



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00482

(22) Data de depozit: 09.08.2022

(41) Data publicării cererii:
28.02.2024 BOPI nr. 2/2024

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO

• BANDAS CORNELIA ELENA,
BD.CONSTANTIN BRÂNCOVEANU,
NR.52A, AP.13, TIMIȘOARA, TM, RO;
• LAZAU CARMEN, STR.AEROPORT, NR.1,
BL.9, SC.A, ET.4, AP.13, TIMIȘOARA, TM,
RO;
• NICOLAESCU MIRCEA-DANIEL,
SAT BUDENI, NR.2, COMUNA SCUARTA,
GJ, RO;
• ORHA CORINA ILEANA,
BD.CONSTANTIN BRÂNCOVEANU,
BL.52A, SC.A, ET.4, AP.13, TIMIȘOARA,
TM, RO

(72) Inventatori:

(54) **PROCEDEU DE DEPUNERE "IN-SITU" A FILMELOR DE rGO
PE SUPORT DE Ti-TiO₂ PRIN METODA HIDROTERMALĂ
ÎN CÂMP DE MICROUND**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a electrozilor de tipul Ti-TiO₂-rGO cu aplicabilitate în dezvoltarea de senzori electrochimici pentru detecția compușilor organici din ape. Procedeu, conform invenției, constă dintr-o etapă de realizare a unui strat cristalin de TiO₂ crescut direct pe o folie de titan, prin oxida-

re termică, obținându-se o structură de Ti-TiO₂, și dintr-o etapă de depunere *in-situ* a unui film de oxid de grafenă redusă, rGO, prin tratare hidrotermală în câmp de microunde.

Revendicări: 1

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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a B22 00482
Data depozit	09-08-2022

PROCEDEU DE DEPURERE “*IN-SITU*” A FILMELOR DE rGO PE SUPORT DE Ti-TiO₂ PRIN METODA HIDROTERMALA IN CAMP DE MICROUND

21

Prezenta invenție se refera la depunerea “*in-situ*” a filmelor de oxid de grafena redusa (rGO) pe suport de titan-dioxid de titan (Ti-TiO₂), obtinute in doua etape experimentale: prima etapa a constat in obtinerea stratului cristalin de TiO₂ crescut direct pe folia de titan prin **oxidare termica** obtinandu-se structura Ti-TiO₂, iar a doua etapa se refera la **depunerea “*in-situ*”** a filmului de rGO prin **metoda hidrotermala in camp de microunde**, obtinandu-se structura de **electrod Ti-TiO₂-rGO**.

Interesul tot mai mare a cercetatorilor pentru utilizarea grafenei se datoreaza structurii sale singulare, care ofera materialului proprietati excelente precum, stabilitate chimica, mecanica si termica ridicate, dar si proprietati electronice imbunatatite datorita mobilitatii electronice mari. Inca de la primul raport de cercetare legat de obtinerea grafenei prin metoda “*peeling off*” [K. S. Novoselov et al., *Science* (2004) 306, 666–669] au fost dezvoltate o gama larga de tehnici pentru sinteza oxidului de grafena. In general, aceste tehnici pot fi impartite in metode „de jos in sus” si metode „de sus in jos”. In cazul metodei “de jos in sus” grafena este sintetizata din atomi sau molecule prin reactii chimice. Cresterea epitaxiala a grafenei pe substraturi sau depunerea chimica de vapori sunt cateva exemple ale acestei metode [K. V. Emtsev et al., *Nat. Mater.* (2009) 8(8), 203–207; K. S. Kim, et al., *Nature* (2009) 457, 706–710; X. Li et al., *Science* (2009) 324, 1530–1534]. Exfolierea chimica a grafitului, exfolierea termica si depunerea electrostatica sunt numai cateva exemple proeminente de metode “de sus in jos” [O. Akhavan and E. Ghaderi, *J. Phys. Chem. C* (2009) 113, 20214–20220; H. Li et al., *Talanta* (2009) 79, 165–170; C. Lu et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* (2009) 48, 4785–4787; X. Sun et al., *Nano. Res.* (2008) 1, 203–212].

Desi structura grafenei nu este clara, multi cercetatori sugereaza ca aceasta este compusa din grupari functionale epoxidice si hidroxil, precum si alte grupari functionale precum carbonil si carboxil. Indepartarea acestor grupari functionale din structura de oxid de grafena are ca rezultat reducerea oxidului de grafena (rGO), obtinandu-se un fel de grafena derivata chimic [J. Shen et al., *J. Mater. Chem.* (2011) 21, 3415]. Oxidul de grafena redusa are unele proprietati similare cu oxidul de grafena si, de asemenea, unele calitati diferite ca urmare a grupelor functionale reziduale. O caracteristica importanta a oxidului de grafena, este aceea ca poate fi dispersat cu usurinta in solutii apoase si alcoolice datorita efectului gruparilor functionale ale stratului de grafena si a proprietatilor hidrofile ale oxidului de

grafena. *W. Hummers si R. Offeman* au dezvoltat un proces chimic extrem de eficient si sigur de sinteza a oxidului de grafit numit „*metoda Hummers*”, prin care fiecare strat de oxid de grafit este exfoliat pentru a crea un strat gros de oxid de grafena [*W. Hummers and R. Offeman, J. Am. Chem. Soc. (1958) 80(6), 1339*].

De-a lungul timpului, materialele pe baza de carbon au atras un interes deosebit in domeniul cercetarii pentru aplicatii in diverse domenii, cum sunt senzori, electrozi, supercondensatori, cerneluri conductoare [*Seba S. Varghese et al., Sensor. Actuator. B 218 (2015) 160*; *Z.-S. Wu et al., Nano Energy (2012) 1, 107*; *Y. Liu et al., Sci. Rep. (2015) 5, 17045*; *T. Linh et al., Electrochem. Commun. (2011) 13, 355*; *H.-D. Kim et al., Sci. Rep. (2014) 4, 4614*]. Dintre acestea, grafena si derivatii acesteia prezinta proprietati promitatoare pentru aplicatii in dispozitive de stocare, electrochimie, electronica si optoelectronica, celule solare, nanosenzori, biosenzori si purificarea apei [*H. Xu et al., J. Energy Chem. (2018) 27(1), 146–60*; *X. Xiao et al., Nat. Mater. (2016) 15(7), 697*; *X.-Y. Wang, et al., Nat. Rev. Chem. (2018) 2(1), 0100*]. Cu toate acestea, grafena are banda energetica zero, ceea ce reprezinta un mare neajuns pentru aplicatiile nanoelectronice si optoelectronice. Astfel, prin doparea materialelor pe baza de grafena cu grupuri functionale de suprafata, proprietatile pot fi modificate in functie de aplicatia particulara dorita [*M. Sohail, et al., Mater Res Bull (2017) 90, 125–130*; *S. Kumar et al., J. Phys. Chem. C (2018) 122(4), 2343–9*]. O modalitate posibila de a utiliza proprietatile excelente ale grafenei in aplicatii, ar fi incorporarea acesteia in materiale compozite, deoarece structura grafenei are interactiune redusa cu alte materiale, iar dispersia acesteia este slaba. In acest sens, grafena functionalizata cu materiale nanocompozite a prezentat diferite proprietati multifunctionale, cum ar fi transferul de sarcina in timpul interactiunilor electronice dintre structurile de grafena si nanostructurile semiconductoare atasate, care conduc la imbunatatirea performantelor acestora in diverse aplicatii. Selectia metodelor de obtinere a materialelor compozite se bazeaza pe proprietatile materialelor anorganice si de viitoare aplicatii ale acestora. Cele mai folosite metode pentru obtinerea materialelor hibride pe baza de grafena includ, printre altele, sinterizarea [*Y. Fan et al., Advanced Functional Materials (2012) 22(18), 3882–3889*], metoda hidrotermală [*H. Liu et al., Applied Surface Science (2019) 478, 383–392*; *P.M. Martins, C. G. Ferreira, A. R. Silva et al., Composites Part B: Engineering, (2018) 145, 39–46*], depunerea electrochimica [*M. Sheikhzadeh et al., Synthetic Metals (2018) 244, 10–14*], reducerea chimica [*Y. Jiang, Y. Wan, W. Jiang et al., Chemical Engineering Journal (2019) 367, 45–54*], „drop-casting” [*S.-J. Choi et al., ACS Applied Materials & Interfaces (2014) 6(4), 2588–2597*] si metoda sol-gel [*F. Li et al., Hindawi, Advances in Materials Science and Engineering (2020) 16 pages*,

doi.org/10.1155/2020/7915641]. Totusi, toate metodele mentionate mai sus prezinta unele dezavantaje si grosimea filmului este dificil de controlat. In ultima perioada, cercetatorii au studiat obtinerea materialelor hibride pe baza de oxid de grafena prin diferite metode pentru aplicatii multiple, si anume: *Y. He si colaboratorii* au sintetizat filme nanostructurate compuse din TiO₂ si oxid de grafena redusa depuse pe sticla ITO prin metoda electrochimica, demonstrand atat o activitate fotocatalitica cat si un fotocurent imbunatatit al filmului de TiO₂/GO fata de filmul de TiO₂ pur [*Y. He et al., Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2010 (10), 7097–7102]; *S. T. Rahmat si colaboratorii* au depus prin procesul electroforetic oxid de grafena redusa pe nanofire de TiO₂, utilizand materialul obtinut ca si fotocatalizator pentru reducerea Cr(VI) sub actiunea luminii UV si vizibil [*S.T. Rahmat et al., Materials Today: Proceedings* (2019) 17, 1143–1151]; un proces hidrotermal “*in-situ*” simplu este utilizat pentru a sintetiza un compozit TiO₂/rGO/Ni(OH)₂ pe spuma de Ni de catre *C. Zhao si colaboratorii*, avand o performanta ridicata ca si supercondensatori [*C. Zhao et al., Electrochimica Acta* (2016) 218, 216–227]; *Thanh-Lieu T. Le si colaboratorii* au obtinut tot prin metoda hidrotermala fotocatalizatori de TiO₂/grafena, acestia fiind utilizati pentru degradarea colorantului RhB [*Thanh-Lieu T. Le et al., Journal of Science: Advanced Materials and Devices* (2021) 6, 516-527].

Dintre metodele de sinteza, metoda hidrotermala in camp de microunde reprezinta o metoda interesanta pentru obtinerea materialelor pe baza de grafena, promovand un efect de incalzire locala asupra nanofoilor de oxid de grafena, facilitand reducerea acestora [*F.C. Romeiro et al., Appl. Surf. Sci.* (2017) 423, 743–751; *N. P. Herring et al., J. Nanoparticle Res.* (2012) 14, 1–13]. In plus, avantajul acestui proces este ca produce particule extrem de cristaline cu o forma si o dimensiune omogena la temperaturi de reactie scazute in timp [*J. Z. Marinho et al., J. Nanomater.* (2012) 2012, 1–7; *F.C. Romeiro et al., J. Phys. Chem. C* (2013) 117, 26222–26227]. *M. Ates si colaboratorii* au raportat obtinerea materialelor compozite rGO/TiO₂ prin reducerea in camp de microunde a oxidului de grafena in suspensie de TiO₂ utilizand un sistem de microunde. Aceste materiale compozite au fost utilizate in materiale de electrod pentru stabilirea performantelor supercondensatorilor [*M. Ates et al., Journal of Alloys and Compounds* (2017) 728, 541-551]. *M. Fathy si colaboratorii* au sintetizat prin metoda hidrotermala in camp de microunde, materiale pe baza de TiO₂ nanocristalin si rGO cu aplicatii ca si celule solare sensibilizate cu colorant [*M. Fathy et al., ACS Omega* (2022) 7, 16757–16765].

Inventia se refera la dezvoltarea unui procedeu de depunere "*in-situ*" a filmelor de oxid de grafena redusa (rGO) pe suport de titan-dioxid de titan (Ti-TiO₂), realizata in doua etape: prima etapa presupune obtinerea stratului cristalin de TiO₂ crescut direct pe folia de titan prin **oxidare termica** obtinandu-se structura **Ti-TiO₂**, iar a doua etapa se refera la **depunerea "*in-situ*"** a filmului de rGO prin **metoda hidrotermala in camp de microunde**, obtinandu-se structura de **electrod Ti-TiO₂-rGO**.

O provocare interesanta din punct de vedere stiintific o reprezinta modul de obtinere si caracteristicile structurale si functionale ale electrozilor de tipul **Ti-TiO₂-rGO** cu **aplicabilitate in dezvoltarea de senzori electrochimici pentru detectia compusilor organici din ape**.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- obtinerea filmelor de oxid de grafena redusa (rGO) cu aderenza foarte buna pe stratul cristalin de dioxid de titan format pe folia de titan;
- Metoda hidrotermala in camp de microunde utilizata in obtinerea structurilor faciliteaza obtinerea de filme omogene de rGO si impiedica exfolierea acesteia de pe stratul de TiO₂;
- Metoda hidrotermala in camp de microunde presupune utilizarea unui mod de lucru simplu, timp de sinteza redus, temperatura scazuta, cantitate de reactivi redusa;
- materiile prime nu sunt periculoase mediului, prezinta un cost rezonabil, iar aparatura este usor de utilizat.

Se dau in continuare exemple de realizare a inventiei:

Electrozii de tipul Ti-TiO₂-rGO au fost realizati in doua etape, dupa cum urmeaza:

I. Prima etapa a constat in obtinerea stratului cristalin de TiO₂, crescut direct pe folia de titan (Ti, 99,99% puritate, Sigma-Aldrich) prin urmatorul procedeu: foliile de titan, spalate si uscate, au fost tratate chimic prin imersare in solutie de acid fluorhidric (HF, Sigma-Aldrich) de concentratie 0,5 M la diferiti timpi: **2 ore si 3 ore** la temperatura camerei. Dupa procesul chimic, foliile de titan au fost spalate cu apa distilata si uscate in aer. Pentru obtinerea structurii **Ti-TiO₂**, s-a realizat tratamentul termic intr-un cuptor de calcinare tubular cu atmosfera controlata, in flux de gaze Ar si O₂, la temperatura de 500°C, timp de 4 ore.

II. A doua etapa a constat in depunerea „*in-situ*” pe suportii de Ti-TiO₂, a filmelor de rGO prin metoda hidrotermala in camp de microunde, pentru obtinerea electrozilor Ti-TiO₂-rGO. Pentru obtinerea filmului de oxid de grafena redusa (rGO) au fost preparate doua solutii precursora de oxid de grafena (GO, 4 mg/mL dispersata in H₂O, Sigma-Aldrich). Astfel, o

solutie A a fost alcatuita din **2 mL de izopropoxid de titan** (TTIP, 98%, Sigma-Aldrich) si **3 mL de oxid de grafena**. A doua **solutie B** a fost realizata din **2 mL de oxid de grafena si 3 mL alcool etilic**. Solutiile A si B au fost omogenizate prin agitare magnetica timp de 30 minute, urmate de ultrasonare timp de 15 minute. Solutiile obtinute au fost introduse in autoclave de cuarț impreuna cu suportii de Ti-TiO₂, obtinuti in diferite conditii de corodare in acid fluorhidric.

Autoclavarea s-a realizat la temperaturi diferite, dupa cum urmeaza:

Experimentul 1 - **solutia A** a fost introdusa in autoclava de cuarț impreuna cu suportul de Ti-TiO₂, tratat timp de **2 ore** in solutie de HF 0,5 M. Conditiiile de tratare hidrotermala in camp de microunde au fost urmatoarele: temperatura de autoclavare **160°C**, **puterea cuptorului de microunde 600W**, la un timp de 60 minute, cu o panta de crestere a temperaturii de 20 minute.

Experimentul 2- **solutia A** a fost introdusa in autoclava de cuarț impreuna cu suportul de Ti-TiO₂, tratat timp de **3 ore** in solutie de HF 0,5 M. Conditiiile de tratare hidrotermala hidrotermala in camp de microunde au fost urmatoarele: temperatura de autoclavare **160°C**, **puterea cuptorului de microunde 600W**, la un timp de 60 minute, cu o panta de crestere a temperaturii de 20 minute.

Experimentul 3- **solutia A** a fost introdusa in autoclava de cuarț impreuna cu suportul de Ti-TiO₂, tratat timp de **2 ore** in solutie de HF 0,5 M. Conditiiile de tratare hidrotermala hidrotermala in camp de microunde au fost urmatoarele: temperatura de autoclavare **200°C**, **puterea cuptorului de microunde 1200W**, iar timpul de 60 minute, cu o panta de crestere a temperaturii de 20 minute.

Experimentul 4- **solutia A** a fost introdusa in autoclava de cuarț impreuna cu suportul de Ti-TiO₂, tratat timp de **3 ore** in solutie de HF 0,5 M. Conditiiile de tratare hidrotermala in camp de microunde au fost urmatoarele: temperatura de autoclavare **200°C**, **puterea cuptorului de microunde 1200W**, iar timpul de 60 minute, cu o panta de crestere a temperaturii de 20 minute.

Electrozii de tipul Ti-TiO₂-rGO obtinuti in cele patru experimente prezentate anterior au fost tratati hidrotermal in camp de microunde utilizand **solutia B** la temperatura de **200°C**, **puterea cuptorului de microunde 1200W**, timp de 60 minute. Acest proces a fost necesar pentru realizarea depunerii uniforme si cu aderenza mai buna a oxidului de grafena pe stratul de dioxid de titan. Tratamentul postautoclavare a electrozilor de tipul Ti-TiO₂-rGO obtinuti a constat in uscarea in etuva la temperatura de 60°C, timp de 4 ore.

TITLU

PROCEDEU DE DEPUNERE “*IN-SITU*” A FILMELOR DE rGO PE SUPORT DE Ti-TiO₂ PRIN METODA HIDROTERMALA IN CAMP DE MICROUNDRE

REVENDICARI

Procedeu de obtinere a electrozilor de tipul Ti-TiO₂-rGO obtinuti prin depunerea „*in-situ*” a filmelor de oxid de grafena redusa (rGO) pe suporti de Ti-TiO₂ prin metoda hidrotermala in camp de microundre, prin aceea ca filmele de rGO depuse prezinta omogenitate si aderenta buna pe stratul de TiO₂.