



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00159**

(22) Data de depozit: **07/04/2021**

(41) Data publicării cererii:
28/10/2022 BOPI nr. **10/2022**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,
STR.EROU IANCU NICOLAE 126A,
VOLUNTARI, IF, RO**

(72) Inventatori:

• **ȚUCUREANU VASILICA,
STR.COMPLEXULUI NR.3, BL.61, SC.3,
ET.10, AP.131, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **MATEI ALINA, STR. DELINEȘTI NR.4,
BL.TD 45, SC.A, AP.17, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE DECORARE A MATERIALELOR
CARBONICE CU NANOPARTICULE METALICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale hibride grafenă verticală-nanoparticule metalice pentru aplicații biotehnologice. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de: sinteză a nanoparticulelor de aur, ancorarea ex-situ a nanoparticulelor de aur de foi de grafenă verticală ancorată pe diferite tipuri de substraturi, la temperatura de 100°C, timp de 5 min, urmată de o etapă de maturare, îndepărtarea produșilor

secundari de reacție și tratament termic final la temperatura de 150° timp de 2h, rezultând un material hibrid cu o distribuție uniformă a nanoparticulelor de aur și un control bun asupra morfologiei, dimensiunii, distribuției și densității acestora pe grafenă.

Revendicări: 1
Figuri: 3



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. a 2021 00159 Data depozit17.11.2021..

30

PROCEDEU DE DECORARE A MATERIALELOR CARBONICE CU NANOPARTICULE METALICE

Autori: Țucureanu Vasilica, Matei Alina

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu pe cale umedă, relativ simplu, de ancorare a nanoparticulelor de aur la suprafața materialelor carbonice de tipul grafenei ancorate pe diferite tipuri de substraturi. În ultimii ani, a existat un interes crescut pentru integrarea nanoparticulelor metalice cu materiale carbonice creându-se premisele dezvoltării unor materiale hibride ce pot fi utilizate în aplicații din domeniul senzorilor (de gaz, biosenzori), mediilor de stocare (baterii litiu-ion, stocare hidrogen) celulelor de combustie (suport de catalizator), celulelor solare etc.

La nivel internațional, potențialul extraordinar al materialelor carbonice, în special a grafenelor, a stimulat guvernele din întreaga lume să aloce sume importante în acest domeniu, unii susținând că își doresc să nu rateze “revoluția grafenei, materialul minune”.

Grafena verticală, o versiune tridimensională a grafenei clasice, poate fi descrisă ca foi de grafenă, cu margini ascuțite, formată din mai multe straturi ce stau în poziție aproape verticală pe substrat. Aceste nanostructuri au dimensiuni cuprinse între 0,1 și câțiva zeci de μm și o grosime de doar câțiva nm, o structura internă 3D, iar fiecare nanofoaie este formată din 1-10 straturi de grafenă cu o distanță între ele de $\sim 0.34 - \sim 0.37\text{nm}$. Comparativ cu grafenele convenționale orientate orizontal sau în aranjament aleatoriu, interesul pentru grafena orientată vertical poate fi pus pe seama orientării unice care permite un acces mai facil la marginile grafenei și un raport suprafață-volum mai mare, activitate electrochimică ridicată și conductivitate electrică. Orientarea verticală a grafenei la suprafața unui substrat conferă materialului un număr de avantaje, în special pentru aplicații în care este dorită reactivitatea chimică sau biologică, rezistență mecanică, morfologie neaglomerată, un raport suprafață-volum mare, margini reactive lungi și un număr mare de canale deschise între foile de grafenă. Materialele hibride pe



bază de grafenă și nanoparticule metalice oferă posibilitatea dezvoltării de noi aplicații biotehnologice, catalitice, magnetice și optoelectronice.

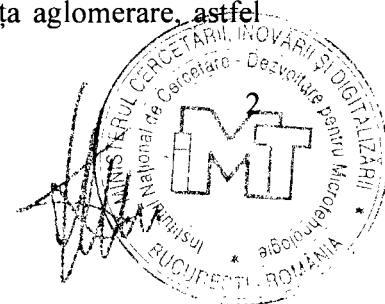
Se cunoaște un procedeu de modificare a grafenei care presupune obținerea oxidului de grafenă din grafit în prezență de H_2SO_4 , HNO_3 , and $KClO_3$, tratarea cu clorură de tionil și octadecilamină. În final ancorarea nanoparticulelor de aur de grafenă s-a realizat folosind o metodă in-situ de reducerea $AuCl_4^-$ cu $NaBH_4$ într-o suspensie de grafenă. Protocolul cunoscut presupune amestecarea unei soluții de $NaBH_4$ cu o suspensie de grafenă în THF, peste care se adaugă o soluție $HAuCl_4$. Dezavantajul metodei in-situ derivă din faptul că dimensiunea nanoparticulelor de aur este puternic influențată de concentrația optimă a grafenei în suspensie, concentrație care poate varia de la un proces la altul ca urmare a etapelor inițiale. Deoarece acest tip de grafenă nu are grupări funcționale reactive, interacțiunea chimică nu stabilizează suspensiile de nanoparticule de aur.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul unor dimensiuni medii a particulelor de aur de circa 20 nm, morfologia acestora nefiind afectată de grosimea sau densitatea fulgilor de grafenă verticală. Comparativ cu grafena clasică folosirea grafenei verticale permite ancorarea unui număr mai mare de nanoparticule metalice, ceea ce se traduce prin îmbunătățirea proprietăților materialului carbonic.

Se cunoaște un proces pentru reducerea electrochimică a $HAuCl_4$ pentru depunerea de aur pe foile de grafenă verticală, folosind un sistem cu trei electrozi (electrozi de referință – electrodul de calomel, auxiliar – electrodul cu fir de Pt și electrodul de lucru - eșantionul de grafenă verticală) imersați într-un electrolit format din soluții de $HAuCl_4$ și acid citric. Procedeul prezintă dezavantajul unei distribuții neuniforme cu o ușoară tendință de aglomerare.

Procedeul conform invenției înlătură problema aglomerării nanoparticulelor de aur la suprafața foilor de grafenă prin folosirea surfactanților.

Se cunoaște un procedeu in-situ pentru decorarea grafenei verticale cu nanoparticule de aur, procedeu care presupune imersarea eșantionului de grafenă într-o soluție în care s-a adăugat bază Schiff (o-vanillin-phenylhydrazine), tris (triphenylphosphinegold) oxoniumtetrafloroborate $[(Ph_3PAu)_3O][BF_4]$, etanol și CH_3CN . Principalul dezavantaj al procedurii de obținere de nanoparticule metalice constă în tendința aglomerare, astfel



încât este necesară o etapă intermediară de tratare în plasmă de Ar/O₂ pentru o decorare uniformă a grafenei cu nanoparticule metalice.

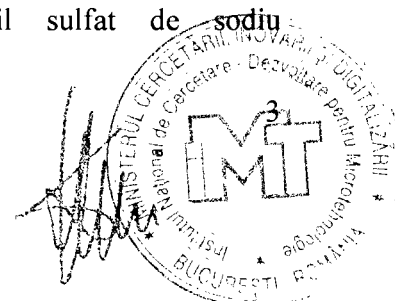
Procedeul conform invenției înlătură problema aglomerării nanoparticulelor de aur fără a fi necesare etape suplimentare de activare a suprafeței grafenei. De asemenea, procedeul conform invenției prezintă avantajul unei metode simple care nu implică echipamente speciale.

Se cunoaște un proces pentru decorarea grafenei verticale cu nanoparticule de aerosoli metalici obținuți printr-un proces de condensare a vaporilor folosind o sursă de plasmă cu mini-arc și direcționați către substratul de interes sub influența unui câmp electric. Procesul prezintă dezavantajul posibilității apariției tendinței de aglomerare, ca urmare a formării nanoparticulelor în fază gazoasă, cât și prin prețul de cost ridicat datorită tehnicii de sinteza a nanoparticulelor metalice.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Metoda de ancorare a nanoparticulelor de aur la suprafața materialelor carbonice este relativ simplă, nu necesită echipamente costisitoare;
- Sinteza prealabilă a nanoparticulelor de aur asigură un control bun asupra morfologiei, dimensiunii, distribuției și densității nanoparticulelor de aur pe grafenă.
- Obținerea unor materiale hibride grafenă verticală-nanoparticule metalice pentru aplicații biotehnologice în condiții avantajoase economic în principal ca urmare a timpului de proces relativ redus;
- Ancorarea nanoparticulelor de aur pe foile grafenei verticale permite ancorarea ulterioară de biomolecule pentru dezvoltarea de aplicații teranostice;
- Folosirea surfactanților a condus la scăderea tendinței de aglomerare.

Procedeul conform invenției presupune parcurgerea etapelor de: (i) sinteză a nanoparticulelor de aur, (ii) ancorarea ex-situ a nanoparticulelor de aur de foile de grafenă verticală, (iii) îndepărtare a produșilor secundari de reacție și (iv) tratament termic final. Pentru obținerea materialelor hibride de grafenă verticală-nanoparticule de aur, care fac obiectul invenției, prezentăm rețeta tehnologică. Se pornește în procesare folosind următoarele substanțe chimice (reactivi de puritate analitică): acid cloroauric (HAuCl₄), citrat de sodiu (Na₃C₆H₅O₇), surfactanți de tipul lauril sulfat de sodiu



($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$, SDS) sau bromură de cetil-trimetil-amoniu ($((\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, CTAB), apă deionizată (ADI) și grafenă verticală crescută prin metoda CVD pe plachetă de siliciu.

(i) obținerea nanoparticulelor de aur:

Procedeul conform invenției presupune obținerea nanoparticulelor de aur în mediu apos folosind soluție de acid cloroauric de concentrație 60 mM, surfactant 0,5 mM, și soluție de citrat de sodiu de concentrație 52 mM proaspăt preparată.

Conform invenției, etapa de sinteză a nanoparticulelor de aur presupune introducerea într-un pahar Berzelius a 30 ml soluției de acid cloroauric și surfactant. Se așează pe o plită preîncălzită și se aduce soluția la 100°C, se acoperă paharul și se lasă la fierbere 5 min.. Peste această soluție se adaugă 2 ml citrat de sodiu și se lasă să fiarbă timp de 8min. până când soluția devine roșu-rubiniu, ca urmare a formării nanoparticulelor de aur.

(ii) decorarea grafenei verticale cu nanoparticule de aur:

Procedeul conform invenției presupune ancorarea ex-situ a nanoparticulelor de aur la suprafața foilor de grafenă. Decorarea cu nanoparticule de aur conform invenției presupune folosirea soluției cu nanoparticule de aur preparate anterior, soluție în care se imersează grafena verticală crescută pe plachetă de siliciu și se menține temperatura de 100°C pentru 5 min. Procedeul conform invenției conține o etapă de maturare, care presupune oprirea încălzirii și lăsarea soluției să se răcească la temperatura camerei și menținerea agitării prin ultrasonare la 25 kHz pentru circa 12 ore.

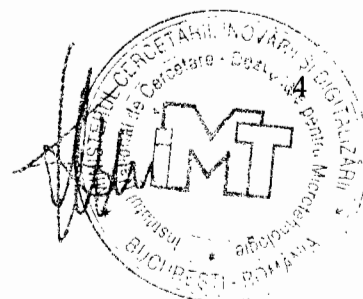
(iii) îndepărtarea produșilor secundari de reacție:

Procedeul conform invenției presupune îndepărtarea aurului neatașat la suprafața grafenei și a produșilor secundari de reacție prin imersare eșantioanelor de grafenă-aur în apă deionizată încălzită la 100°C și prin ultrasonare în reprize de câte 10 min. Se repetă spălarea de minim 4 ori.

(iv) tratamentul termic:

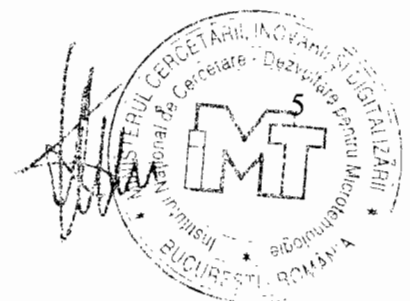
Procedeul conform invenției presupune realizarea unei etape termice finale la 150°C, timp de 2 ore.

Nanoparticulele de aur nefolosite rămân suspendate în apa în care s-a adăugat o soluție diluată de citrat de sodiu (1%) pentru stabilizarea nanoparticulelor și evitarea



aglomerării. Soluția astfel obținută se depozitează în frigider la 4°C și poate fi folosită ulterior.

Calitatea și compoziția grafenei verticale modificate cu nanoparticule de aur a fost confirmată prin: microscopie electronică de baleiaj (figura 1), spectroscopie EDX (figura 2) și Raman (figura 3), unde s-a observat formarea unor nanoparticule de Au cu dimensiune medie de circa 20 nm, fără a afecta morfologia inițială a foilor de grafenă. În spectrul EDX al probei se observă maxime ce corespund atât atomilor constituenți ai substratului, O (K) la 0,52 keV, Si(K) la 1,739 keV, grafenei C(K) la 0,22 keV cât și atomului de aur atașat la grafenă, Au(M) la 2,1 keV. Decorarea grafenei verticale cu nanoparticule de aur este confirmată și de creșterea semnalului SERS comparativ cu proba martor. De asemenea, se poate observa o ușoară deplasare în spectrul probei, ca urmare a existenței unor distanțe diferite între nanoparticule.



PROCEDEU DE DECORARE A MATERIALELOR CARBONICE CU NANOPARTICULE METALICE

Autori: Țucureanu Vasilica, Matei Alina

Revendicări:

[1] Procedul de sinteză a materialului hibrid de grafenă vertică-aur nanostructurat, ce presupune ancorarea ex-situ a nanoparticulelor de aur la suprafața materialelor carbonice, caracterizat prin aceea că procesul folosește ca materii prime acid cloroauric, citrat de sodiu, surfactanți de lauril sulfat de sodiu sau bromură de cetil-trimetil-amoniu, precum și materiale carbonice de tipul grafenei ancorate pe diferite tipuri de substraturi. Sinteza nanoparticulelor de aur se realizează în mediu apos folosind 30 ml soluție de acid cloroauric de concentrație 60 mM și surfactant 0,5 mM, încălzită la 100°C, peste care se adaugă 2 ml soluție de citrat de sodiu de concentrație 52 mM proaspăt preparată și reacția este lăsată să continue sub agitare timp de 8 min. pînă când culoarea soluției virează în roșu-rubiniu. În această soluție se imersează grafena ancorată pe diferite tipuri de substraturi și se menține temperatura de 100°C pentru 5 min. Se oprește încălzirea și se lasă proba în repaus 12 ore în baia de ultrasonare la 25kHz. Pentru îndepărtarea produșilor secundari de reacție se spală eșantioanele de grafenă-Au prin imersare în apă deionizată încălzită la 100°C și prin ultrasonare în reprize de câte 10 min. Se repeta spălarea de minim 4 ori. Etapa finală presupune un tratament termic la 150°C, timp de 2 ore.



PROCEDEU DE DECORARE A MATERIALELOR CARBONICE CU NANOPARTICULE METALICE

Autori: Țucureanu Vasilica, Matei Alina

Desene:

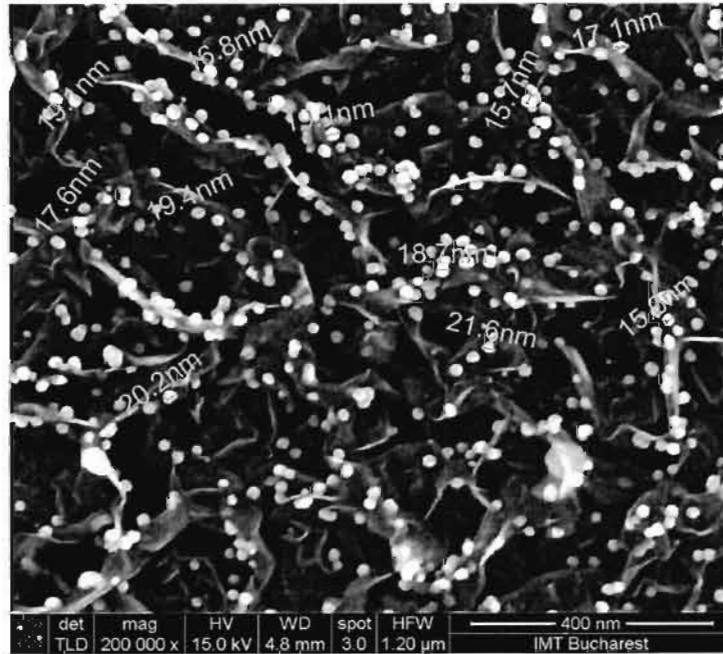


Figura 1: Micrograful SEM pentru o probă reprezentativă de grafenă verticală crescută pe substrat de siliciu și modificată prin ancorarea de nanoparticule de aur

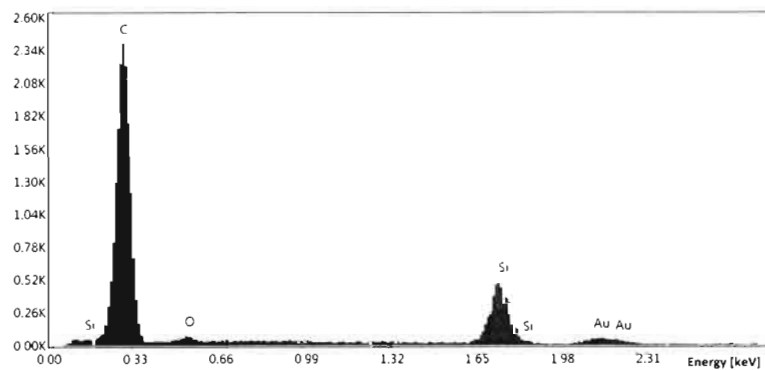


Figura 2: Spectrul EDX pentru o probă reprezentativă de grafenă verticală crescută pe substrat de siliciu și modificată prin ancorarea de nanoparticule de aur



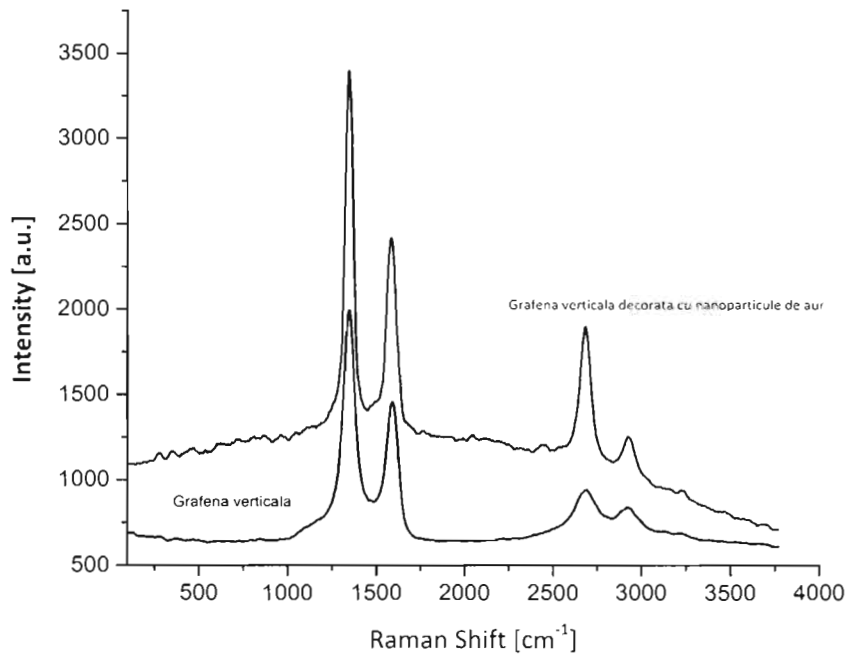


Figura 3: Spectrele Raman pentru o probă reprezentativă de grafenă verticală crescută pe substrat de siliciu și pentru o probă de grafenă verticală modificată prin ancorarea de nanoparticule de aur