sau „antena”, a fost observată și la combinarea ZnO cu grafena. De fapt, Han et al. [S. W. Hwang, D. H. Shin, C. O. Kim et al., "Plasmonenhanced ultraviolet photoluminescence from hybrid structures of graphene/ZnO films," *Physical Review Letters*, vol. 105, no. 12, Article ID 127403, 2010] au observat o creștere a luminiscentei PL provenind de la materialul hibrid datorită efectului antenei, comparativ cu ZnO singur. Ei îl atribuie excitației rezonante a plasmonului grafenei și conversiei lor în fotoni care se propagă la suprafața ZnO.

**Filmele pe baza de hibridi ZnO-grafena prezintă o serie de dezavantaje, cel mai important fiind cel de sinteza care poate fi diferită, în funcție de precursorul utilizat.** Astfel sunt utilizate cel puțin 2 sau 3 etape, cu sintetizarea grafenei ca prim pas (al doilea pas constă în creșterea nanomaterialului ZnO, iar al treilea pas implică combinarea acestor două materiale). Uneori, un al patrulea pas, cum ar fi recoacerea post-sinteză, este necesar în vederea pasivării defectelor.

**Procedeele conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin creșterea ZnO direct pe materialul pe bază de carbon ca prima etapă.** Procesul de ultrasonare a grafenelor realizează nu numai dispersia acestora ci și purificarea lor, sonicarea fiind o tehnică ecologică, ce înlocuiește alte tehnici de purificare, de tipul tandemului spalare-centrifugare-separare.



**Problema tehnică pe care o rezolvă invenția** se refera la metoda de sinteza, prin inlocuirea solventilor agresivi, toxici, poluanți cu o cale de sinteza verde. Căile de sinteză verde au fost dezvoltate ca o alternativă mai economică și mai valoroasă pentru producția pe scară largă de materiale, evitându-se utilizarea substanțelor periculoase (acizi și baze tari, reactivi ușor inflamabili, etc.). De regula, pentru materialele hibride pe baza de grafena-ZnO, rGO este obținut din oxid de grafena în una sau două etape. În prima etapa, GO se obține prin metoda Hummers, fiind redus în etapa a doua cu hidrazină (proces chimic) și/sau prin tratament termic. Grafena obținută prin CVD pe Ni și Cu poate fi utilizată în materialul hibrid. Alte metode de fabricare a materialelor hibride grafena-ZnO sunt piroliza prin pulverizare, frezarea cu bile, sinteza hidrotermală sau acoperirea prin centrifugare.

**Avantajele procedurii conform invenției** se refera la inlocuirea solventilor agresivi, toxici, poluanți cu o cale de sinteza verde. Procesul de sol-gel permite omogenizarea perfectă a precursorilor de Zn și P cu oxidul de grafena, obținându-se astfel o soluție transparentă, ce este menținută un timp pentru definitivarea reacțiilor de hidroliza-condensare și apoi este depusă prin spin coating pe suportul de sticlă. Totodată, procesul de fabricație implică o singură etapă în care se realizează hidroliza și condensarea particulelor de ZnO și P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> și înglobarea în matricea oxidică a oxidului de grafena.

**Avantajele filmului de ZnO-rGO cu P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> conform invenției** sunt reprezentate de proprietățile de fotoluminescență ajustabile în funcție de numărul de straturi depuse și raportul molar ZnO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. De fapt oxidul de fosfor și oxidul de grafena ajustează emisia de la ZnO, din UV sau vizibil, prin pasivarea sau generarea defectelor la interfața materialelor hibride, având în vedere raporturile lor mari de suprafață/volum. Prin urmare, emisiile caracteristice din aceste materiale, cum ar fi roșu, albastru, verde, galben și portocaliu, pot fi îmbunătățite sau stinse. În unele cazuri ar putea fi obținută și emisia de lumină albă. Mai mult, transferul de încărcare în aceste materiale datorită benzilor suprapuse în starea excitată le face extrem de potrivite pentru generarea de fotocurenți și următoarea generație de celule solare, inclusiv fotovoltaice flexibile și transparente. Carbonul, ZnO și P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sunt ecologice, biodegradabile și omniprezente.

**Produsul este obținut** prin următoarea metoda de lucru:



## MOD DE LUCRU

**Sinteza soluției sol-gel:** 0,5...1 g Zn acetilacetonat ( $C_5H_7O_2)_2Zn \cdot H_2O$ ) a fost dispersat în etanol ( $C_2H_5OH$ ) (20...60 mL) prin ultrasonare 2h în baia de ultrasunete, apoi a fost adăugat trietilfosfat ( $C_6H_{15}O_4P$ ) (0,1...0,225 mL), oxid de grafenă redus pulbere (2...2,5 mg) și monoetanol amină ( $C_2H_7NO$ ) (0,1...0,2 mL), corespunzătoare unor proporții de 90:10, 80:20, 86:14 de  $ZnO:P_2O_5$ . Soluția finală a fost pusă la agitare magnetică timp de 72h.

**Depunerea stratului subțire:** s-au depus straturi subțiri pe sticlă de microscop după 72h de agitare magnetică, cu ajutorul unui spin coater la 2000 rpm/min, timp de 1 minut. Volumul soluției depuse la fiecare strat este de 0,3...0,7 mL. Au fost depuse straturi succesive (10...20 straturi), uscarea intermediară a straturilor s-a realizat la  $85^{\circ}C$  timp de 2 minute pe plită.

**Tratamentul termic al straturilor subțiri:** (1) uscare la  $200^{\circ}C$  cu rampa de  $5^{\circ}C/h$ , palier la  $200^{\circ}C$  pentru 30 minute, răcire liberă; (2) calcinare la  $400^{\circ}C$  cu  $500^{\circ}C/h$ , palier 30 minute la  $400^{\circ}C$  și răcire liberă.

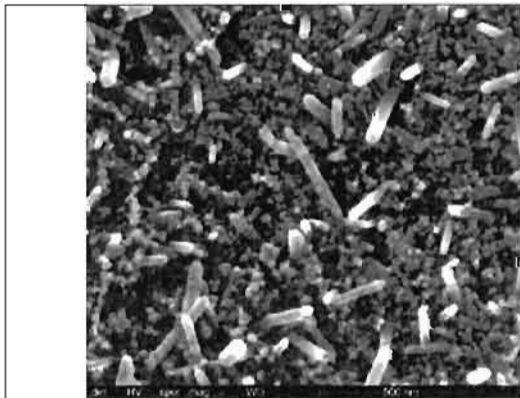


Figura 1. Imaginea SEM pentru proba  $ZnOrGOP_2O_5$  90:10 20 de straturi

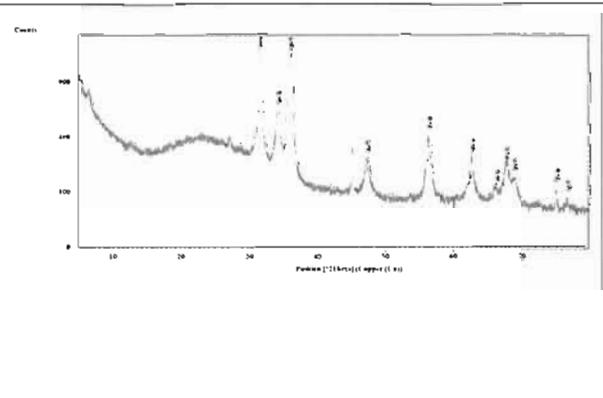


Figura 2. Imaginea XRD pentru proba  $ZnOrGOP_2O_5$  90:10 20 de straturi

*[Handwritten signature]*



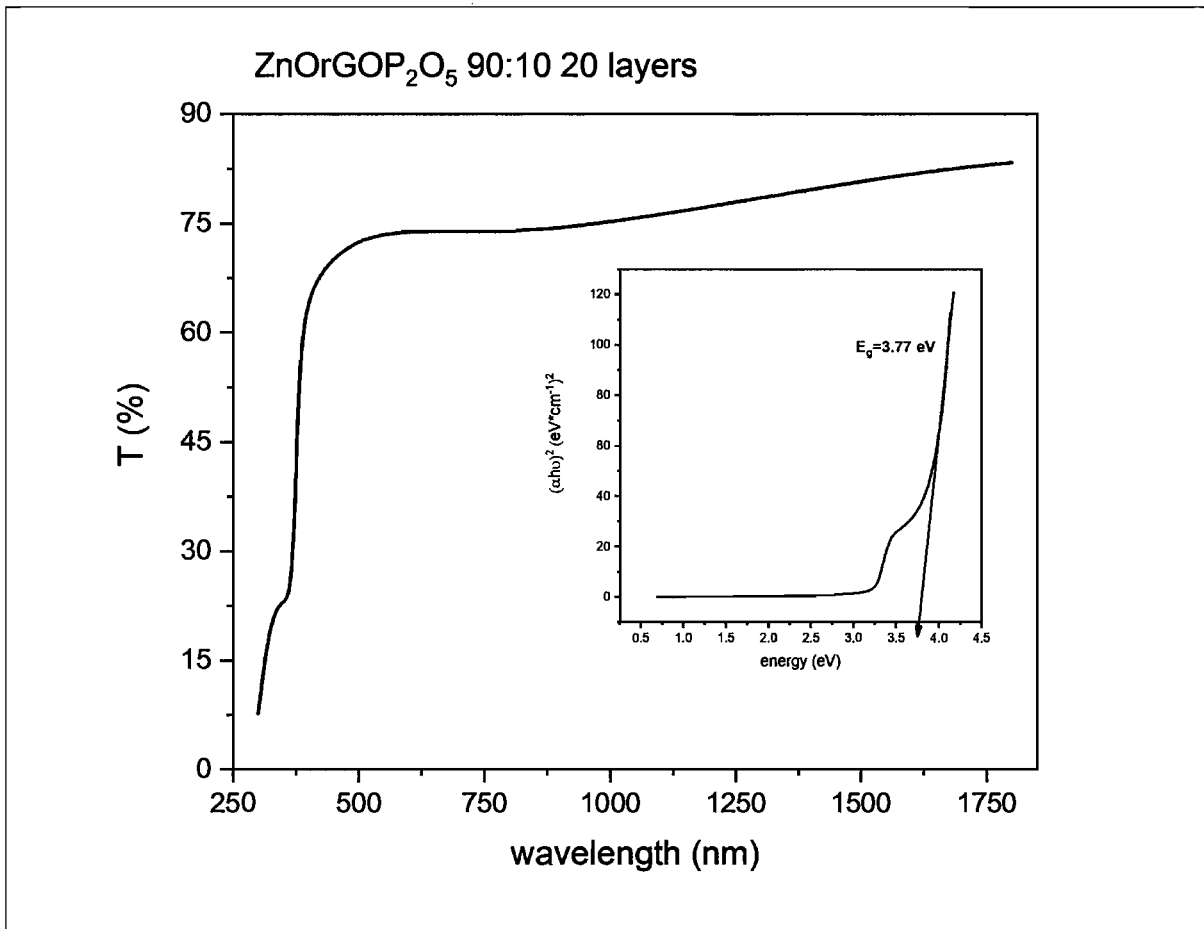


Figura 3. Spectrul transmisiei completat cu graficul Tauc pentru proba ZnOrGOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 90:10 20 de straturi.

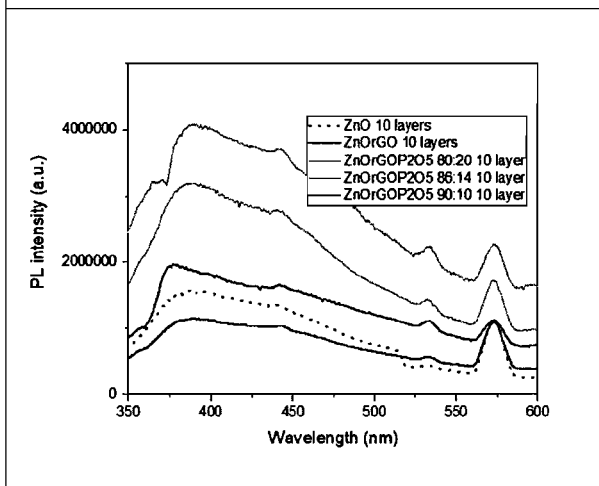


Figura 4. Fotoluminescenta probelor cu 10 straturi masurata la o excitatie de 325 nm.

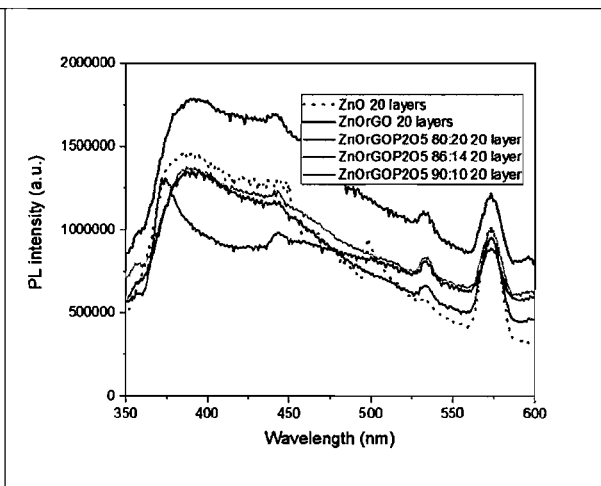


Figura 5. Fotoluminescenta probelor cu 20 straturi masurata la o excitatie de 325 nm.

*[Handwritten signature]*

### 12.3. REVENDICARI

1. Produsul este obținut prin procedee ecologice (sol-gel), fără a utiliza reactivi periculoși pentru mediu și sănătate, în cantități mici.
2. Produsul conține oxid de fosfor în matricea oxidică cu avantajul ajustării proprietăților de fluorescență
3. Produsul are proprietăți ajustabile de fluorescență de la îmbunătățire la stingere, în funcție de numărul de straturi depuse și raportul molar  $\text{ZnO:P}_2\text{O}_5$

