



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00635**

(22) Data de depozit: **20/10/2021**

(41) Data publicării cererii:
28/04/2023 BOPI nr. **4/2023**

(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**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A UNOR MATERIALE COMPOZITE
PE BAZĂ DE OXID DE NICHEL ȘI MATERIALE CARBONICE
CU POTENȚIAL APLICATIV ÎN DEZVOLTAREA DE SENZORI
ELECTROCHIMICI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a unor materiale compozite pe bază de NiO și nanotuburi de carbon CNT în matrice polimerică de polifluorură de viniliden PVDF, materialele carbonice fiind utilizate în dezvoltarea de senzori electrochimici de gaz. Procedeu conform invenției folosește ca materii prime NiO nanostructurat obținut prin metoda precipitării, nanotuburi de carbon purificate printr-un atac chimic în două etape și poliflorură de viniliden în N - metil - 2 - piroolidon, sinteza nanocompozitului prin metoda ex - situ are loc prin înglobarea în matricea de poliflorură de viniliden a NiO și a nanotuburilor de carbon, atât prin agitare magnetică cât și prin ultrasonare, urmată de depunerea filmului și de un tratament termic la 80°C pentru reticularea compozitului, pentru sinteza prin precipitare a 1 g nano-

particule de NiO folosindu-se 150 ml azotat de nichel 10 mM, 100 ml hidroxid de sodiu 30 mM, 0,05 % hidroxipropil celuloză, 50 ml alcool isopropilic și 50 ml apă deionizată, nanoparticulele fiind obținute în urma unui proces termic final la 600°C timp de 5 ore, iar nanotuburile de carbon sunt purificate printr-un atac chimic în două etape:

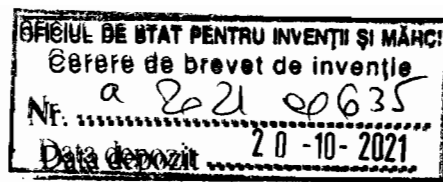
1) în soluție de acid azotic 3M și apă oxigenată 3M, în raport de 12: 1 și

2) în soluție de acid clorhidric 10%, pentru sinteza compozitului fiind necesare PVDF 10%: CNT purificat: NiO cu dimensiuni < 40 nm în raport de 4: 10: 1.

Revendicări: 1

Figuri: 3





PROCEDEU DE SINTEZĂ A UNOR MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE OXID DE NICHEL ȘI MATERIALE CARBONICE CU POTENTIAL APLICATIV ÎN DEZVOLTAREA DE SENZORI ELECTROCHIMICI

Autor: Țucureanu Vasilica

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de sinteză ex-situ a nanocompozitelor pe bază de oxid de nichel (NiO) și nanotuburi de carbon (CNT), în matrice polimerică de polifluorura de viniliden (PVDF).

În ultimii ani, a existat un interes crescut pentru integrarea nanoparticulelor oxidice cu materiale carbonice creându-se premisele dezvoltării unor materiale compozite 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.

Oxidul de nichel (NiO) nanostructurat este unul dintre cele mai studiate nanomateriale, în special datorită proprietăți optice, electrice, termice, mecanice și (foto)catalitice remarcabile, asociate cu o bună stabilitate chimică și termică, non-toxicity and oxygen ion conductivity, shape and structural varieties, the higher surface to volume ratio. În aplicațiile electrochimice NiO se poate folosi pentru detectia gazelor (H₂, CO_x, NO_x), a unor reactivi chimici (formaldehide) sau medicamente (codeine, morphine, acetaminophen, and caffeine), senzor de temperatură, counter electrode, baterii etc [art 8, 12]. NiO este un semiconductor de tip p, cu bandă largă de energie în intervalul 3.6-4.0 eV, este un material ce poate fi obținut printr-o mare varietate de metode atât de tip top-down cât și bottom-up (hidrotermal, descompunerea termică, sol-gel, solvotermala, sonochimia, precipitare, microemulsion, CVD, PVD, pulse laser deposition (PLD), anodic plasma, depuneri electrochimice etc.) sub forma de nanopulberi, nanoflori, nanotuburi, nanofoi, filme etc. Multe dintre aceste tehnici necesită echipamente sofisticate, au protocoale complexe și limitate, greu de aplicat la nivel industrial, randament scăzut și un preț de producție ridicat. NiO are rezistență variabilă și proprietăți electrocatalitice reglabile prin modificarea suprafeței și folosirea de ~~metale nobile~~.



fosfori, materiale organice, materiale carbonic (graphene, GO, CNT, fullerene, carbon block, functionalised carbon materials).

Nanotuburile de carbon au o capacitate mare de absorție, un raport suprafață-volum mai mare și timp de reacție rapid, au proprietati electrice remarcabile (cum ar fi capacitatea și rezistența) ce si-au dovedit capacitatea aplicativă pentru dezvoltarea de senzori (ex: senzori de gaze CO₂, NO_x, NH₃).

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) este un polimer electroactiv, semicristalin, ce a capatat o atentie deosebite pentru dezvoltarea de nanocompozite ca urmare a unei stabilitati termice remarcabile, elasticitatea ridicată, transparența relativă și ușurința de prelucrare. o bună rezistență chimică, constantei dielectrice ridicate, unor excelente proprietati piezoelectrice, piroelectrice, feroelectrice. PVDF este un polimer polimorf, poate prezenta mai multe faze cristaline distincte legate de diferite configurații de lanț, cunoscute sub numele de faze α , β , γ , δ , ϵ . Dintre acestea faza β este în cea mai mare parte responsabilă pentru proprietățile sale dielectrice, piezoelectrice, feroelectrice și piroelectrice, fiind cea mai activă fază din punct de vedere electric, in timp ce faza α este stabila termodinamic. Pentru aplicatii electrochimice se doreste convertirea fazei α în faza β electroactivă.

Se cunosc, metode de sinteză a NiO și de integrare în compozite de NiO-CNT prin metoda hidrotermala, PVDF-NiO prin metoda ex-situ și obtinerea de film compozit în urma unui tratament termic la 60°C.

De asemenea, se cunosc metode de sinteză ex-situ a PVDF-CNT, însă pentru îmbunătățirea proprietăților compozitelor s-a găsit utilă adăugarea unui al doilea material de umplură. Prin adăugarea de BaTiO₃ într-un compozit de tipul PVDF-CNT s-a obținut creșterea permitivitatea dielectrica, iar Fe₃O₄ crește treptat atât conductivitatea electrică, cât și permitivitatea dielectrică.

Procedeul conform invenției, presupune folosirea a doua materiale de umplutura, care prin adaugarea la matricea de PVDF, în faza de soluție, acționează ca substrat favorizând formarea fazei β electroactive. Conform invenției, prin integrarea nanoparticulelor de NiO cu CNT în aceeași matrice polimerică de PVDF, s-a reușit dezvoltarea unui material cu o suprafață specifică mai mare ceea ce conferea dispozitivelor



o mai bună sensibilitate, reproductibilitate, stabilitate, capacitate de recepție și stocare mai mare.

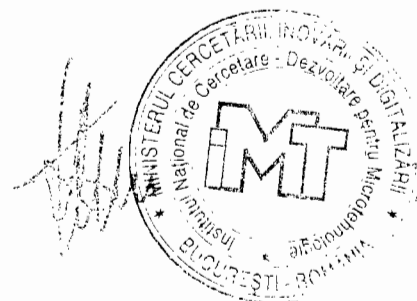
Alte avantaje ale procedurii conform invenției derivă din:

- Metoda de sinteză a nanocompozitului PVDF-CNT-NiO relativ simplă, nu necesită echipamente costisitoare;
- Sinteza prealabilă a nanoparticulelor de oxid de nichel asigură un control bun asupra morfologiei, dimensiunii, distribuției, purității și densității nanoparticulelor în compozit;
- Folosirea surfactanților a condus la scăderea tendinței de aglomerare;
- Purificarea nanotuburilor de carbon pentru înlăturarea interferențelor din procesul electrochimic;
- Obținerea unui nou material compozit de tipul PVDF-CNT-NiO pentru aplicații biotehnologice, în condiții avantajoase economic, în principal ca urmare a timpului de proces relativ redus.

Procedura conform invenției presupune parcurgerea etapelor de: (i) obținerea nanoparticulelor de oxid de nichel, (ii) purificarea materialului carbonic, (iii) sinteza nanocompozit PVDF-CNT-NiO, (iv) depunere film compozit și (v) 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): azotat de nichel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hidroxid de sodiu (NaOH), hidroxipropil celuloză (HPC), nanotuburi de carbon (CNT), alcool izopropilic, acid azotic (HNO_3 , 69%), acid clorhidric (HCl, 37%), apă oxigenată (H_2O_2 , 31%), polifluorura de viniliden (PVDF), N-metil-2-pirolidonă (NMP) și apă deionizată (ADI).

(i) obținerea nanoparticulelor de oxid de nichel:

Procedura conform invenției presupune obținerea nanoparticulelor de oxid de nichel prin metoda precipitării folosind soluție de azotat de nichel de concentrație 10 mM, 0,05% HPC și soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 30 mM proaspăt preparată. Procedura conform invenției permite obținerea a 1 g NiO nanostructurat prin folosirea a 150 ml $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și 100 ml NaOH.

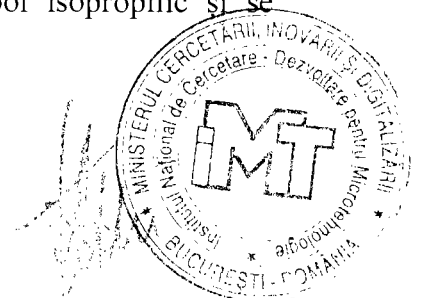


Conform invenției, etapa de sinteză a nanoparticulelor de NiO presupune folosirea unei soluții bazice obținută din apă deionizată, 5...10% din soluția de NaOH, 5...10% solvent și surfactant. Se așează pe o plită, cu agitare magnetică, preîncălzită și se aduce soluția la 80...100°C. Peste această soluție se adăugă simultan, în picătură, cu o viteză de circa 7 ml/min, soluțiile de azotat de nichel și hidroxid de sodiu. Protocolul de sinteză presupune o etapă de omogenizare după adăugarea reactanților, prin menținerea timp de 2 ore a temperaturii la 80...100°C și un pH=9 (în cazul în care pH<9, reglarea pH-ului se poate face cu soluție de NaOH). Procedul conform invenției conține o etapă de maturare, care presupune oprirea încălzirii și lăsarea soluției să se răcească și menținerea agitării până soluția ajunge la temperatura camerei, apoi se oprește agitarea și se lasă în repaus pentru circa 12 ore. Precursorul verde gelatinos este separat de supernatant prin etape succesive de centrifugare și decantare. Precipitatul astfel obținut este spălat cu apă și alcool izopropilic pentru îndepărtarea produșilor secundari de reacție. Etapele de centrifugare – decantare – spălare sunt repetate de cel puțin 3 ori.

Conform invenției, sinteza nanoparticulelor de NiO presupune o etapă de tratament termic care se bazează pe descompunerea precursorului prin încălzirea foarte lentă (cu o viteză de încălzire de 3°C/min) de la 25°C și până la 600°C. Produsul obținut conform invenției, este sub formă unor particule nanostructurate de culoare gri închis, aproape negre, de NiO.

(ii) Purificarea CNT:

Procedul conform invenției presupune purificarea CNT printr-un atac chimic în două etape, pentru scăderea gradului de aglomerare, eliminarea reziduurilor catalitice și a carbonului amorf. În prima etapa s-a realizat refluxarea probei în soluție de HNO₃ (3M) și H₂O₂ (3M) (în raport de 12:1) la 110°C, timp de 4h, sub agitare. Pentru purificarea 1 g MWCNT se folosesc 500 ml soluție de HNO₃ și H₂O₂. Conform invenției CNT-urile trec printr-o etapă de spălare cu apă deionizată până la un pH neutru, pentru eliminarea acidului rezidual, după filtrarea sub vid. În a doua etapă, pentru purificare CNT-urile sunt refluxate timp de 4h într-o soluție de HCl 10%., la 110°C, sub agitare. Conform invenției CNT-urile sunt filtrate sub vid și spălate cu apă deionizată, până la un pH neutru, pentru eliminarea acidului rezidual. La final, se spală CNT-urile cu alcool izopropilic și se introduc în exicator, sub vid, pentru uscare la temperatura camerei.



(iii) Sinteza nanocompozit PVDF-CNT-NiO:

Procedeul conform invenției presupune folosirea nanoparticulelor de NiO și CNT-urile purificate, împreună cu o matrice polimerică de PVDF. Conform invenției pentru sinteza nanocompozitului se pun în contact 10 părți material carbonic cu 1...4 părți solvent, prin introducerea într-o fiolă de sticlă a componentei carbonice, peste care se adaugă NMP și se acoperă pentru evitarea evaporării solventului. Se omogenizează prin agitare magnetică cu o viteză de rotație de 500 rpm, timp de 30 min. În etapa următoare se adaugă 1 parte NiO și se continuă agitare magnetică, cu o viteză de rotație de 500 rpm, timp de 60 min. În etapa de adăugare a liantului se adaugă 4 părți PVDF 10%. Se continuă agitare magnetică timp de 60 min. În final, pentru asigurarea unui contact intim între componentii se introduce fiola cu compozit într-o baie de ultrasonare timp de 2...4 ore, la 45kHz, fără a se depăși 50°C.

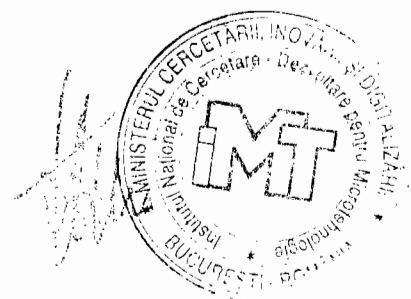
(iv) Depunerea filmului compozit

Compozitul dezvoltat conform invenției permite depunerea filmului prin metode de tip spin-coating, drop-casting sau ștampilare.

(v) tratamentul termic:

Procedeul conform invenției presupune realizarea unei etape termice finale la 80°C, timp de 4 ore.

Calitatea, compoziția și caracterul aplicativ al materialelor obținute conform invenției a fost confirmată prin: microscopie electronică de baleiaj (figura 1), spectroscopie FTIR (figura 2) și voltametrie ciclică (figura 3), unde s-a observat formarea nanoparticulelor de NiO, coexistența cu CNT în compozit, lipsa impurităților și favorizarea formării fazei β -PVDF electroactive. De asemenea, voltamograma arată că prin adăugarea celui de-al doilea material de umplutură, are loc un transfer mai rapid de electroni, confirmând faptul că compozitul PVDF-CNT-NiO este un traductor adecvat pentru detectarea electrochimică.



PROCEDEU DE SINTEZĂ A UNOR MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE OXID DE NICHEL ȘI MATERIALE CARBONICE CU POTENTIAL APLICATIV ÎN DEZVOLTAREA DE SENZORI ELECTROCHIMICI

Autor: Țucureanu Vasilica

Bibliografie:

- 1 - Run-Kun Zhang, Die Wang, Yan-Jun Wu, Yi-Han Hu, Jian-Yu Chen, Jin-Can He, Jing-Xin Wang “A Cataluminescence Sensor Based on NiO Nanoparticles for Sensitive Detection of Acetaldehyde” *Molecules* 2020, 25, 1097; doi:10.3390/molecules25051097
- 2 - P. Viswanath, M. Yoshimura, “Light-induced reversible phase transition in polyvinylidene fluoride-based nanocomposites”, *Applied Sciences* 1:1519, 2019, doi: 10.1007/s42452-019-1564-3
- 3 - R. George, L. A. Kumar, M. Alagappan, “Synthesis of nanotubular nio-cnt composite and its application in temperature independent CO₂ gas sensors fabricated using interdigitated silver electrode”, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 14(1): 213 – 224, 2019,
- 4 - T.P. Mokoena, H.C. Swart, D.E. Motaung, A review on recent progress of p-type nickel oxide based gas sensors: Future perspectives, *Journal of Alloys and Compounds* (2019), 805:267-294, doi:10.1016/j.jallcom.2019.06.329.
- 5 – S. G. Danjumma, Y.Abubakar, S.Suleiman, “Nickel Oxide (NiO) Devices and Applications: A Review”, *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)* 2019, 8(4):461-467, DOI: 10.17577/IJERTV8IS040281
- 6 – B. Dutta, N. Bose, E. Kar, S. Das, S. Mukherjee “Smart, lightweight, flexible NiO/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites film with significantly enhanced dielectric, piezoelectric and EMI shielding properties” *J Polym Res* (2017) 24:220, doi: 10.1007/s10965-017-1396-z
- 7 - Nr.patent: US 9,662,635 B2, mai 2017;
- 8 - P. Thakur, A. Kool, N. A. Hoque, B. Bagchi, S. Roy, N. Sepay, S. Das and P. Nandy, “Improving thermal stability, electroactive β phase crystallization and dielectric constant



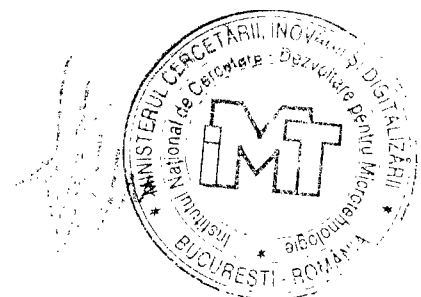
of NiO nanoparticle/C-NiO nanocomposite embedded flexible poly(vinylidene fluoride) thin films”, RSC Adv., 2016, DOI:10.1039/C6RA03322A.

9 - R.A.C. Amoresia, A. A. Felix, E.R. Botero, N.L.C. Domingues, E. A. Falcao, M.A. Zaghete, A. W. Rinaldid “Crystallinity, morphology and high dielectric permittivity of NiO nanosheets filling Poly(vinylidene fluoride)” Ceramics International 41(10)B: 14733-14739, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.07.199

10 - C. Tsonos, C. Pandis, N. Soin, D. Sakellari, E. Myrovali, S. Kripotou, A. Kanapitsas, E. Siores,” Multifunctional nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) reinforced by carbon nanotubes and magnetite nanoparticles” eXPRESS Polymer Letters Vol.9, No.12 (2015) 1104–1118, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2015.99

11 – A. Shokri, H. Bagheri, M. M. Mojtahedi, “A sensitive electrochemical sensor for rapid and selective determination of codeine in biological samples using carbon paste electrode modified with carbon nanotube and nickel oxide nanoparticles” Cumhuriyet University Faculty of Science Science Journal (CSJ), Vol. 36, No: 3 Special Issue (2015)

12 - Nr.patent: US 8,709,676 B2, apr. 2014

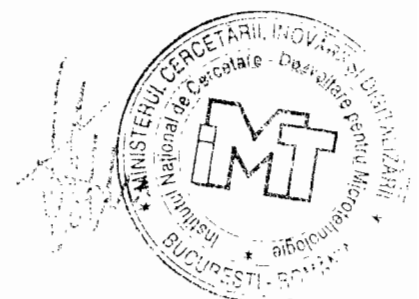


PROCEDEU DE SINTEZĂ A UNOR MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE OXID DE NICHEL ȘI MATERIALE CARBONICE CU POTENTIAL APLICATIV ÎN DEZVOLTAREA DE SENZORI ELECTROCHIMICI

Autor: Țucureanu Vasilica

Revendicări:

[1] Procedeul de sinteză a nanocompozitelor de PVDF-CNT-NiO caracterizat prin aceea că folosește ca materii prime oxid de nichel nanostructurat obținut prin metoda precipitării, nanotuburi de carbon purificate printr-un atac chimic în două etape și polifluorura de viniliden în N-metil-2-pirolidon. Sinteza nanocompozitului prin metoda ex-situ, de înglobare în matricea de polifluorura de viniliden a oxidului de nichel și nanotuburilor de carbon, atât prin agitare magnetică cât și prin ultrasonare, depunerea filmului urmat de un tratament termic la 80°C pentru reticularea compozitului. Pentru sinteza prin precipitare a 1 g nanoparticule de oxid de nichel se folosește 150 ml azotat de nichel 10 mM, 100 ml hidroxid de sodiu 30 mM, 0,05% hidroxipropil celuloză, 50 ml alcool isopropilic și 50 ml apă deionizată. Nanoparticulele sunt obținute în urma unui proces termic final la 600°C timp de 5 ore. Nanotuburile de carbon sunt purificate printr-un atac chimic în două etape: (i) în soluție de acid azotic (3M) și apă oxigenată (3M) (în raport de 12:1); (ii) în soluție de acid clorhidric (10%). Pentru sinteza compozitului sunt necesare: PVDF (10%):CNT (purificat):NiO (cu dimensiuni mai mici de 40 nm) în raport de 4:10:1.



PROCEDEU DE SINTEZĂ A UNOR MATERIALE COMPOZITE PE
BAZĂ DE OXID DE NICHEL ȘI MATERIALE CARBONICE CU
POTENTIAL APLICATIV ÎN DEZVOLTAREA DE SENZORI
ELECTROCHIMICI

Autor: Țucureanu Vasilica

Desene:

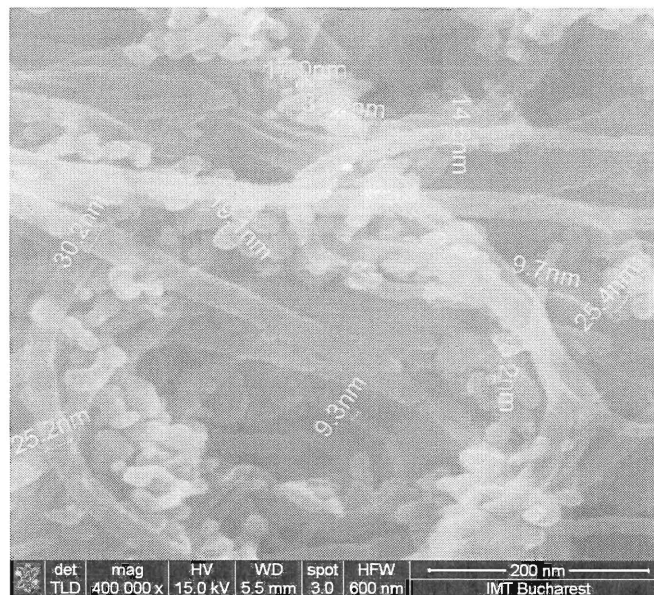


Figura 1: Micrograficul SEM pentru filmul compozit de PVDF-CNT-NiO



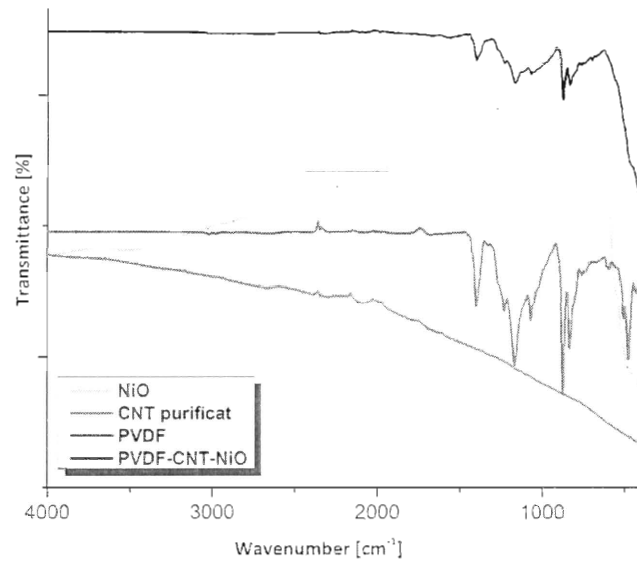


Figura 2: Spectrele FTIR pentru probe de: pulbere de NiO, CNT după etapa de purificare și filmul compozit de PVDF-CNT-NiO

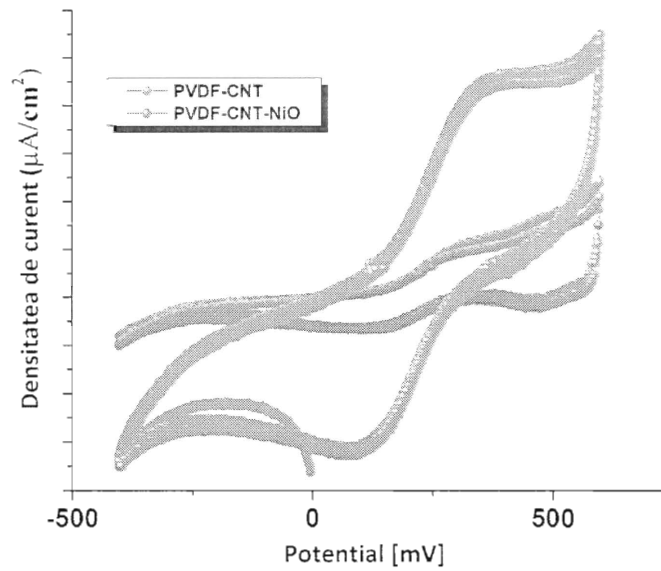


Figure 3: Curbele VC pentru PVDF-CNT și PVDF-CNT-NiO în electrolit de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ în PBS (pH=7,4) (2,5 mM)