



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2022 00066**

(22) Data de depozit: **09/02/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2023 BOPI nr. **8/2023**

(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;**
• **MATEI ALINA, STR. DELINEȘTI NR.4,
BL.TD 45, SC.A, AP.17, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **INTEGRAREA NANOPARTICULELOR DE AUR
CU MATERIALE CARBONICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale hibride grafenă-nanoparticule metalice sau grafit nanocristalin-nanoparticule metalice pentru aplicații biotehnologice. Procedeu, conform invenției, constă în etapele:

- (I) sinteză a particulelor de aur în mediu apos,
(II) ancorarea *ex-situ* a nanoparticulelor de aur la suprafața grafenei monostrat sau verticală și/sau grafitului nanocristalin și maturare,
(III) îndepărtarea produșilor secundari de reacție,

(IV) tratament termic final, la temperatura de 110°C timp de 2h, rezultând un material hibrid nanostructurat cu distribuție și densitate controlată a nanoparticulelor de Au pe grafenă, având o dimensiune medie de circa 20 nm, cu o activitate de suprafață mărită care permite ancorarea ulterioară de biomolecule pentru aplicații biotehnologice.

Revendicări: 1
Figuri: 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2022 00066
Data depozit 09-02-2022

30

INTEGRAREA NANOPARTICULELOR DE AUR CU MATERIALE CARBONICE

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 sau grafitului nanocristalin, depuse prin metode chimice din fază de vapori (CVD) pe diferite tipuri de substraturi, dar și în diferite configurații. 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), a mediilor de stocare (baterii litiu-ion, stocatoare de hidrogen), a celulelor de combustie (suport de catalizator), a celulelor solare etc.

La nivel internațional, materialele carbonice au atras un interes deosebit ca urmare a proprietăților lor structurale, mecanice și electronice unice, stimulând guvernele din întreaga lume să aloce sume importante în acest domeniu pentru a nu rata “revoluția grafenei, materialul minune”.

De asemenea, nanoparticulele de aur au căpătat un interes deosebit fiind pe larg studiate, datorită proprietăților lor optice, electrice și catalitice unice și a potențialelor aplicații în știința materialelor, fizică, chimie și în multe domenii interdisciplinare. Rezonanța plasmonică de suprafață a nanoparticulelor metalice, interacțiunea foilor de grafenă cu lumina, formarea de biosenzori prin bioconjugare, activitatea catalitică a nanoparticulelor sunt controlate de conductivitatea și caracteristicile volatile unice ale grafenei și, respectiv, a nanoparticulelor de aur.

Procedeul conform invenție poate fi folosit în vederea integrării nanoparticulelor de aur cu grafenă monostrat, grafenă verticală sau grafit nanocristalin crescute prin metode CVD pe substrat. Materialele hibride pe bază de grafenă și nanoparticule metalice oferă posibilitatea dezvoltării de noi aplicații biotehnologice, catalitice, magnetice și optoelectronice.



Se cunoaște că materialele carbonice integrate cu nanoparticule de aur pot fi obținute prin diverse abordări, cum ar fi metodele fizice sau chimice pe cale umedă. 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 pe suprafața grafenei s-a realizat folosind o metodă in-situ de reducere a $AuCl_4^-$ cu agent reducător de tipul $NaBH_4$ 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 $HAuCl_4$.

Este cunoscută din cererea de brevet RO 133529A2 un procedeu în trei etape de sinteza a materialelor hibride pe bază de grafenă și nanoparticule de aur, utilizat ca electrocatalizator, care se bazează pe: (i) intercalarea grupărilor cu oxigen în straturile grafenei în prezență de H_2SO_4 , $KMnO_4$, H_2O_2 ; (ii) exfolierea prin ultrasonare a oxidului de grafit la oxid de grafenă urmată de funcționalizarea cu clorură de polidimetil-dialil amoniu; (iii) co-reducerea in-situ a oxidului de grafenă și a $HAuCl_4$.

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.

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

Se cunoaște un proces de reducere 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.

Nanoparticulele de aur au tendința de agregare atunci când sunt în soluție datorită energiei lor de suprafață mari, ceea ce are ca rezultat o activitate catalitică și o stabilitate redusă. Procedeul conform invenției înlătură problema aglomerării nanoparticulelor de aur la suprafața foilor de grafenă prin folosirea agenților de suprafață (surfactanți).

Se cunoaște un procedeu in-situ pentru decorarea grafenei verticale cu nanoparticule de aur, care presupune imersarea eșantionului de grafenă într-o soluție în care s-a adăugat bază Schiff (o-vanillin-phenylhydrazine), tris (triphenylphosphinegold) oxoniumtetrafloroborate $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}][\text{BF}_4]$, etanol și CH_3CN . Principalul dezavantaj al procedurii de obținere de nanoparticule metalice constă în tendința de aglomerare, astfel încât este necesară o etapă intermediară de tratare în plasmă de Ar/O_2 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 materialului carbonic. 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 condițiilor de sinteză a nanoparticulelor metalice.

Nanoparticulele de aur integrate cu materiale carbonice de tipul grafenei sau a grafitului nanocristalin, fără liganzi prezintă o activitate de suprafață mai bună, putând fi ancorate pe suprafața filmului carbonic prin efectul combinat datorat: (a) interacțiunii dintre orbitalii d ai nanoparticulelor metalice și pi din rețeaua aromatică de electroni ai carbonului; (b) interacțiunea electrostatică puternică dintre nanoparticulele metalice și grafenă promovează ancorarea eficientă a nanoparticulelelor metalice pe materialul carbonic; (c) distribuția nanoparticulelor la defectele găsite pe suprafața materialului carbonic.



Procedeeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Metoda de ancorare a nanoparticulelor de aur la suprafața materialelor carbonice este relativ simplă, accesibilă și 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-nanoparticule metalice pentru aplicații biotehnologice în condiții avantajoase economic în principal ca urmare a timpului de proces relativ redus;
- Ancorarea nanoparticulelor de aur pe suprafața materialelor carbonice permite ancorarea ulterioară de biomolecule pentru dezvoltarea de aplicații teranostice;
- Mărirea suprafeței active;
- Folosirea surfactanților a condus la scăderea tendinței de aglomerare.

Procedeeul conform invenției presupune parcurgerea etapelor de: (i) sinteză a nanoparticulelor de aur, (ii) ancorarea ex-situ a nanoparticulelor de aur de grafenă și/sau grafitul nanocristalin, (iii) îndepărtare a produșilor secundari de reacție și (iv) tratament termic final. Pentru obținerea materialelor compozite de tip aur-grafenă/grafit nanocristalin, care fac obiectul invenției, prezentăm rețeta tehnologică. Se pornește în procesare folosind următoarele substanțe chimice (reactivi de puritate analitică): acid clorauric (HAuCl_4), citrat de sodiu ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), surfactanți de tipul bromură de cetil-trimetil-amoniu ($((\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, CTAB), Tween 20, apă deionizată (ADI) și grafenă crescută prin metoda CVD pe plachetă de siliciu sau transferată de pe substrat de cupru.

(i) obținerea nanoparticulelor de aur:

Procedeeul conform invenției presupune o primă etapă de obținere a nanoparticulelor de aur în mediu apos, în varianta Turkevich, folosind soluție de acid clorauric de concentrație 0,1 mM, surfactant 0,05 mM, și soluție de citrat de sodiu de concentrație 10 mM proaspăt preparată.

Etapa de sinteză a nanoparticulelor de aur presupune introducerea într-un pahar Berzelius a 40 ml soluției de acid clorauric și surfactant. Se așează pe o plită preîncălzită și se aduce soluția la 90°C, se acoperă paharul. Peste această soluție se adaugă 3 ml citrat de sodiu și se lasă să fiarbă timp de 6 min. până când soluția devine roșu-rubiniu, ca



urmare a formării nanoparticulelor de aur. Pentru separarea nanoparticulelor de aur de producții secundari de reacție soluția se filtrează folosind o seringă și un filtru de 0.22 μm , urmat de o etapă de dializa, realizată la temperatura camerei. Procedul de dializă presupune diluția soluției conținând nanoparticule de aur, folosind o soluție de 0,01% citrat trisodic, repaus 24 ore, urmat de centrifugare și filtrare folosind membrană din celuloză pentru dializă. Soluția cu nanoparticule de aur nu își schimbă culoarea în timpul etapelor de purificare.

(ii) decorarea grafenei verticale cu nanoparticule de aur:

Procedul conform invenției presupune ancorarea ex-situ a nanoparticulelor de aur la suprafața grafenei. Decorarea cu nanoparticule de aur conform invenției presupune folosirea soluției cu nanoparticule de aur preparate anterior. În soluția adusă la 100°C se imersează grafena/grafitul nanocristalin crescute CVD pe substrat și se menține temperatura pentru 15 min. Soluția trebuie să acopere filmele carbonice. Procedul 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 45 kHz pentru circa 2 ore. Procedul conform invenției presupune diluarea soluției cu apă deionizată în proporție de 9:1, urmat de un repaus peste noapte (8...10h).

(iii) îndepărtarea produșilor secundari de reacție:

Procedul conform invenției presupune îndepărtarea particulelor de aur neatașate 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 la 45kHz în reprize de câte 10 min. Se repetă spălarea de minim 4 ori.

(iv) tratamentul termic:

Procedul conform invenției presupune realizarea unei etape termice finale la 110°C, timp de 2 ore.

Calitatea și compoziția grafenei modificate cu nanoparticule de aur a fost confirmată prin: microscopie electronică de baleiaj, spectroscopie EDX și Raman (figura 1, 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 sau filmului de grafit nanocristalin. În spectrul EDX al probei se observă maxime ce corespund atât atomilor constituienți 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 cu nanoparticule



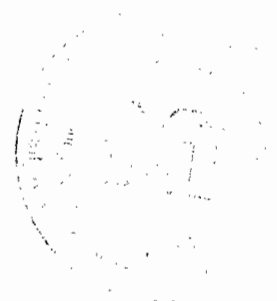
26

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.



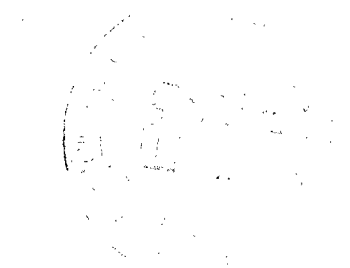
Bibliografie:

- 1 – RO133529A2/2017
- 2- Z. Wang, H. Ogata, S. Morimoto, Y. Hashimoto, M. Endo, “ Graphene Bioelectronics, cap 2. Vertical graphene for biosensors”, *Advanced Nanomaterials*, 37-56 (2018), doi:10.1016/B978-0-12-813349-1.00002-0;
- 3 - Junhong Chen, Zheng Bo, Ganhua Lu, “Vertically-Oriented Graphene, PECVD Synthesis and Applications” Ed. Springer (2015), doi:10.1007/978-3-319-15302-5;
- 4 - Ryan Muszynski, Brian Seger, and Prashant V. Kamat, “Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles” *J. Phys. Chem. C*, 112 (14):5263-5266, (2008) doi: 10.1021/jp800977b CCC;
- 5 - H. Lia, J. Qina, M. Lib, C. Lib, S. Xub, L. Qianb, B. Yang, “Gold-nanoparticle-decorated boron-doped graphene/BDD electrode for tumor marker sensor” *Sensor. Actuat. B-Chem.* 302: 127209 (2020) doi:10.1016/j.snb.2019.127209;
- 6 - S. Cui, X. Guo, R. Ren, G.a Zhou, J. Chen “Decoration of vertical graphene with aerosol nanoparticles for gas sensing” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (31):314008 (2015) doi:10.1088/0022-3727/48/31/314008;
- 7- S. Mihai, D.L. Cursaru, D. Matei, A. Dinescu, S.D. Stoica, S. Vizireanu, G. Dinescu “Carbon nanowalls decorated with gold nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy” *Dig J Nanomater. Bios.* 13(3) 748-749 (2018)
- 8- Y. Park, J. Y. Koo, S. Kim, H. C. Choi „ Spontaneous Formation of Gold Nanoparticles on Graphene by Galvanic Reaction through Graphene” *ACS Omega* 4, 19, 18423–18427 (2019) doi:10.1021/acsomega.9b02691;
- 9- N.Parvathy, A.K. Nair, R. Antoine, S. Thomas, N. Kalarikkal. "In Situ Decoration of Gold Nanoparticles on Graphene Oxide via Nanosecond Laser Ablation for Remarkable Chemical Sensing and Catalysis" *Nanomaterials* 9, no. 9: 1201, (2019) doi:10.3390/nano9091201.



Revendicări:

[1] Procedul de sinteză a materialului hibrid de grafenă/grafit nanocristalin - 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, bromură de cetil-trimetil-amoniu, tween 20, precum și materiale carbonice de tip grafenă (crescută pe orizontal sau vertical) și grafit nanocristalin, ancorate pe diferite tipuri de substraturi. Sinteza nanoparticulelor de aur se realizează în mediu apos folosind 40 ml soluție de acid cloroauric de concentrație 0,1mM și surfactant 0,05 mM, încălzită la 100°C, peste care se adaugă 3 ml soluție de citrat de sodiu de concentrație 10 mM proaspăt preparată și reacția este lăsată să continue sub agitare timp de 6 min. pînă când culoarea soluției virează spre roșu-rubiniu, urmată de purificarea nanoparticulelor. În această soluție se imersează filmul carbonic depus pe diferite tipuri de substraturi. și se menține temperatura de 100°C pentru 15 min. Se oprește încălzirea și se lasă proba în repaus 2 ore în baia de ultrasonare la 45kHz, urmat de diluarea soluției cu apă deionizată în proporție de 9:1 și un repaus peste noapte (8...10h). Pentru îndepărtarea produșilor secundari de reacție se spală eșantioanele de compozit prin imersare în apă deionizată încălzită la 100°C și prin ultrasonare la 45 KHz în reprize de câte 10 min. Se repetă spălarea de minim 4 ori. Etapa finală presupune un tratament termic la 110°C, timp de 2 ore.



Desene:

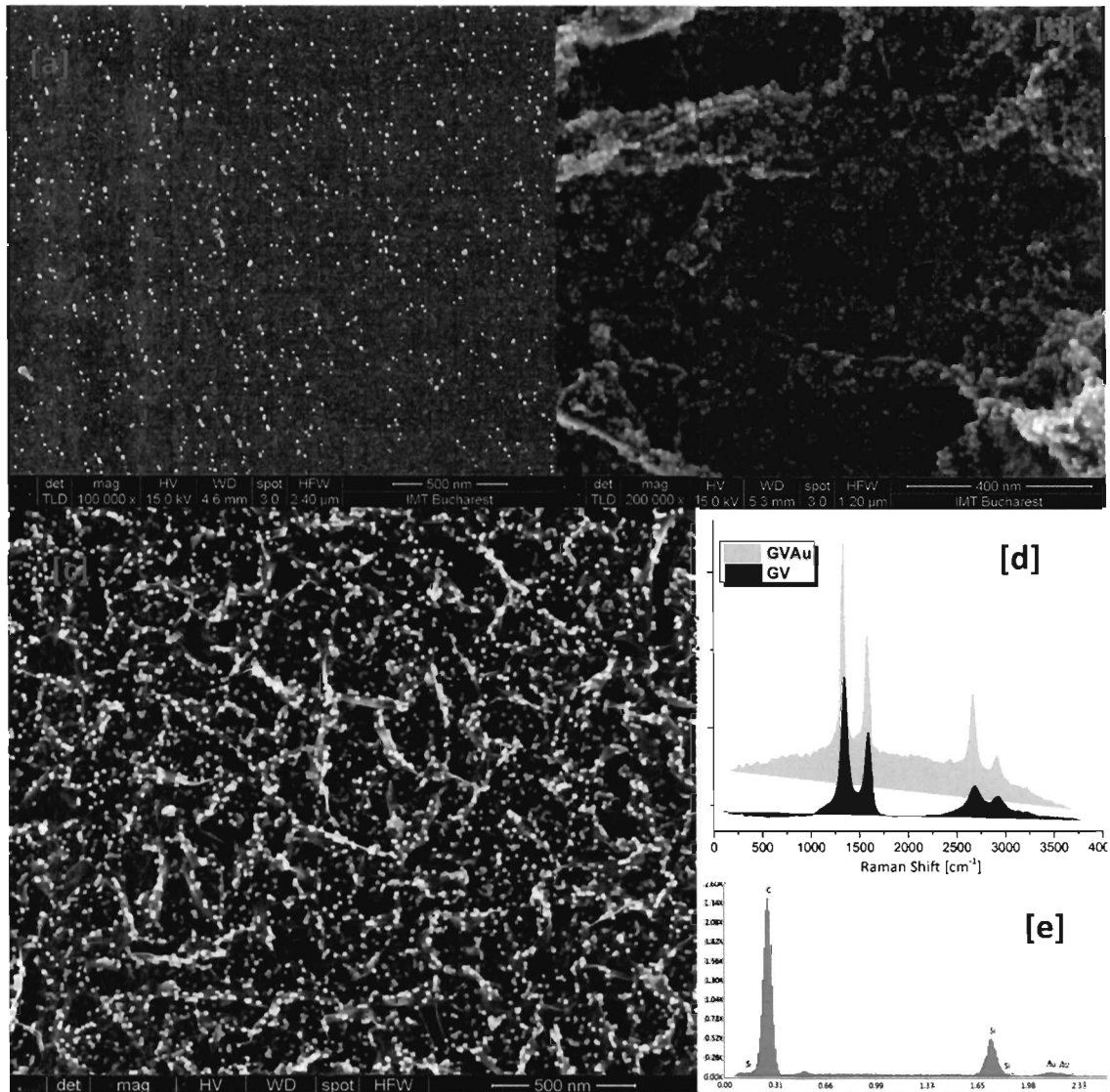


Figura 1: Micrograficul SEM pentru probe de: grafenă nanocristalina crescută pe substrat de siliciu [a], grafenă monostrat crescută pe substrat de cupru și transferată pe substrat de siliciu [b], grafena verticală crescută pe substrat de siliciu [c] și modificate prin ancorarea de nanoparticule de aur. Spectre Raman pentru probe de grafenă verticală și grafenă verticala integrata cu nanoparticule de aur [d] si spectrul EDX pentru o probă de grafit nanocristalin [e]