



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00487

(22) Data de depozit: 16/08/2021

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

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA MATERIALELOR,  
STR. ATOMIȘTILOR NR. 405A,  
MĂGURELE, IF, RO;  
• BIOELECTRONIC S.R.L.,  
STR. CERCELUS NR. 54A, PLOIEȘTI, PH,  
RO

(72) Inventatori:  
• BAIBARAC MIHAELA,  
ALEEA BARAJUL DUNĂRII, NR.1, BL.M35,  
SC.5, ET.10, AP.217, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• SERBSCHI CONSTANTIN,  
STR. DOBROGEANU GHEREA NR. 1, BL.  
1, AP. 30, PLOIEȘTI, PH, RO

(54) ELECTROD SERIGRAFIAT DE CARBON MODIFICAT  
CU OXID DE GRAFENĂ FUNCȚIONALIZAT CU POLIPIROL  
DOPAT CU HETEROPOLIANIONII ACIDULUI  
FOSFORMOLIBDIC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor electrozi serigrafiați de carbon modificat cu oxid de grafenă funcționalizați cu polimer conductor utilizați ca senzori în domeniul detecției electrochimice a acidului folic sau a altor poluanți. Procedeu, conform invenției, constă în etapa de polimerizare chimică a pirolului în prezența acidului fosformolibdic, urmată de etapa de funcționalizare electrochimică a unui electrod de lucru de tip electrod serigrafiat de carbon modificat cu oxid de grafenă, utilizând ca electrolit soluția apoasă de pirol,

$H_3PMo_{12}O_{40}$  și  $H_2SO_4$ , prin voltametrie ciclică în domeniul de potențial (-400; +800) mV, rezultând electrozi serigrafiați de carbon modificat cu oxid de grafenă funcționalizați cu polimer conductor de tip polipirol dopat cu heteropolianionii acidului fosformolibdic, având proprietăți vibraționale constante, fără modificări, în timpul stocării timp de 2 luni în condiții ambientale.

Revendicări: 2  
Figuri: 3



INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE ȘI ÎNCALZIRE	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	a 2021 0487
Data depozit .....	16-08-2021

39

## ELECTROD SERIGRAFIAT DE CARBON MODIFICAT CU OXID DE GRAFENĂ FUNȚIONALIZAT CU POLIPIROL DOPAT CU CU HETEROPOLIANIONII ACIDULUI FOSFORMOLIBDIC

Invenția se referă la funcționalizarea electrozilor serigrafiati de carbon modificați cu oxid de grafenă, proces efectuat utilizând polimerul conductor de tip polipirol dopat cu heteropolianionii acidului fosformolibdic, în vederea utilizării în aplicații în domeniul detecției electrochimice a acidului folic și a altor poluanți.

Efortul în dezvoltarea electrozilor serigrafiati de carbon modificați cu polipirol sau cu nanoparticule de carbon a fost făcut în ultimii 15 ani pentru aplicațiile acestora în domeniul senzorilor. Astfel, utilizând:

- i) electrozi serigrafiati de carbon modificați cu polipirol au fost dezvoltați sensori pentru detecția glucoz oxidazei [H. Xu, G. Li, JYWu, Y Wang, J Liu, A glucose oxidase sensor based on screen-printed carbon electrodes modified by polypyrrole, Proceedings of Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and biology science, 1917-1920, 2005];
- ii) electrozi serigrafiati modificați cu materiale compozite de tip polipirol-grafenă au fost utilizați ca senzori pentru detecția amoniacului [S. Liu, T Zhang, T. FEI, Preparing resistive ammonia sensor based on polypyrrole-graphene composite materials, comprises e.g. depositing carbon –finger electrode on the surface of ceramic sheet by screen printing technology and ultrasonically cleaning with ethanol, Patent number CN109342522-A CN109342522-B] și
- iii) electrozii serigrafiati de carbon modificați cu nanotuburi de carbon cu doi sau mai multi pereți au fost de interes pentru dezvoltarea senzorilor pentru detecția acidului folic [M. Daescu, M. Baibarac, M. Enculescu C. Serbschi, Screen-printed carbon electrodes modified with double-walled carbon nanotubes functionalized with polypyrrole and their electrochemical processes in the presence of folic acid, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 21, 4, 2376-2387, 2021; M. Baibarac, C. Serbschi, M. Stroe, Electrochemical synthesis of the composites based on multi-wall carbon nanotubes and polypyrrole doped with phosphomolybdic acid heteropolyanions and their vibrational properties, International Journal of Electrochemical Science 13, 11, 10514-10526, 2018].



Principalele dezavantaje ale electrozilor serigrafiați de carbon modificați cu nanotuburi de carbon cu doi sau mai mulți pereți funcționalizați cu polipirol în vederea utilizării lor ca platforme senzoriale pentru detecția acidului folic constau în: i) necesitatea realizării unei interacții chimice/electrochimice suplimentare în vederea generării pe suprafața acestora a unor grupări funcționale de tip eter, care să permită o mai bună aderență a polipirolului pe suprafața unor astfel de electrozi; ii) timpul mare de preparare al electrozilor serigrafiați de carbon modificați cu nanoparticule de carbon ca rezultat al necesității generării grupărilor funcționale de tip eter și a procesului de polimerizare electrochimică a pirolului; și iii) prețul electrozilor serigrafiați de carbon modificați cu nanotuburi de carbon care este superior în comparație cu alți electrozi serigrafiați de carbon modificați cu alte nanoparticule de carbon (de exemplu grafenă, oxid de grafenă sau oxid de grafenă redus). În cazul electrozilor bazați pe polipirol-grafenă [Patent number CN109342522-A CN109342522-B] principalul dezavantaj era timpul mare de preparare de minim 2 zile.

Înlăturarea acestor dezavantaje este realizată prin utilizarea electrozilor serigrafiați de carbon modificați cu oxid de grafenă care vor fi funcționalizați electrochimic cu polipirol dopat cu heteropolianionii acidului fosformolibdic. Avantajul electrozilor serigrafiați de carbon modificați cu oxid de grafenă constă în existența grupărilor funcționale de tip eter, care vor permite o mai bună aderență a polipirolului în stare dopată pe suprafața electrodului.

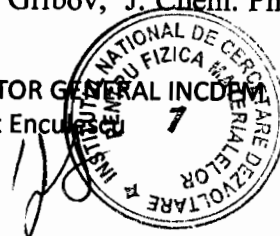
În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției. În scopul preparării electrozilor serigrafiați de carbon modificați cu oxid de grafenă funcționalizați cu polipirol dopat cu heteropolianionii acidului fosformolibdic:

i) sunt utilizați electrozi serigrafiați de carbon modificați cu oxid de grafenă, care corespund unor substraturi ceramice având lungimea de 33 mm, lățimea de 10 mm și înălțimea de 0.5 mm, electrodul de lucru constând din carbon acoperit cu oxid de grafenă, electrodul auxiliar este din carbon și electrodul de referință este din Ag (comercializați de către compania DROPSSENS sub forma Ref. 110GPHOX); și

ii) este preparată o soluție apoasă de  $1.5 \cdot 10^{-2}$  M pirol,  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  și 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . În vederea înregistrării voltamogramelor ciclice celula electrochimică a fost conectată la un potențiostat/galvanostat Voltalab 80 de la Radiometer Analytical. Figura 1 prezintă primele 10 voltamogramele ciclice înregistrate în domeniul de potențial între -400 mV și +800 mV cu viteza de

scanare a potențialului egală cu  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Conform Figurii 1 se observă că voltamogramele ciclice sunt caracterizate prin trei maxime anodice ( $A_1$ ,  $B_1$  și  $C_1$ ) care sunt acompaniate de trei maxime catodice ( $A_2$ ,  $B_2$  și  $C_2$ ). Potențialul maximelor  $A_1$ ,  $B_1$  și  $C_1$  variază de la  $-0.003 \text{ V}$ ,  $+0.123 \text{ V}$  și  $+0.274 \text{ V}$  la  $-0.087 \text{ V}$ ,  $+0.182 \text{ V}$  și  $+0.306 \text{ V}$  când numărul voltamogramelor ciclice crește de la 2 la 10. Cu creșterea numărului de voltamograme ciclice de la 2 la 10 se observă o modificare a potențialului maximelor  $A_2$ ,  $B_2$  și  $C_2$  de la  $-0.221 \text{ V}$ ,  $+0.020 \text{ V}$  și  $+0.165 \text{ V}$  la  $-0.257 \text{ V}$ ,  $+0.017 \text{ V}$  și respectiv  $+0.126 \text{ V}$ . Electropolimerizarea pirolului conduce la depunerea polimerului pe suprafața electrodului lucru, fapt experimental evidențiat prin modificarea densității de curent a maximelor  $A_1$ ,  $B_1$  și  $C_1$  de la  $0.009$ ,  $0.007$  și  $0.009 \text{ A cm}^{-2}$  la  $0.005$ ,  $0.012$  și respectiv  $0.015 \text{ A cm}^{-2}$  când numărul de voltamograme ciclice crește de la 2 la 10, modificare acompaniată de o schimbare a densității de curent a maximelor  $A_2$ ,  $B_2$  și  $C_2$  de la  $-0.013$ ,  $-0.011$  și  $+0.008 \text{ A cm}^{-2}$  la  $-0.018$ ,  $-0.014$  și  $-0.011 \text{ A cm}^{-2}$ . La finalul celor 10 voltamograme ciclice, electrodul este imersat în  $10 \text{ ml}$  de apă distilată și apoi uscat la temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  pentru  $20 \text{ min}$ .

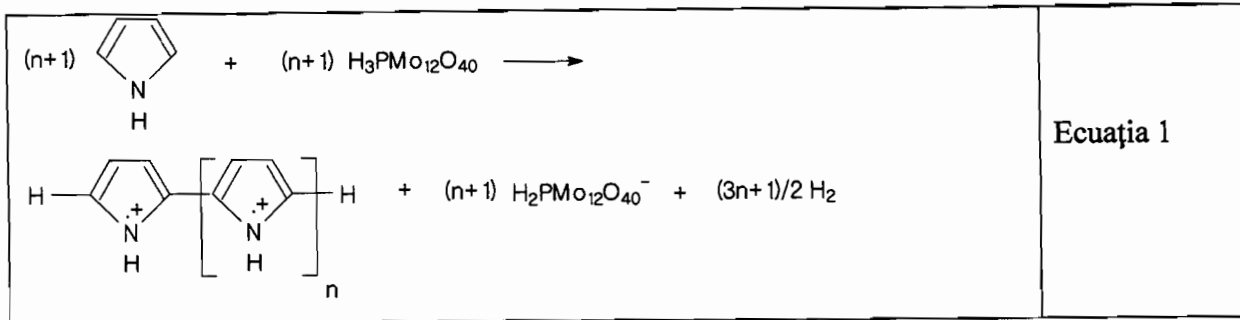
În vederea confirmării ca pe suprafața electrodului serigrafiat de carbon modificat cu oxid de grafenă a fost generat polipirolul, Figura 2 prezintă spectrele Raman ale electrodului serigrafiat de carbon modificat cu oxid de grafenă înainte și după înregistrarea celor 5 și respectiv 10 voltamogramele ciclice. Echipamentul utilizat în acest scop a fost un spectrofotometru Raman MultiRam de la Bruker, care este echipat cu un laser YAG:Nd. Figura 2a evidențiază două linii Raman în domeniul spectral  $1200\text{-}1400$  și respectiv  $1550\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$  atribuite defectelor existente în structura oxidului de grafenă și respectiv modului vibrațional al ciclurilor hexagonale de carbon [S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, Visualization of defect densities in reduced graphene oxide, Carbon 50, 3666, 2002]. Conform Figurilor 2b și 2c, cu creșterea numărului de voltamograme ciclice înregistrate pe suprafața electrodului serigrafiat de carbon modificat cu oxid de grafenă se observă prezența a noi liniilor Raman având maximele la cca.  $937$ ,  $1063\text{-}1065$ ,  $1097\text{-}1103$ ,  $1230$ ,  $1363\text{-}1365$ ,  $1489\text{-}1497$  și  $1585\text{-}1591 \text{ cm}^{-1}$  aparținând modurilor vibraționale aferente polipirolului în stare dopată după cum urmează: modul de vibrație al inelului aromatic cu structură de tip dicationic, vibrația de deformare a structurii de tip radical cation, vibrația simetrică în plan a structurii polaronice, vibrația simetrică în plan a legăturii  $\text{C}_\beta\text{-H}$  în plan,  $\text{C-C-N} + \text{C-C=C}$  între inele în planul de legătură, vibrația de întindere a legăturii  $\text{N-C}_\alpha$  și vibrațiile de întindere  $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta + \text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$  între ciclurile heteroaromatice +  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\alpha$  între ciclurile pirolului [R. Koarix, D. Rakovic, S.A. Stepanyan, I.E. Davidova, L.A. Gribov, J. Chem. Phys. 102,



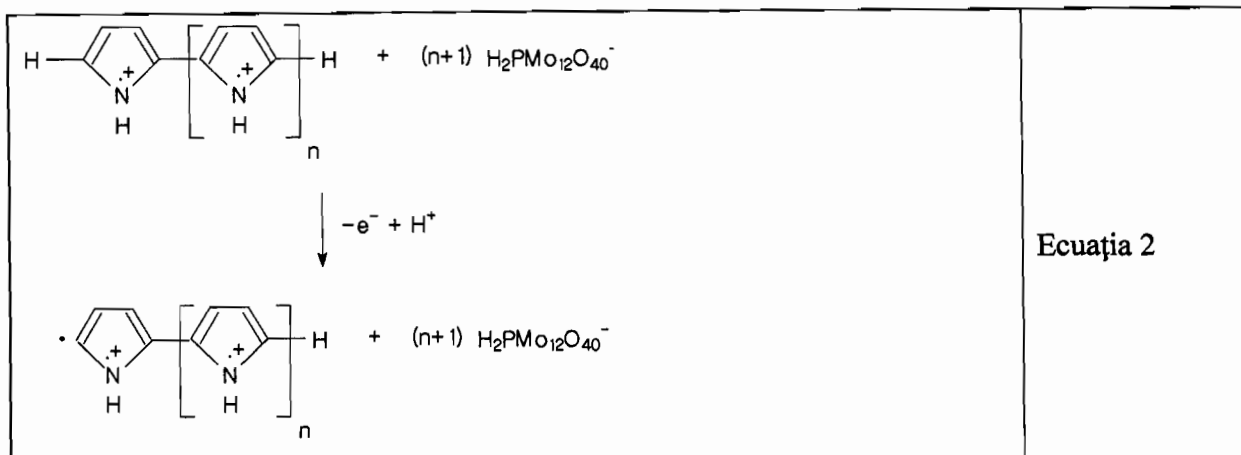
3104, 1995; Y.C. Liu, B.J. Hwang, Identification of oxidized polypyrrole on Raman spectrum, Synth. Met. 113, 203, 2000; E. Faulques, W. Wallnofer, H. Kuzmany, Vibrational analysis of heterocyclic polymers: A comparative study of polythiophene, polypyrrole, and polyisothianaphene, J. Chem. Phys. 90, 7585, 1989; X. Zhu, Y. Shen, Z. Peng, L. Zhang, I. Bi, Y. Wang, S. Dong, Preparation of phosphopolyoxomolybdate  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ -doped polypyrrole modified electrode and its catalytic properties, J. Electroanal. Chem. 566, 63, 2004; K. Crowley, J. Cassidy, In situ resonance Raman spectroelectrochemistry of polypyrrole doped with dodecylbenzenesulfonate, J. Electroanal. Chem. 547, 75, 2003; S. Demoustier-Champagne, P. Y. Stavaux, Effect of electrolyte concentration and nature on the morphology and the electrical properties of electropolymerized polypyrrole nanotubes, Chem. Mater. 11, 829, 1999]. Prezența acestor linii Raman confirmă procesul de funcționare electrochimică cu polipirol al electrozilor serigrafiați de carbon modificați cu oxid de grafenă. În scopul de a evidenția prezența heteropolianionilor care compensează sarcinile pozitive existente pe lanțul macromolecular al polimerului în stare dopată, în Figura 3 sunt prezentate spectrele FTIR ale electrodului serigrafiat de carbon modificat cu oxid de grafenă după înregistrarea celor 5 și respectiv 10 voltamogramele ciclice. Echipamentul utilizat în acest scop a fost un spectrofotometru FTIR, model Vertex 80, de la Bruker. Conform Figurii 3, principalele benzi IR ale: i) heteropolianionilor acidului fosformolibdic sunt situate la 873-885, 972-974 și 1038-1043  $cm^{-1}$ , ele fiind atribuite modurilor vibraționale Mo-O-Mo, Mo=O și P-O ale  $H_3PMo_{12}O_{40}$  [A.K. Cuentas-Gallegos, M. Lira-Cantu, N. Casan-Pastor, P. Gomez-Romero, Nanocomposite hybrid molecular materials for application in solid-state electrochemical supercapacitors, Adv. Funct. Mater. 15, 1125, 2008]; ii) polipirolului sunt situate la 1541-1543 și 1639-1647  $cm^{-1}$ , acestea fiind atribuite modurilor vibraționale ale legăturii covalente C=C aparținând polipirolului în stare redusă și respectiv oxidată [J. Przluski, M. Zagorska, A. Pron, Z. Kucharski, J. Suwalski, Synthesis and characterization of conducting polypyrrole-containing iron complexes, J Phys. Chem Solids 48, 635, 1987]; iii) oxidului de grafenă sunt situate la 1692-1693  $cm^{-1}$ , acestea aparținând modului vibrațional de întindere ale legăturii C=O în grupările carboxil și carbonil [A. Chuguitarqui, L.C. Cotet, M. Baia, E. Gyorgy, K. Magyari, L. Barbu-Tudoran, L. Baia, M. Diaz-Gonzalez, C. Fernandez-Sanchez, A. Perez Del Pino, New fabrication method for producing reduced graphene oxide flexible electrodes by using a low-power visible laser diode engraving system, Nanotechnology 31, 325402, 2020]; și iv) în intervalul spectral 3000-3750  $cm^{-1}$ , benzile IR aparțin compușilor conținând grupărilor de tip hidroxil (-OH) [R.M.Silverstein, G.C.Bassler, T.C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds. 4th ed. New York: John Wiley and Sons, 1981].

Mecanismul procesului de funcționalizarea cu polipirol al electrozilor serigrafiați de carbon modificați cu oxid de grafenă implică:

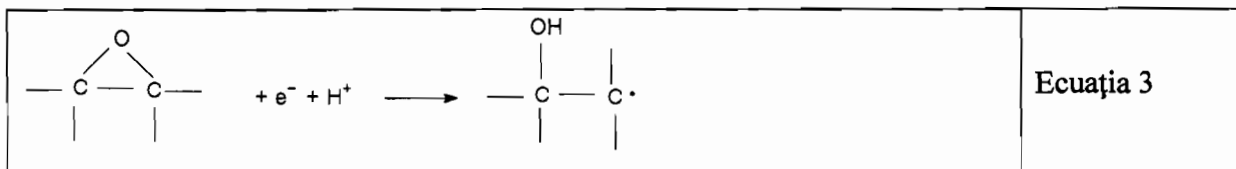
i) reacția de polimerizare chimică a pirolului în prezența acidului fosformolibdic, când rezultă polipirolul dopat cu heteropolianionii acidului fosformolibdic (ecuația 1);



ii) reacția de oxidare a polipirolului în starea dopată când rezultă o specie de tip radicalic (ecuația 2);



iii) reacția de reducere a oxidului de grafenă când gruparea funcțională de tip eter este transformată în gruparea OH cu formarea simultană a unei specii de tip radical (ecuația 3);

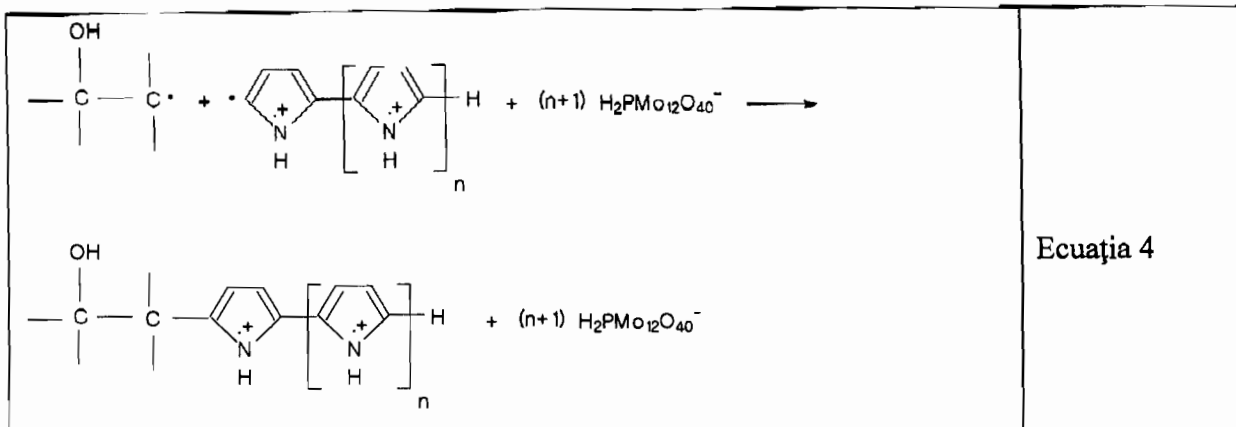


și

iv) reacția de adiție a structurilor radicalice rezultate din ecuațiile 2 și 3, care conduce la funcționalizarea cu polipirol a electrodului serigrafiat de carbon modificat cu oxid de grafenă, când



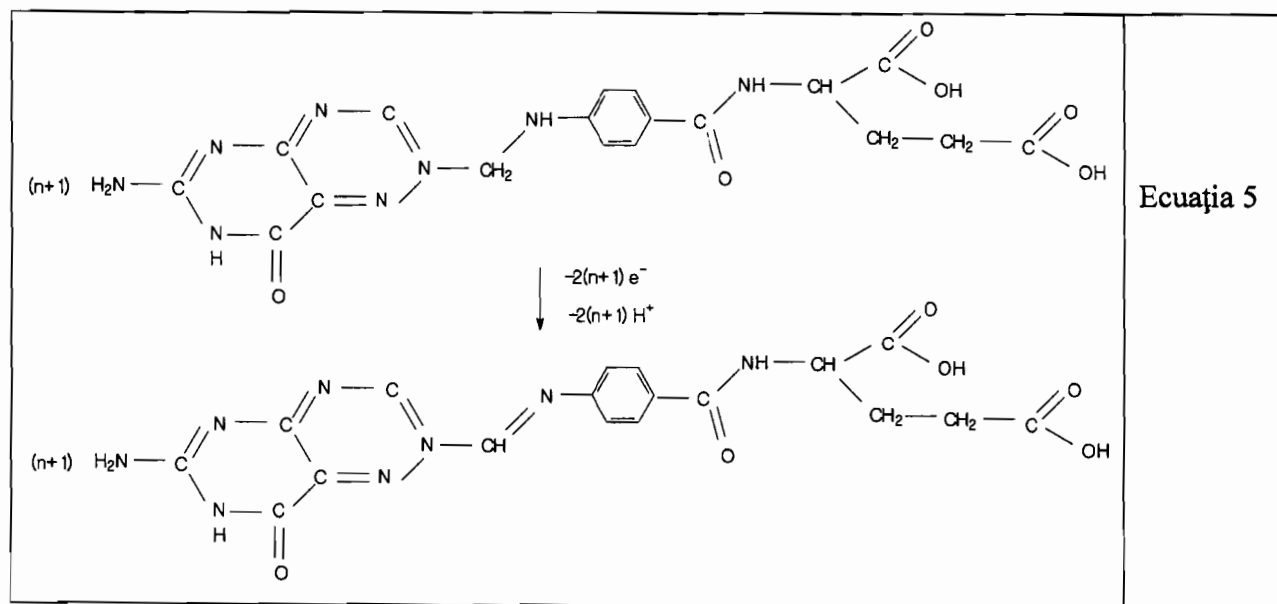
rezultă o nouă legătură C-C conform ecuației 4.



Conform studiilor de spectroscopie Raman și FITR efectuate folosind electrodul serigrafiat de carbon modificat cu oxid de grafenă funcționalizat cu polipirol dopat cu heteropolianionii acidului fosformolibdic stocat în aer în condiții ambientale de temperatura nu a evidențiat modificări ale proprietăților vibraționale timp de 2 luni.

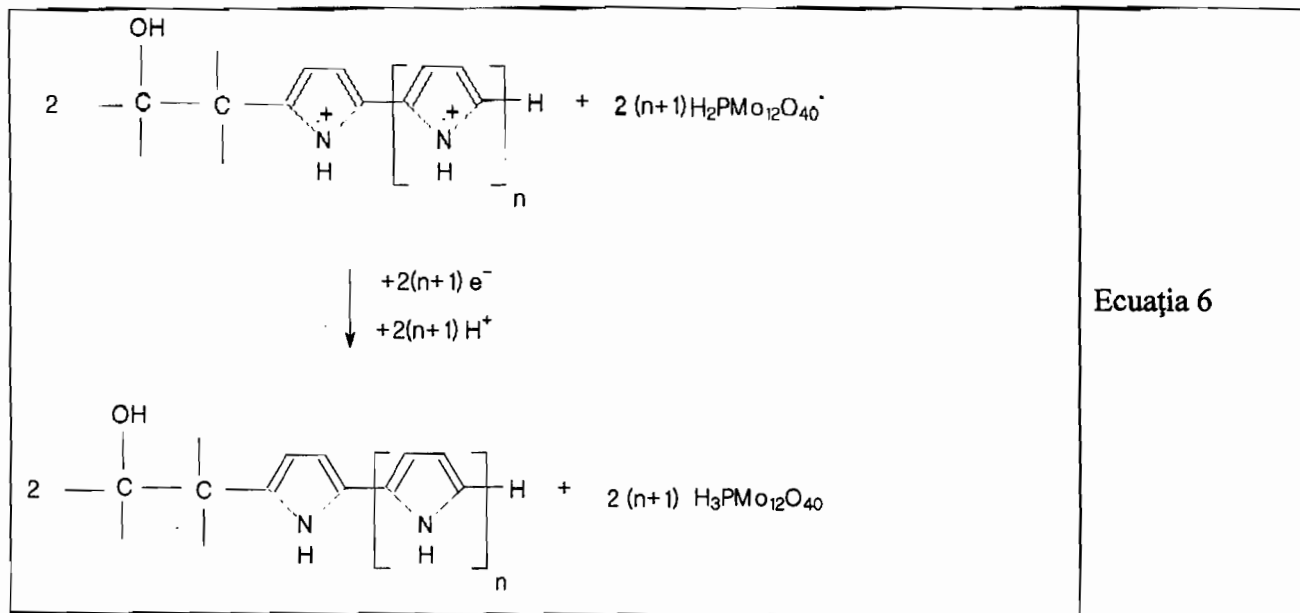
Potențialul electrodului serigrafiat de carbon modificat cu oxid de grafenă funcționalizat cu polipirol dopat cu heteropolianionii acidului fosformolibdic pentru detecția acidului folic ia în considerare:

i) reacția de oxidare a acidului folic la interfața electrod /electrolit descrisa prin ecuația 5 [V. Mani, R. Umamaheswari, S.M. Chen, M. Govindasamy, C. Su, A. Sathiyam, J. P. Merlin and M. Keerthi, Highly sensitive determination of folic acid using graphene oxide nanoribbon film modified screen printed carbon electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 12, pp. 475-484, 2017]

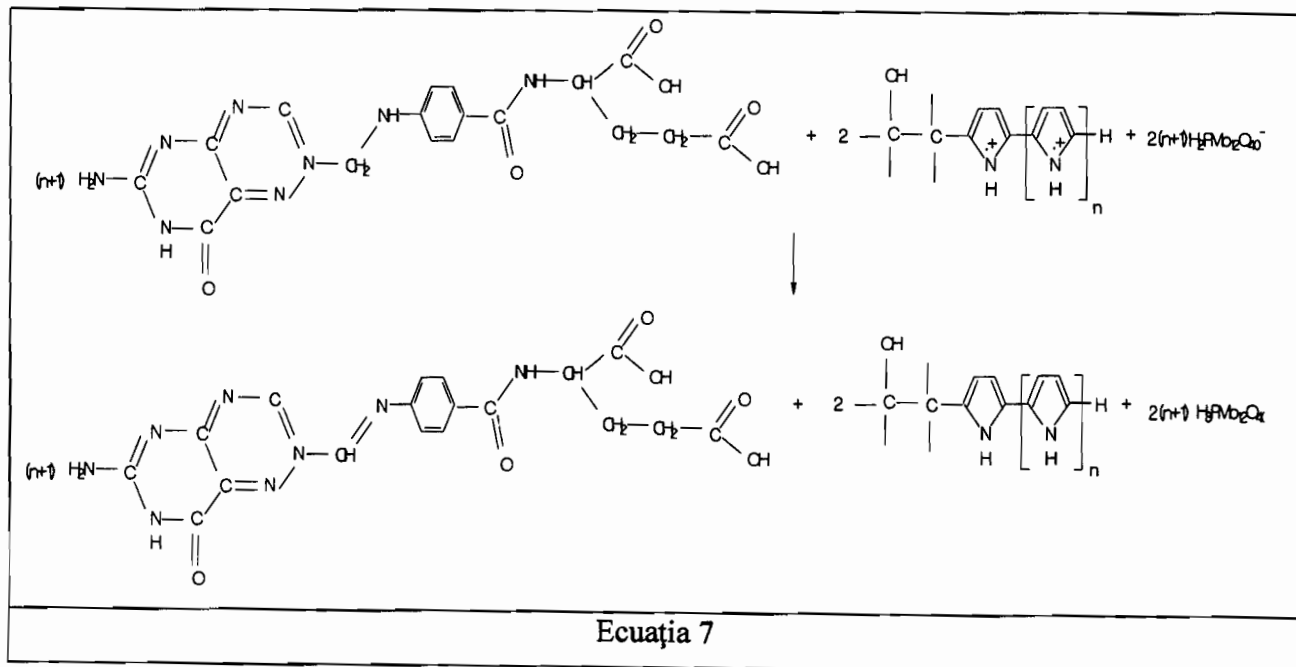


33

și ii) reacția de reducere a electrodului serigrafat de carbon modificat cu oxid de grafenă funcționalizat cu polipirol dopat cu heteropolianionii acidului fosformolibdic conform ecuației 6:



Reacția totală care are loc la interfața electrod/electrolit poate fi descrisă de ecuația 7:





32

Electrodul serigrafiat de carbon modificat cu oxid de grafenă funcționalizat cu polipirol dopat cu heteropolianionii acidului fosformolibdic conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- protocolul de preparare al electrozilor este mai rapid decât acelea raportate până în prezent, acesta implicând o reacție chimică de polimerizare a pirolului în prezența acidului fosformolibdic urmată de o reacție electrochimică de adsorbție chimică a polipirolului pe suprafața electrodului serigrafiat de carbon modificat cu oxid de grafenă;
- electrodul serigrafiat de carbon modificat cu oxid de grafenă funcționalizat cu polipirolul dopat cu heteropolianionii acidului fosformolibdic nu necesită condiții speciale de ambalare și păstrare;
- în domeniul senzorilor electrochimici, electrodul serigrafiat de carbon modificat cu oxid de grafenă funcționalizat cu polipirol dopat cu heteropolianionii acidului fosformolibdic poate fi folosit atât în domeniul farmaceutic/medical (de exemplu detecția acidului folic) cât și al mediului (de exemplu la detecția diferiților poluanți).

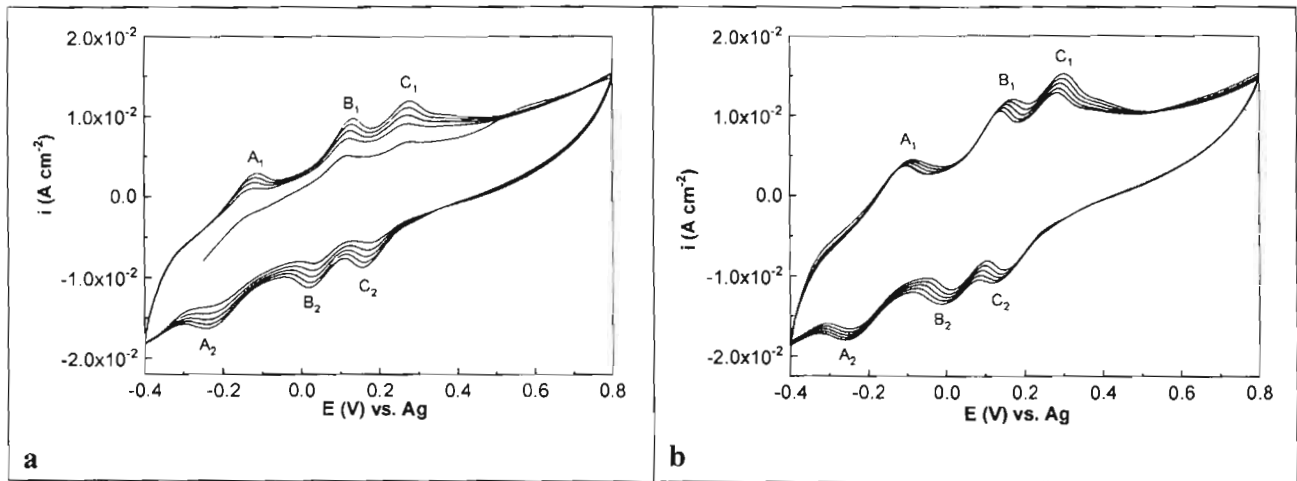


**ELECTROD SERIGRAFIAT DE CARBON MODIFICAT CU OXID DE GRAFENĂ  
FUNȚIONALIZAT CU POLIPIROL DOPAT CU HETEROPOLIANIONII ACIDULUI  
FOSFORMOLIBDIC**

**RE V E N D I C Ă R I**

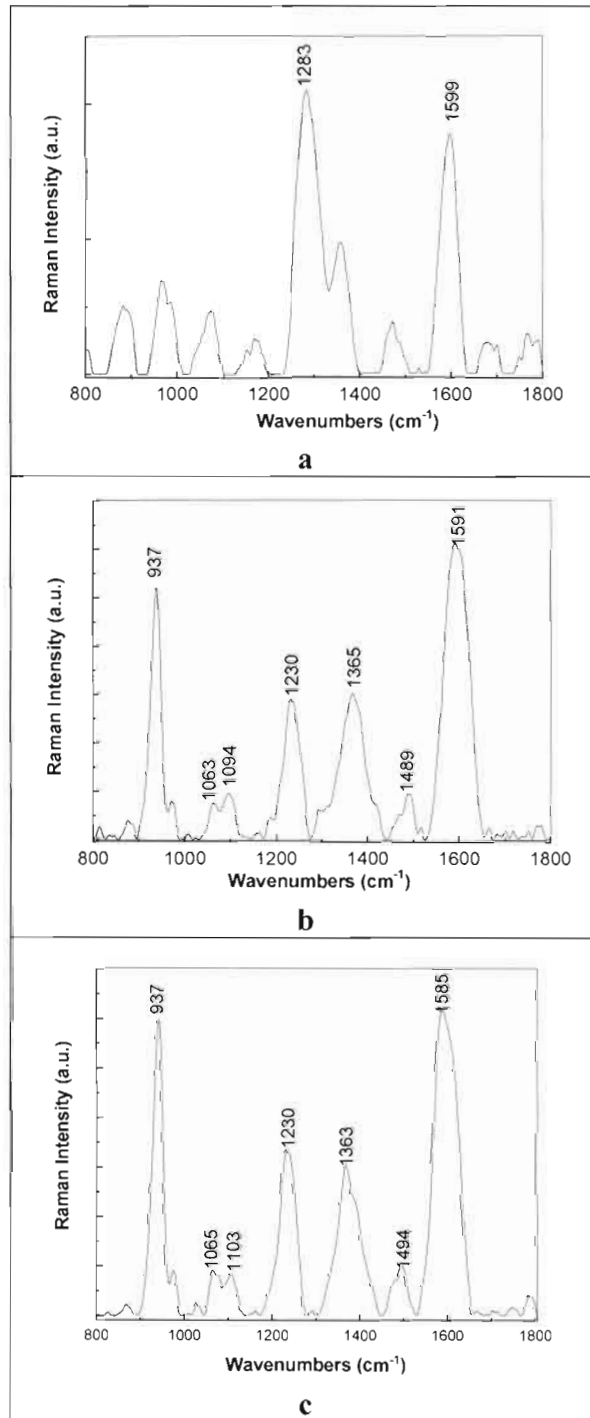
1. Protocolul de funcționare al electrodului serigrafat de carbon modificat cu oxid de grafenă efectuat cu polipirol dopat cu heteropolianionii acidului fosformolibdic, care implică utilizarea ca electrod de lucru a electrodului serigrafat de carbon modificat cu oxid de grafenă și ca electrolit o soluție apoasă de pirol,  $H_3PMo_{12}O_{40}$  și  $H_2SO_4$ , procesul de funcționare fiind realizat pe cale electrochimică prin voltametrie ciclică în domeniul de potențial (-400; +800) mV.
2. Electrod serigrafat de carbon modificat cu oxid de grafenă funcționat cu polipirol dopat cu heteropolianionii acidului fosformolibdic poate fi utilizat ca platformă senzorială în domeniul farmaceutic/medical (de exemplu la detecția acidului folic) cât și al mediului (de exemplu la detecția diferiților poluanți).



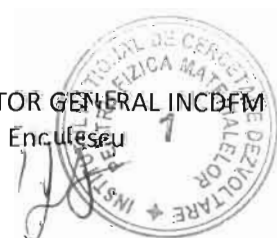


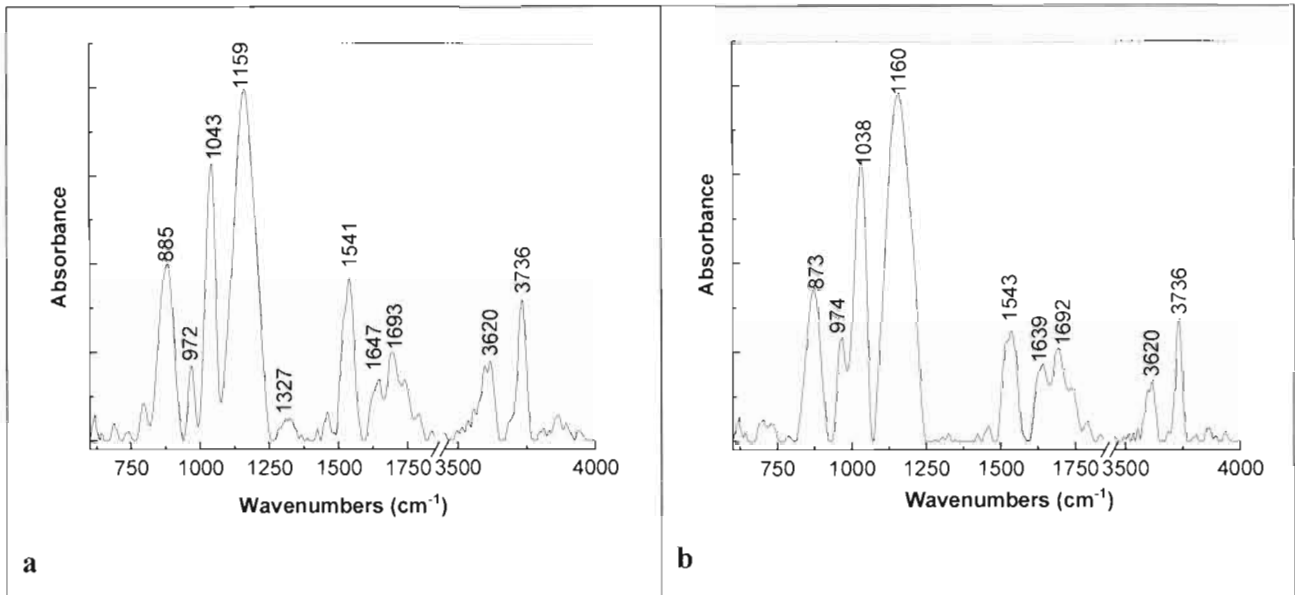
**Figura 1.** Primele 1-5 (a) și 6-10 (b) voltamograme ciclice ale electrodului de carbon modificat cu oxid de grafenă imersat în soluția apoasă de  $1.5 \cdot 10^{-2}$  M pirol,  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_3PMo_{12}O_{40}$  și  $0.5$  M  $H_2SO_4$ .





**Figura 2.** Spectrele Raman ale electrodului serigrafat de carbon modificat cu oxid de grafenă în starea inițială (a) și după electropolimerizarea pirolului prin efectuarea a 5 (b) și respectiv 10 (c) voltamograme ciclice în domeniul de potențial (-0.4 ; +0.8) V vs. Ag când soluția de sinteză constă din  $1.5 \cdot 10^{-2}$  M pirol,  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_3PMo_{12}O_{40}$  și 0.5 M  $H_2SO_4$ .





**Figura 3.** Spectrele FTIR ale electrodului serigrafiat de carbon modificat cu oxid de grafenă după polimerizarea electrochimică a piroului prin efectuarea a 5 (a) și respectiv 10 (b) voltamograme ciclice în domeniul de potențial (-0.4 ; +0.8) V vs. Ag când soluția de sinteză constă din  $1.5 \cdot 10^{-2}$  M pirol,  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $H_3PMO_{12}O_{40}$  și 0.5 M  $H_2SO_4$ .