



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00342

(22) Data de depozit: 17/06/2021

(41) Data publicării cererii:
30/12/2022 BOPI nr. 12/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
- DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,
STR.ATOMIȘTIOR, NR.409, CP-OP MG 05,
MĂGURELE, IF, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL PENTRU FIZICA
LASERILOR PLASMEI ȘI RADIAȚIEI -
INFLPR, STR.ATOMIȘTIOR 409,
P.O.BOX:MG-36, 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;
• ELIȘA MIHAIL, ALEEA STĂNILĂ, NR.4,
BL.H11, SC.1, ET.2, AP.11, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• PANĂ IULIAN, STR.MĂCEȘULUI, NR.18A,
AP.6, ET.2, MĂGURELE, IF, RO;
• SAVA BOGDAN ALEXANDRU,
STR. VEDEA, NR.6, BL.86AB, SC.B, ET.3,
AP.50, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• BOROICA LUCICA, STR. POȘTAȘULUI
NR. 6, BL. 9, SC. 1, AP. 29, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• FILIP ANA VIOLETA,
STR.MĂGURA VULTURULUI, NR.64,
BL.117A, SC.B, AP.55, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) FILME PE BAZĂ DE OXID DE TITAN (TiO_2) ȘI FOSFOR (P_2O_5)
MODIFICATE CU OXID DE GRAFENĂ REDUS (rGO)
CU PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE CONTROLABILE
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor straturi compozite vitroase cu proprietăți fotocatalitice pentru utilizare ca fotoanodi în celule DSSC. Procedeu conform invenției, constă în etapele: sinteză a suspensiei precursoare prin operațiile succesive de formare a unei soluții stoc SI de rGO în solvent etilenglicol anhidru, adăugarea de tetra izopropoxid de titan, respectiv, trietil fosfat, într-un prim volum de 1/3 SI, sub agitare magnetică timp de 1 h, respectiv, 30 min, un alt volum de 1/3 SI, dimetilformamidă, ultimul volum de 1/3 SI, HCl de concentrație 35%, sub agitare magnetică, timp de câte 10 minute, urmată de adăugarea în

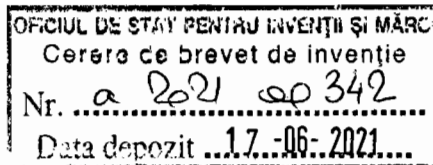
suspensia finală de apă distilată în picături, timp de 60 min, sub agitare, cu o viteză de 500 rpm, rezultând un strat compozit care este depus pe un substrat de indiu și staniu (ITO)/sticlă prin metoda spin coating, la viteze de 5000 și respectiv, 7000 rpm, urmat de tratament termic în 2 trepte cu creșterea accelerată a temperaturii pentru realizarea matricii vitroase, rezultând straturi compozite TiO_2 - P_2O_5 -rGO pe substrat ITO/sticlă.

Revendicări: 2

Figuri: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





12.2. DESCRIERE

FILME PE BAZĂ DE OXID DE TITAN (TiO_2) ȘI FOSFOR (P_2O_5) MODIFICATE CU OXID DE GRAFENĂ REDUS (rGO) CU PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE CONTROLABILE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

Invenția se referă la filme vitroase cu proprietăți fotocatalitice pe bază de $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ modificate cu oxid de grafenă redus (rGO) pentru anodi în celulele DSSC și la procedeul de obținere a acestora prin metoda sol-gel.

Energia regenerabilă naturală, precum energia solară, poate fi convertită în energie controlabilă și utilă, este inepuizabilă, nu dăunează și nu poluează potențial mediul. Energia solară este, de asemenea, considerată a fi o sursă mare de energie curată. Cu toate acestea, costul de producție și dimensiunea dispozitivelor, stabilitatea, repetabilitatea, reproductibilitatea precum și eficiența celulelor solare necesită eforturi pentru a deveni tehnologia ecologică și durabilă în viitor.

În general, tehnologia celulelor solare are trei generații de bază. Siliciu (Si) ca substrat este clasificat ca prima generație sau convențional celula solară. A doua generație este o celulă solară cu film subțire, în timp ce a treia generație este cea mai recentă tehnologie emergentă de celule solare, cum ar fi multijuncția, dye-sensitized solar cell (DSSC), GaAs și termofotovoltaice (TPV) având randamente de conversie dincolo de cele teoretice (Limita Schokley Queisser) [Green MA, Emery K, Hishikawa Y, Warta W, Dunlop ED. *Solar cell efficiency tables (Version 45). Prog Photovolt: Res Appl* 2015;23:1–9].

În cazul DSSC, viteza ridicată de absorbție a coloranților organici, separarea eficientă a excitonului de sarcină și formarea purtătorilor de sarcină liberi, precum și producția de suprafețe mari la costuri reduse contribuie la dezvoltarea tehnologiilor fotovoltaice. În general materialele implicate în secțiunea fotoanodică (care acționează ca platformă pentru colectarea electronilor) reprezintă cheia principală în celulele fotovoltaice de înaltă eficiență.

Fotoanodii formați din filme semiconductoare nanostructurate reprezintă unul dintre elementele cheie din DSSC-uri și acționează ca receptor de electroni fotoexcitați de la colorantul organic și mediul de materiale pentru a facilita transferul de electroni fotoexcitați din banda de valență (VB) către banda de conducție (CB).

În general, filmele nanostructurate ale fotoanodului sunt adesea fabricate pe lamela transparentă de sticlă conductoare, adică oxid de indiu dopat cu oxid de staniu (ITO) sau oxid de staniu dopat cu fluor (FTO) pe suport de sticlă. Acest lucru este atribuit faptului că sticla

ITO sau FTO posedă o stabilitate relativ bună, o conductivitate bună cu rezistență scăzută a filmului ($< 10 \Omega \text{sq}^{-1}$) și transparență optică ridicată ($> 90\%$ în lumină vizibilă) [Lee J-Y, Connor ST, Cui Y, Peumans P. *Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes. Nano Lett* 2008;8:689–92; De S, Higgins TM, Lyons PE, Doherty EM, Nirmalraj PN, Blau WJ, et al. *Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios. ACS Nano* 2009;3:1767–74.].

Electrodul conductor transparent (TCO) și suprafața ariei active reprezintă cele două criterii principale pentru un fotoanod ideal [Maçaira J, Andrade L, Mendes A. *Review on nanostructured photoelectrodes for next generation dye-sensitized solar cells. Renew Sustain Energy Rev.* 2013;27:334–49].

Literatura de specialitate menționează o varietate de tipuri de fotocatalizator nanostructurat pe bază de TiO_2 pentru utilizarea în celulele DSSC. Acest lucru se datorează TiO_2 nanostructurat în special nanoparticulelor de TiO_2 ce prezintă o suprafață mai mare și în consecință o capacitate mai mare de încărcare cu coloranți organici. Pe de altă parte rețeaua dezordonată de TiO_2 afectează limitele granulelor și slăbește mobilitatea transportului de electroni rezultând o recombinare ridicată a electronilor fotoexcitați conducând la performanțe generale DSSC mai mici [Wang J, Lin Z. *Dye-sensitized TiO_2 nanotube solar cells: rational structural and surface engineering on TiO_2 nanotubes. Chem-Asian J* 2012;7:2754–62].

Grafena este un material fotoanodic alternativ în DSSC-uri ideale pentru a crește viteza de transport a sarcinii datorită caracterului său de semimetal și viteză marită de transport a purtătorilor de sarcină (găuri și electroni) cu conductivitate electrică ridicată, stabilitate optică, mecanică și termică, rezistență la coroziune și cuplat cu proprietăți electrocatalitice. Mai mult, grafena este, de asemenea, considerată un material cu costuri reduse de producție și care oferă funcții de transparență remarcabile pentru a permite transferul maxim de absorbție a luminii de-a lungul TCO [Recent developments of graphene- TiO_2 composite nanomaterials as efficient photoelectrodes in dye-sensitized solar cells: A review Foo Wah Low, Chin Wei Lai. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 103–125].

În ultimile două decenii au fost raportate în literatură o varietate de tehnici utilizate pentru sintetizarea compozitelor pe baza de **grafena- TiO_2** pentru aplicații în celule solare DSSC.

Compozite grafena- TiO_2 au fost sintetizate din fulgii de grafit prin produsul intermediar din GO [Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. *Improved synthesis of graphene oxide. ACS Nano* 2010;4:4806–14]. Nanocristalele TiO_2 au fost crescute prin oxidarea grupurilor funcționale din produsul GO sau rGO cu formarea compozitului grafena- TiO_2 în atmosfera de N_2 sub influența luminii UV [Liang Y, Wang H, Casalongue HS, Chen Z, Dai H. *TiO_2 nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials. Nano Res* 2010;3:701–5]. Kim și colab. au

raportat un proces de reducere folosind lampa cu arc xenon de 450 W cu formarea nanocompozitului rGO-TiO₂ cu rugozitate redusă a suprafeței și aderență bună la elementele fotoanodului [Kim SR, Parvez MK, Chhowalla M. UV-reduction of graphene oxide and its application as an interfacial layer to reduce the back-transport reactions in dyesensitized solar cells. *Chem Phys Lett* 2009;483:124–7]. Dubey și colab. au raportat sinteza nanocompozitului rGO-TiO₂ prin reducerea GO în UV în prezența etanolului și a nanoparticulelor de TiO₂ [Dubey PK, Tripathi P, Tiwari R, Sinha A, Srivastava O. *Synthesis of reduced graphene oxide–TiO₂ nanoparticle composite systems and its application in hydrogen production. Int J Hydrog Energy* 2014;39:16282–92]. Xu și colab. au raportat creșterea de quantum dots de grafena pe matrici 3D de nanoparticule columnare de TiO₂ cu formarea de compozite grafena-TiO₂ [Xu Z, Yin M, Sun J, Ding G, Lu L, Chang P, et al. *3D periodic multiscale TiO₂ architecture: a platform decorated with graphene quantum dots for enhanced photoelectrochemical water splitting. Nanotechnology* 2016;27:115401]. Wang și al. propune producția la scară largă a compozitului grafena-TiO₂ prin auto-asamblarea nanocristalitelor de TiO₂ crescute in situ și stabilizarea grafenei în soluțiile apoase cu utilizarea surfactanților anionici [Wang D, Choi D, Li J, Yang Z, Nie Z, Kou R, et al. *Self-assembled TiO₂–graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion. ACS Nano* 2009;3:907–14]. Alți autori propun sinteza compozitului GO-TiO₂ prin heterojuncție p / n unde semiconductorul de tip p sau n este format de GO în compozitele GO-TiO₂ [Chen C, Cai W, Long M, Zhou B, Wu Y, Wu D, et al. *Synthesis of visible-light responsive graphene oxide/TiO₂ composites with p/n heterojunction. ACS Nano* 2010;4:6425–32]. Liu și colab. au demonstrat sinteza solvotermala de compozite grafena-TiO₂ cu o activitate de adsorbție-fotocatalitică mai bună decât cea a TiO₂ pur [Liu X-w, Shen L-y, Hu Y-h. *Preparation of TiO₂–graphene composite by a two-step solvothermal method and its adsorption-photocatalysis property. Water, Air Soil Pollut* 2016;227:1–12]. Tsai și colab. au depus pelicule de compozit grafena-TiO₂ pe substrat de ITO prin metoda spin coating și au demonstrat eficiența utilizării ca anod în celule DSSC. Prezența unui conținut optim de grafenă (1% în greutate) în TiO₂ ar putea da cel mai mare randament de fotoconversie (photo conversion efficiency, PCE) de 6,86% sub iradiere de 100 mWcm⁻². Aceasta implică reducerea pierderii electronilor produși prin fotogenerare și realizarea recombinării perechilor electron-hole [Tsai T-H, Chiou S-C, Chen S-M. *Enhancement of dye-sensitized solar cells by using graphene-TiO₂ composites as photoelectrochemical working electrode. Int J Electrochem Sci* 2011;6:3333–43]. Chen și colab. au fabricat un electrod bi-strat TiO₂ / grafena-TiO₂ prin metoda acoperirii prin centrifugare și au demonstrat posibilitatea obținerii unei celule DSSC cu PCE 3,93% [Chen L-C, Hsu C-H, Chan P-S, Zhang X, Huang C-J. *Improving the performance of dye-sensitized solar cells with TiO₂/graphene/TiO₂ sandwich structure. Nanoscale Res Lett* 2014;9:1–7]. Lee și colaboratorii au raportat un procedeu de încorporare de doturi cuantice în matrice de TiO₂ prin metoda spin-coating și au obținut un electrod de lucru cu PCE de 7,95% [Lee E, Ryu J, Jang J. *Fabrication of graphene quantum*

dots via size-selective precipitation and their application in upconversion-based DSSCs. *Chem Commun* 2013;49:9995–7]. Yao și colab. au sintetizat prin spin coating structuri de grafenă-TiO₂ pe substrat FTO. Stratul de TiO₂ conținea ioni de pământuri rare Er³⁺ și Yb³⁺ și au raportat un PCE de 4,58%, comparativ cu cel de 3,38% pentru nanoroduri TiO₂ [Yao N, Huang J, Fu K, Deng X, Ding M, Zhang S, et al. Improving the photovoltaic performance of dye sensitized solar cells based on a hierarchical structure with up/down converters. *RSC Adv* 2016;6:11880–7]. Zabihi și colab. au fabricat pelicule de grafenă-TiO₂ depuse pe substrat prin spin coating, cu modificarea fazei TiO₂ în câmp de vibrații ultrasonice [Zabihi F, Ahmadian-Yazdi M-R, Eslamian M. Photocatalytic graphene-TiO₂ thin films fabricated by low-temperature ultrasonic vibration-assisted spin and spray coating in a sol-gel process. *Catalysts* 2017;7:136]. Metoda dip coating a fost aplicată de Fan și colab. pentru a realiza filme de TiO₂ urmate de depunerea prin doctor-blade a compozitului de TiO₂-grafena. Autorii au raportat concentrația de grafenă de 0,75% pentru obținerea unui PCE de 5,77% [Fan J, Liu S, Yu J. Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanosheets/graphene composite films. *J Mater Chem* 2012;22:17027–36]. Un anod format prin imersarea unui strat de TiO₂ într-o soluție de doturi cuantice de grafenă a fost raportat de Fang și colaboratorii. Ei au raportat un randament de fotoconversie (PCE) de 6,10% [Fang X, Li M, Guo K, Li J, Pan M, Bai L, et al. Graphene quantum dots optimization of dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta* 2014;137:634–8]. Akbar și colab. au explorat un proces în care foile de TiO₂ și grafenă au fost amestecate pentru a forma pastă de grafena-TiO₂. Pasta a fost apoi depusă pe substratul FTO prin metoda doctor blade [Eshaghi A, Aghaei AA. Effect of TiO₂-graphene nanocomposite photoanode on dye-sensitized solar cell performance. *Bull Mater Sci* 2015;38:1177–82]. Metoda screen printing a fost raportată pentru obținerea de anodi formați prin depunerea de 8 sau 10 straturi succesive de TiO₂ cu obținerea unui randament de conversie fotocatalitică de 6.49% [Zhang H, Wang W, Liu H, Wang R, Chen Y, Wang Z. Effects of TiO₂ film thickness on photovoltaic properties of dye-sensitized solar cell and its enhanced performance by graphene combination. *Mater Res Bull* 2014;49:126] și depunerea unui strat dublu de nanocompozit de TiO₂-NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺-C₃N₄ cu obținerea de randamente de conversie fotocatalitică superioare valorii de 6,82% corespunzătoare unui fotoanod format din TiO₂ pur [Yu M, Qu Y, Pan K, Wang G, Li Y. Enhanced photoelectric conversion efficiency of dye-sensitized solar cells by the synergetic effect of NaYF₄: Er³⁺/Yb³⁺ and g-C₃N₄. *Sci China Mater* 2017;60:228–38; Husain A, Hasan WW. Transparent Solar Cell Using Spin Coating and Screen Printing; 2017 *Pertanika J. Sci. & Technol.* 25 (S): 225 - 234 (2017)]. Prepararea de fotoanodi pe bază de TiO₂ și grafenă pe support de FTO/ITO, prin metoda depunerii electrodinamice a fost raportată de mai multi autori [Liu J, Fu X, Cao D-P, Mao L, Wang J, Mu D-H, et al. Stacked graphene-TiO₂ photoanode via electrospray deposition for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Org Electron* 2015;23:158–63; Rokhmat M, Wibowo E, Abdullah M. Performance improvement of TiO₂/CuO solar cell by growing copper particle using fix current electroplating

method. *Procedia Eng* 2017;170:72–7; Zhu P, Nair AS, Shengjie P, Shengyuan Y, Ramakrishna S. Facile fabrication of TiO₂-graphene composite with enhanced photovoltaic and photocatalytic properties by electrospinning. *ACS Appl Mater Interfaces* 2012;4:581–5].

Mai multe tehnici de depunere utilizând procesul de evaporare prin care materialul sursă de particule (compozit grafen-TiO₂) trebuie să se deplaseze la substratul FTO / ITO și să fie ulterior sinterizat în pelicula subțire ca fotoanod au făcut obiectul cercetărilor din ultima perioadă. Tehnicile de evaporare includ evaporarea termică, evaporarea în fascicol de electroni [Hossain MF, Okada H, Naka S. Investigation of photovoltaic performance of perovskite solar cells with α -NPD and electron-beam evaporated TiO₂ photoelectrode. In: *Proceedings of the 2017 24th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)*, IEEE; 2017. p. 219–22; Jin YS, Choi HW. Properties of dye-sensitized solar cells with TiO₂ passivating layers prepared by electron-beam evaporation. *J Nanosci Nanotechnol* 2012; 12:662–7], pulverizare (sputtering), DC magnetron sputtering [Low FW, Lai CW, Hamid SBA. Surface modification of reduced graphene oxide film by Ti ion implantation technique for high dye-sensitized solar cells performance. *Ceram Int* 2017;43:625–33; Yao X, Liang J, Li Y, Luo J, Shi B, Wei C, et al. Hydrogenated TiO₂ thin film for accelerating electron transport in highly efficient planar perovskite solar cells. *Adv Sci* 2017] și radio frequency magnetron sputtering.

Tehnicile prin evaporare sunt tehnologii cu costuri relativ ridicate deoarece necesită înaintat, echipamente costisitoare de producere a câmpurilor electrice și magnetice, a fluxului de electroni accelerați (tun de electroni) sau a fluxului de ioni accelerați.

Filmele compozite transparente, omogene și amorfe TiO₂ · P₂O₅ cu un conținut ridicat de TiO₂ au fost preparate prin metoda de acoperire prin sol-gel și raportate de mai mulți autori [Anjiang Tang, Hongsheng Huang, Deju Wei, Zhenghe Tang & Miaohe Zhang (2016) Sol-gel preparation and optical properties of amorphous TiO₂-P₂O₅ films, *Materials Research Innovations*, 20:3, 235-239; K. Takada, N. Sakai, G. K. Prasad and Y. Ebina: *Chem. Mater.*, 2006,18, 3596]

Brevetul EP 2 053 022 A1/2008 descrie o procedură de acoperire a unei suprafețe cu un film de oxid de titan prin utilizarea unui complex organometalic ca precursor de titan. Prin tratament termic compusul organic este descompus cu producerea unui film pe suprafața unui substrat.

Brevetele US 9,646,820 B2/2017 și US 2006/0219157 A1/2006 prezintă o metodă de depunere a unui strat de oxid de titan prin tehnica atomic layer deposition utilizând ca precursor de titan alcoxizi.

Procedeele conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin creșterea compozitului TiO₂-P₂O₅-rGO direct pe substratul de Indium Tin Oxide (ITO), într-o singură etapă utilizând un amestec de precursori de titan și fosfor cu suspensie de oxid de grafenă redus, fără utilizarea echipamentelor costisitoare și operabile în anumite

condiții de mediu (ex. vid înaintat) pentru producerea câmpurilor electrice, magnetice, sau de producere a fluxurilor de electroni sau ioni accelerați.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția se referă la metoda de sinteză, prin prepararea printr-o cale de sinteză verde și costuri scăzute a unor acoperiri de $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ cu proprietăți optice și fotocatalitice superioare ca rezultat al îmbinării proprietăților fotocatalitice ale TiO_2 cu proprietățile de semimetal ale oxidului de grafenă redus (rGO) și cu proprietățile optice ale matricii vitroase de oxid de titan și pentaoxid de fosfor.

Avantajele procedurii conform invenției se referă la înlocuirea tehnicilor cu costuri relativ ridicate și poluante ce necesită vid înaintat, echipamente costisitoare de producere a câmpurilor electrice și magnetice, a fluxului de electroni accelerați sau a fluxului de ioni accelerați cu o cale de sinteză verde și costuri reduse de procesare.

Avantajele filmului de $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ cu P_2O_5 conform invenției sunt reprezentate de proprietățile fotocatalitice îmbunătățite ale compozitului. Suprafața mare de contact și proprietățile fotocatalitice ale TiO_2 sunt îmbunătățite de oxidul de fosfor ce formează cu TiO_2 un compozit amorf înlăturând astfel limitările datorate structurii nanocristaline a TiO_2 de diminuare a mobilității transportului de electroni la interfața între nanocristalite. Totodată structura amorfă a compozitului $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ este poroasă asigurând o suprafață mare a ariei active. Oxidul de grafenă redus (rGO) crește viteza de transport a purtătorilor de sarcină (găuri și electroni), prezintă conductivitate electrică ridicată, stabilitate optică, mecanică și termică, rezistență la coroziune și proprietăți electrocatalitice. Compozitul vitros $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-rGO}$ utilizabil în celulele DSSC ca fotoanod oferă funcții de transparență remarcabile pentru a permite transferul maxim de absorbție a luminii de-a lungul celulei fotovoltaice.

MOD DE LUCRU

Operațiile din cadrul procedurii de preparare a filmului $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ cu P_2O_5 conform invenției sunt următoarele:

1) **Sinteza suspensiei precursorare** cu următoarele operații:

- dozarea gravimetrică și volumetrică a reactivilor utilizați
- introducerea cantității calculate de suspensie rGO în volumul calculat de solvent (etilenglicol anhidru) cu formarea unei soluții stoc S1
- într-un volum 1/3 soluție stoc S1 se adaugă tetra izopropoxid de titan $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ sub agitare magnetică cu 300 rpm (rotații pe minut) timp de 1 ora,

20

- în continuare se adaugă cantitatea calculată de trietilfosfat ($C_6H_{15}O_4P$) sub agitare magnetică 500 rpm timp de 30 minute,
- în continuare se adaugă 1/3 soluție stoc S1 sub agitare magnetică 500 rpm timp de 10 minute,
- în continuare se adaugă cantitatea calculată de dimetilformamidă $(CH_3)_2NCH$ sub agitare magnetică 500 rpm timp de 10 minute,
- în continuare se adaugă 1/3 soluție stoc S1 sub agitare magnetică 500 rpm timp de 10 minute,
- în continuare se adaugă cantitatea calculată de HCl (concentrație 35%) sub agitare magnetică 500 rpm timp de 10 minute.
- în suspensia finală se adaugă cantitatea calculată de H_2O distilată în picături, timp de 60 minute sub agitare magnetică cu o viteză de 500 rpm.

2) Depunerea stratului compozit pe sticlă de microscop acoperită cu ITO cu ajutorul unui spin coater la viteze de rotație diferite pentru obținerea unor straturi de grosimi diferite.

3) Tratamentul termic al straturilor compozite:

(i) tratament termic cu încălzire lentă în etapa 1 ce realizează eliminarea apei și solventului:

- de la $25^{\circ}C$ la $60^{\circ}C$ cu rampa de $0,73^{\circ}C/h$, palier la $60^{\circ}C$ pentru 60 minute,
- de la $60^{\circ}C$ la $200^{\circ}C$ cu rampa de $5,8^{\circ}C/h$, palier la $200^{\circ}C$ pentru 60 minute,
- răcire liberă aproximativ 15 ore;

(ii) tratament termic pentru formarea matricei vitroase a stratului compozit:

- de la $25^{\circ}C$ la $280^{\circ}C$ cu $10^{\circ}C/h$, palier la $280^{\circ}C$ pentru 20 ore
- de la $280^{\circ}C$ la $600^{\circ}C$ cu $180^{\circ}C/h$, palier la $600^{\circ}C$ pentru 5 ore
- răcire liberă aproximativ 20 ore

Exemplul 1:

Sinteza suspensiei precursoare:

- 0,2 ml suspensie rGO în etanol (18mg rGO/ml în etanol) este dispersată în 30 ml etilenglicol anhidru $(CH_2OH)_2$ prin ultrasonare 2h în baia de ultrasunete rezultând o soluție stoc S1.
- în 10 ml S1 se adaugă 4,5 ml tetra izopropoxid de titan $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ sub agitare magnetică cu 300 rpm (rotații pe minut) timp de 1 ora,
- în continuare se adaugă 1,3 ml trietilfosfat ($C_6H_{15}O_4P$) sub agitare magnetică cu 500 rpm timp de 30 minute,

19

- în continuare se adaugă 10 ml S1 sub agitare magnetică 500 rpm timp de 10 minute,
- în continuare se adaugă 1,2 ml dimetilformamidă (CH₃)₂NCH sub agitare magnetică cu 500 rpm timp de 10 minute,
- în continuare se adaugă 10 ml S1 sub agitare magnetică cu 500 rpm timp de 10 minute,
- în continuare se adaugă 0,01 ml HCl (concentrație 35%) sub agitare magnetică cu 500 rpm timp de 10 minute.
- în suspensia finală obținută se adaugă 2,2 ml H₂O distilată în picături cu biuretă, timp de 60 minute sub agitare magnetică cu o viteză de 500 rpm.

Depunerea stratului compozit: s-au depus straturi pe sticlă de microscop acoperită cu ITO după 20h de agitare magnetică continuă a suspensiei precursoare, cu 500 rpm, cu ajutorul unui spin coater la 3000, 5000 și respectiv 7000 rpm/min, timp de 2 minute. Volumul soluției depuse este de 0,5-0,7 mL pentru un substrat cu dimensiunile 2,5/2,5 cm.

Tratamentul termic al straturilor compozite:

(1) tratament termic etapa 1:

- de la 25⁰C la 60⁰C cu rampa de 0,73⁰C/h, palier la 60⁰C pentru 60 minute,
- de la 60⁰C la 200⁰C cu rampa de 5,8⁰C/h, palier la 200⁰C pentru 60 minute,
- răcire liberă aproximativ 15 ore;

(2) tratament termic etapa 2:

- de la 25⁰C la 280⁰C cu 10⁰C/h, palier la 280⁰C pentru 20 ore
- de la 280⁰C la 600⁰C cu 180⁰C/h, palier la 600⁰C pentru 5 ore
- răcire liberă aproximativ 20 ore

18

12.3. REVENDICĂRI

1. Straturi compozite din oxid de titan și fosfor dopate cu oxid de grafenă, depuse pe substrat de oxid de indiu și staniu (ITO), **caracterizate prin aceea că**, constau dintr-un amestec de doi formatori de rețea vitroasă : 80...90 % oxid de titan - TiO_2 și 10...20 % oxid de fosfor – P_2O_5 , împreună cu 0.5 ...2 % nanocarbon de tip grafenă, oxid de grafenă sau oxid de grafena redus, procente molare.

2. Procedeu de obținere a straturilor compozite vitroase din oxid de titan și fosfor dopate cu oxid de grafenă depuse pe substrat de oxid de indiu și staniu (ITO) conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are următoarele etape: cântărire gravimetrică și dozare volumetrică a reactivilor utilizați, introducerea materiilor prime lichide și suspensii, în această ordine, în vasul de omogenizare, omogenizare la rece a materiilor prime lichide și suspensii cu respectarea timpului și vitezei de omogenizare, depunerea prin spin-coating a straturilor compozite pe substrat de ITO/sticla, etapa 1 de tratament termic realizat cu creșterea lentă a temperaturii pentru eliminarea apei, a solventului și a reactivilor neconsumați în reacție, etapa 2 de tratament termic realizat cu creșterea accelerată a temperaturii pentru realizarea matricii vitroase a stratului compozit.

17

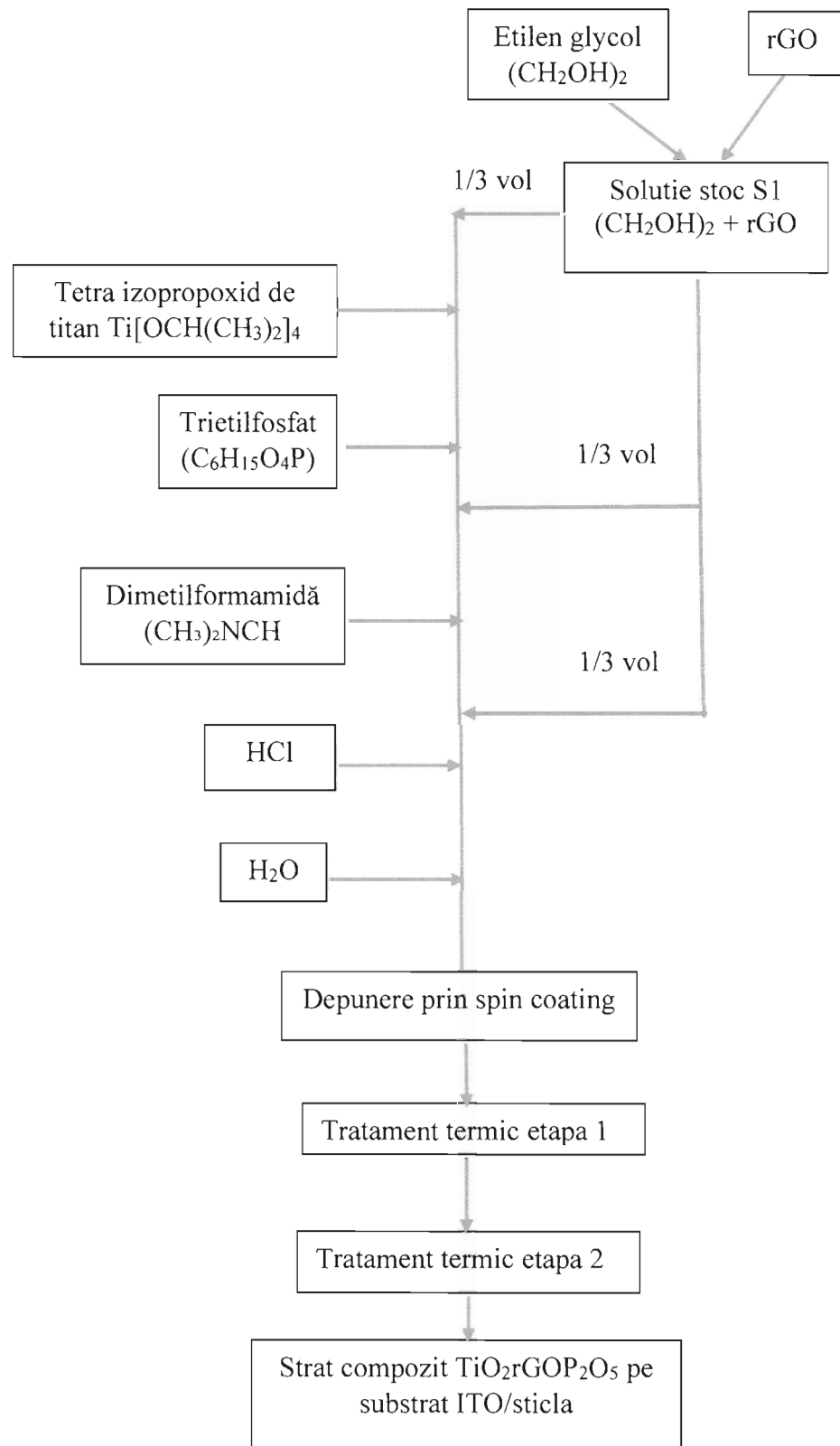


Figura 1. Fluxul tehnologic conform invenției

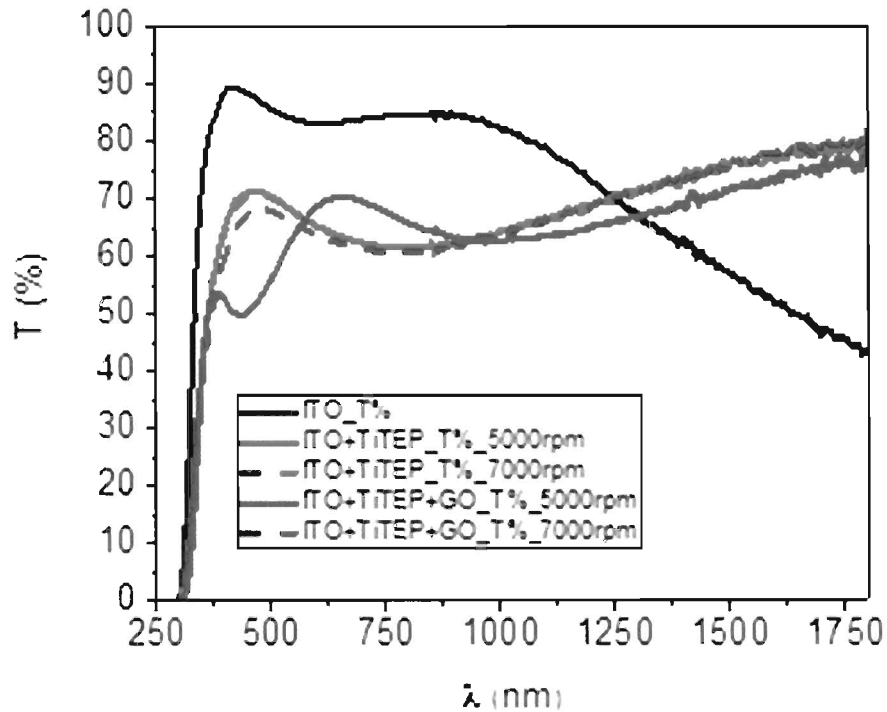


Figura 2. Spectrele de transmisie ale straturilor compozite titanofosfatice depuse pe substrat de ITO/sticla

Legenda:

- ✓ ITO+TiTEP_..5000 rpm si 7000 rpm = straturi compozite formate din TiO_2 si P_2O_5 conform invenției (exemplul 1) depuse la viteze de 5000 si respectiv 7000 rpm
- ✓ ITO+TiTEP+GO_..5000 rpm si 7000 rpm = straturi compozite formate din TiO_2 , P_2O_5 si rGO conform invenției (exemplul 1) depuse la viteze de 5000 si respectiv 7000 rpm

15

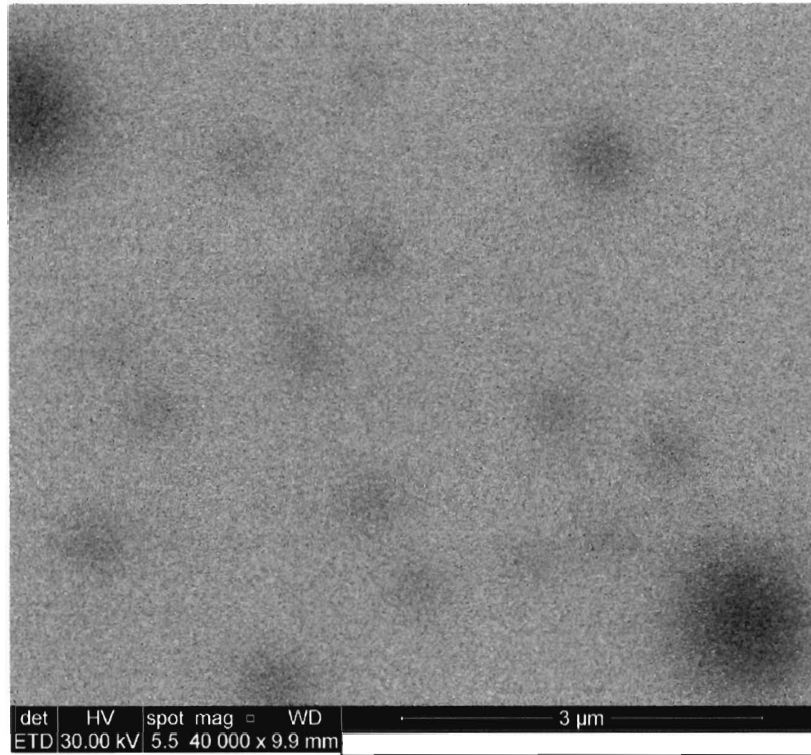


Figura 3. Imagine SEM a unui strat compozit TiO_2 P_2O_5 rGO conform invenției (exemplul1) depus pe substrat de ITO/sticlă prin spin coating la o viteză de rotație 5000 rpm