



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00746**

(22) Data de depozit: **18/11/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2024 BOPI nr. **5/2024**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI, STR. PROF. DR. DOC.
DIMITRIE MANGERON NR. 67, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **STAN CORNELIU-SERGIU, BD. ȚUȚORA
NR. 7C, BL. E3, SC. C, ET. 3, AP. 16, IAȘI,
IS, RO;**
• **ALBU CRISTINA, STR. STEJAR, NR.55,
BL.M1, SC.C, ET.1, AP.8, IAȘI, IS, RO;**
• **POPA MARCEL, ALEEA DOMENII NR. 36,
IAȘI, IS, RO**

(54) **NANOCOMPOZIT PE BAZĂ DE STRUCTURI FOTOEMISIVE
DE CARBON ȘI COPOLIMERI CICLO-OLEFINICI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui nanocompozit pe bază de structuri fotoemisive de carbon și copolimeri ciclo-olefinici, nanocompozitul fotoemisiv putând fi depus în straturi subțiri pentru obținerea unor medii de conversie fonică aplicabile în domeniul dispozitivelor optoelectronice cum sunt sursele de lumină, celulele solare fotovoltaice și altele asemenea. Procedeu conform invenției constă în introducerea într-o matrice polimerică de poli(etilen-co-norbornen) a nanostructurilor de tip Carbon Dots, obținute prin procesarea într-un reactor pirolitic a N - hidroxifitalimidei la temperatura de 650°C și o durată a secvenței de expunere termică de 14...15 min., urmată de inundarea bruscă a masei rezultate cu o soluție de

poli(etilen-co-norbornen)/toluen 0,1...0,4 g/ml răcită la o temperatură cuprinsă între 0...5°C, urmată de evacuarea rapidă a dispersiei primare rezultate din reactorul pirolitic și centrifugarea consecutivă la o turație cuprinsă între 12000...15000 rot/min., după care se colectează nanocompozitul care conține nanostructuri de tip Carbon Dots, selectate dimensional în intervalul 15...40 nm, care prin depunerea acestora în pelicule prezintă o emisie intensă localizată în intervalul 445...467 nm, dependentă de lungimea de undă a radiației UV excitate.

Revendicări: 1



NANOCOMPOZIT PE BAZĂ DE STRUCTURI FOTOEMISIVE DE CARBON ȘI COPOLIMERI CICLO-OLEFINICI

Invenția se referă la un nanocompozit cu proprietăți de emisie fotoluminescentă, situată în domeniul 445 - 467 nm, dependentă de lungimea de undă a radiației UV excitante, cu un grad de transparență ridicat, în domeniile optic/UV și procesabilitate în straturi subțiri, pe bază de nanostructuri de carbon de tip "Carbon Dots" (CDots) și copolimeri ciclo-olefinici. Nanocompozitul fotoemisiv este preparat prin dispersia directă într-o matrice polimerică ciclo-olefinică (poli-(etilen-co-norbornen)) a unor nano structuri de carbon de tip "Carbon Dots" obținute prin piroliza parțială a unui precursor imidic. Nanocompozitul fotoemisiv poate fi depus în straturi subțiri, obținându-se astfel medii de conversie fonică aplicabile în domeniul dispozitivelor optoelectronice (surse de lumina, celule solare fotovoltaice, etc)

Se cunosc nanocompozite fotoluminescente cu emisie la 590 nm, pe bază de nanostructuri cristaline de tip "Quantum Dots" de sulfură de zinc dopate cu mangan (ZnS:Mn) introduse într-o matrice polimerică de polistiren [1] utilizabile ca medii de conversie fonică în aplicații diverse. Într-o abordare asemănătoare nanostructuri cristaline de seleniură de cadmiu (CdSe) au fost introduse în matrici polimerice de poli(alcool vinilic) sau polistiren, obținându-se compozite fotoluminescente cu emisie intensă [2,3]. Au fost preparate nanocompozite pe bază de nanostructuri de carbon cu o structură grafitică cu conținut de oxigen și azot introduse în matrici hiper-ramificate de poliuretanic utilizabile ca elemente de securizare a documentelor [4]. Nanocompozite coloidale cu emisie în zona albastră a spectrului vizibil au fost preparate prin introducerea unor nanoparticule de telur în α -ciclodextrină [5]. Nanocompozite cu acțiune fotocatalitică și antibacteriană au fost obținute prin introducerea unor nanostructuri CDots în poliuretanic printr-o metodă care implică în prima etapă umflarea într-un solvent specific a matricii polimerice urmată de încapsularea nanostructurilor și contractarea matricii polimerice [6]. O abordare interesantă implică obținerea unor nanocompozite polimerice printabile 3D, prin introducerea unor nanostructuri CDots în matrici de poli(acid lactic), destinate monitorizării *in situ*, a stenturilor cardiovasculare [7]. O abordare originală de dată recentă implică generarea directă a unor nanostructuri CDots utilizând etanolamina ca precursor, prin procesarea termică în matrici polimerice

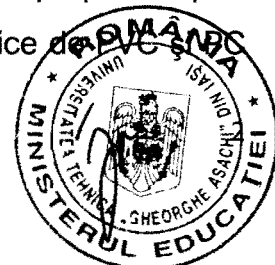
de polietilenă (PE), polipropilenă (PP) și poli(etilen glycol) (PEG), obținându-se nanocompozite fotoluminescente cu randamente cuantice de emisie de cca. 11% [8]. Nanostructuri CDots obținute prin procesarea termică a unui precursor imidic au fost introduse în matrici polimerice de poli(clorură de vinil) (PVC) și policarbonat (PC), obținându-se compozite fotoluminescente cu emisie în zona albastră a spectrului vizibil [9]. Într-o abordare asemănătoare nanostructuri CDots dopate cu azot au fost introduse într-o matrice de poli(metilmecrilat) (PMMA), obținându-se compozite fotoemise cu aplicații potențiale în domeniul celulelor solare fotovoltaice [10]. Nanocompozite fotoemise cu stabilitate termică ridicată au fost obținute prin introducerea unor CDots preparați din acid oleic și introduse într-o matrice polimerică de acetat de celuloză [11]. Într-un alt studiu, au fost preparate și investigate nanocompozite polimerice prin introducerea unor CDots preparați din glucoză în matrici de polipirol, pentru aplicații în domeniul condensatorilor electrice de capacitate ridicată [12].

Compozite pe bază de poli(etilen-co-norbornen) au fost studiate într-o serie de abordări, cele mai semnificative fiind introducerea unor nanotuburi de carbon [13], nanocristale fotoemise "Quantum Dot" [14] sau a unor compuși organici care conferă proprietăți utile pentru aplicații diverse [15].

Principalele dezavantaje ale nanocompozitelor fotoemise pe bază de CDots preparate până în prezent sunt:

- Nu oferă un grad de transparență ridicată în domeniul vizibil și UV, ceea ce influențează negativ performanțele în aplicațiile care necesită medii de conversie fonică;
- Nu prezintă o stabilitate fizico-chimică suficient de ridicată pentru aplicațiile unde este necesară expunerea îndelungată la factori de mediu diverși (radiație solară, umiditate, micropoluantți atmosferici, etc);
- Nu prezintă randamente de conversie fonică suficient de ridicate pentru aplicații în domeniul dispozitivelor optoelectronice (surse de lumină, panouri solare fotovoltaice etc);
- Nu pot fi procesate în straturi subțiri sau caracteristicile peliculelor obținute nu sunt adecvate aplicațiilor în domeniul dispozitivelor optoelectronice.

Cele mai asemănătoare nanocompozite fotoemise sunt cele preparate prin introducerea CDots preparate din precursori imidici în matrici polimerice de PVC și PC.



[9], CDots dopate cu azot introduse într-o matrice de PMMA [10] și cele care implică generarea directă a unor nanostructuri CDots utilizând etanolamina, ca precursor prin procesarea termică în matrici polimerice de PE, PP și PEG [8].

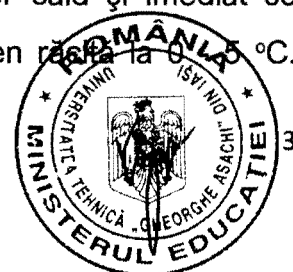
Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția este obținerea unui nanocompozit polimeric pe bază de CDots cu emisie fotoluminescentă intensă, transparență optică/UV ridicată, pelicologen și cu stabilitate fizico-chimică ridicată, utilizabil ca mediu de conversie fonică în aplicații specifice dispozitivelor optoelectronice.

Soluția problemei constă în obținerea CDots, din precursori imidici, prin procesare pirolitică și dispersarea directă în soluția de polimer poli(etilen-co-norbornen) imediat după finalizarea etapei de expunere termică a precursorului, obținându-se astfel o concentrație ridicată de CDots în matricea polimerică.

Principalele avantaje ale invenției propuse sunt:

- Obținerea unui nanocompozit fotoluminescent cu emisie intensă în zona albastră a spectrului vizibil (445 - 467 nm), excitabil într-un domeniu extins UV (330 - 400 nm), procesabil în strat subțire adecvat aplicațiilor în dispozitive optoelectronice;
- Transparența optică și UV excelentă, nu prezintă risc de toxicitate, stabilitate fizico-chimică ridicată la expunerea îndelungată la factori de mediu diverși;
- Preparare facilă, cu costuri de implementare scăzute.

Conform invenției, obținerea nanocompozitului fotoemisiv implică o primă etapă de pregătire a soluției de polimer care constă în dizolvarea poli(etilen-co-norbornenului) (PEN) în toluen într-un balon prevăzut cu refrigerent de reflux, agitare magnetică și plită termostată. Datorită rezistenței ridicate la acțiunea solvenților, solvirea PEN are loc în condiții de agitare energetică, la o temperatură de 105 - 110°C, în final rezultând o soluție polimerică cu aspect transparent și incolor. După dizolvarea completă, soluția PEN/toluen se răcește la o temperatură de 0 - 5 °C, în vederea operațiilor ulterioare. În cea de-a doua etapă, precursorul de sinteză a CDots (N-hidroxiftalimida) este procesat termic într-un sistem format dintr-un mini-reactor de piroliză confecționat din cuarț, prevăzut cu manta și sistem de încălzire cu aer cald. Procesul de piroliză parțială a precursorului imidic are loc la temperatura de 600 - 620 °C, timp de 14 - 15 min. După finalizarea etapei de expunere termică, se oprește sursa de aer cald și imediat se adaugă peste masa de reacție din mini-reactor soluția PEN/toluen răcită la 0°C.



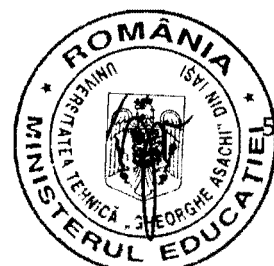
Utilizarea soluției răcite este importantă pentru obținerea CDots cu emisie fotoluminescentă intensă. După inundarea produșilor de piroliză cu soluția PEN/toluen, dispersia rezultată se evacuează rapid din mini-reactor. În următoarea etapă, dispersia primară rezultată este centrifugată timp de 10 - 15 min. la o turație de 12000 - 15000 RPM. După finalizarea centrifugării, se colectează supernatantul și dispersia rezultată este centrifugată din nou, la aceeași turație timp de 10 min, după care se colectează supernatantul. Se obține astfel nanocompozitul fotoemisiv în stare lichidă care conține nanostructuri Carbon Dots, selectate dimensional. Obținerea straturilor subțiri de compozit fotoemisiv se poate realiza facil prin tehnici de "spray coating" sau "spin coating".

În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției în vederea obținerii nanocompozitului polimeric fotoemisiv pe bază de CDots și PEN.

- într-o procedură experimentală tipică, etapa inițială de preparare a soluției PEN/toluen, implică dizolvarea a 3 g PEN, în 15 mL toluen (0,2/mL), sub agitare energetică într-un balon, prevăzut cu refrigerent cu reflux și sursă de încălzire. Dizolvarea are loc la temperatura de 105 - 110 °C. Pentru cantitățile menționate mai sus durata procesului de dizolvare este de cca. 2 ore. Cantitatea de PEN dizolvată, poate varia în limita 0,1 - 0,4 g/mL solvent, în funcție de parametrii de funcționare specifici sistemului de "spray coating" (diametru duză, presiune aer) și de grosimea peliculei care trebuie depusă. După dizolvarea completă, soluția de polimer este răcită și menținută la o temperatură de 0 - 5 °C pentru a fi disponibilă în etapele ulterioare de preparare a compozitului. În etapa următoare, nanostructurile CDots sunt preparate prin procesarea pirolitică parțială a 0,2 g N-hidroxifitalimidă. Piroliza are loc într-un mini-reactor confecționat din cuarț sau alt material capabil să reziste la temperaturile specifice procesului și la variații bruște de temperatură. Mini-reactorul este prevăzut cu o manta care asigură transferul termic eficient, de la sursa de aer cald cu temperatură și debit reglabil. Procesul de piroliză parțială a precursorului imidic are loc la temperatura de 600 - 620 °C, timp de 14 - 15 min. După finalizarea etapei de expunere termică, se oprește sursa de aer cald și imediat se adaugă, peste masa de reacție din mini-reactor 8-10 mL de soluție PEN/toluen răcită la 0 - 5 °C. Dispersia brută de produși de piroliză în soluția PEN/toluen se evacuează rapid din mini-reactorul pirolitic. Dispersia obținută conține CDots și reziduuri solide de dimensiuni mai mari rezultate în urma pirolizei.

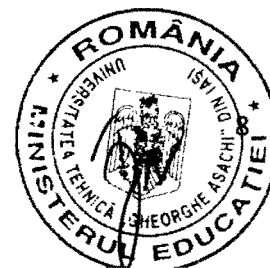


următoarea etapă, dispersia brută rezultată, este centrifugată timp de 15 min. la o turație de 15000 RPM. După finalizarea centrifugării, se colectează supernatantul și dispersia rezultată este centrifugată din nou, la aceeași turație timp de 10 min, după care se colectează supernatantul. Se obține astfel nanocompozitul fotoemisiv, în stare lichidă, având un conținut de CDots selectați dimensional, în intervalul 15-40 nm. Nanocompozitul rezultat are un aspect transparent-limpede, incolor care prin expunere la o sursă UV, prezintă emisie intensă în zona albastră a spectrului vizibil. Este de remarcat faptul că intensitatea emisiei fotoluminescente atinge un maxim după aplicarea în strat subțire și obținerea compozitului în stare uscată, datorită creșterii eficienței proceselor radiative specifice CDots în mediu solid. Peliculele de nanocompozit obținute prezintă fotoluminescență intensă, cu peak-uri situate în intervalul 445 - 467 nm, dependentă de lungimea de unda, a radiației UV excitante.



Bibliografie

- [1] Sreeja K. V. , Irom Nonibala Devi , Ramesh R. , Savitha V. , Jayasudha S. and Priya L., "Photoluminescent Polystyrene/ZnS: Mn nanocomposites", *Adv. Appl. Sci. Res.*,5(5), ISSN: 0976-8610, pp.194-202, **2014**, <https://doi.org/10.1080/17458081003752954>.
- [2] Kamal Kushwaha, Nitendra Gautam, P Singh, Meera Ramrakhaini, "Synthesis and photoluminescence of CdSe/PVA nanocomposites", *J. Phys.: Conf. Ser.* **365** 012014., ISSN:1742-6588, **2012**, doi:10.1088/1742-6596/365/1/012014.
- [3] C. S. Stan, M.S. Secula, D. Sibiescu, "Highly luminescent polystyrene embedded CdSe quantum dots obtained through a modified colloidal synthesis route", Springer- *Electron. Mater. Lett.*, 8 (3), ISSN:1738-8090, pp.275-281, , **2012**, DOI: 10.1007/s13391-012-1108-0.
- [4] R. Bayan, N. Karak, "Photoluminescent Oxygeneous-Graphitic Carbon Nitride Nanodot-Incorporated Bioderived Hyperbranched Polyurethane Nanocomposite with Anticounterfeiting Attribute", *ACS Omega*, 4(5), ISSN:2470-1343, pp.9219–9227, **2019**., <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00891>
- [5] A. Guleria, V. V. Gandhi, A. Kunwar, A. K. Debnath, S. Adhikari, "Highly stable spherical shaped and blue photoluminescent cyclodextrin-coated tellurium nanocomposites prepared by in situ generated solvated electrons: a rapid green method and mechanistic and anticancer studies", *Dalton Trans.*, 51, ISSN:1477-9226, pp.6366-6377, **2022**, <https://doi.org/10.1039/D2DT00276K>
- [6] M. Kováčová *et al*, "Carbon Quantum Dots Modified Polyurethane Nanocomposite as Effective Photocatalytic and Antibacterial Agents", *ACS Biomater. Sci. Eng.* 4, (12), ISSN:237399878, pp. 3983–3993, **2018**, <https://doi.org/10.1021/acsbmaterials.8b00582>
- [7] Z. Mahmud, A. Nasrin, M. Hassan, V. G. Gomes, "3D-printed polymer nanocomposites with carbon quantum dots for enhanced properties and in situ monitoring of cardiovascular stents", *Polym. Adv. Technol.*, 33, (3), ISSN: 1042-7147, pp 980-990, **2022**, <https://doi.org/10.1002/pat.5572>
- [8] D. Fernandes, K. A. Heslopa, A. Kelarakisa , M.J. Krysmann, L. Estevez, "In situ generation of carbon dots within a polymer matrix", *Polymer*, 188 (122159), ISSN 0032-3861, **2020**, DOI:10.1016/j.polymer.2020.122159.
- [9] C. S Stan, P. Horlescu, L. E. Ursu, M. Popa, C. Albu, " Facile preparation of highly luminescent composites by polymer embedding of carbon dots derived from N-hydroxyphthalimide", Springer-*J. Mater. Sci.*, 52(1), ISSN: 0022-2461, pp. 185-196, **2017**. doi 10.1007/s10853-016-0320-y.
- [10] Francesco Amato et al, "Nitrogen-Doped Carbon Nanodots/PMMA Nanocomposites for Solar Cells Applications", *Chem. Eng. Trans.*, 74, ISSN 2283-9216, pp.1105-1110, **2019**, DOI: 10.3303/CET1974185
- [11] V. Rimal, S. Shishodia, P. K. Srivastava, "Novel synthesis of high-thermal stability carbon dots and nanocomposites from oleic acid as an organic substrate", *Appl. Nanosci.*, 10(2), ISSN: 2190-5517, pp.455–464, **2020**, doi.org/10.1007/s13204-019-01178-z
- [12] M. Vandana, S. P. Ashokkumar, H. Vijeth, L. Yesappa, H. Devendrappa, "Synthesis and characterization of polypyrrole - graphene quantum dots nanocomposites for supercapacitor application", *AIP Conference Proceedings* 2115(1), 030535, ISSN:0094-243X, **2019**; <https://doi.org/10.1063/1.5113374>
- [13] L. Boggioni, G. Scalcione, A. Ravasio, F. Bertini, C. D'Arrigo, I. Tritto, "Ethylene-co-Norbornene Copolymers Grafted Carbon Nanotube Composites by In Situ Polymerization", *Macromol. Chem. Phys.*, 213(6), ISSN:1022-1352, pp. 627-634, **2012**. doi.org/10.1002/macp.201100659
- [14] Liang Chen, Jake Joo, Yuming LAI, Zhifeng Bai, Jessica Ye HUANG, James C. Taylor, "Curable resin system containing quantum dots", *EPO Patent EP3443047B1*, **2021**.
- [15] F. Donati, A. Pucci, L. Boggioni, R. Giacomo, "New Cyclic Olefin Copolymer for the Preparation of Thermally Responsive Luminescent Films", *Macromol. Chem. Phys.*, 210(9), ISSN:1022-1352, pp728-735, **2009**, DOI: 10.1002/macp.200800607.



Revendicări

1. Nanocompozit polimeric cu emisie fotoluminescentă intensă în zona albastră a spectrului vizibil cu grad ridicat de transparență optică și UV, procesabil în filme subțiri **caracterizat prin aceea că**, se obține prin introducerea într-o matrice polimerică de poli(etilen-co-norbornen), a nanostructurilor de tip Carbon Dots, obținute prin procesarea pirolitică a N-hidroxifthalimidei la temperatura de 650 °C și o durată a secvenței de expunere termică de 14 - 15 min, urmată de inundarea bruscă a masei rezultate cu o soluție de poli(etilen-co-norbornen)/toluen 0,1 – 0,4 g/mL răcită la o temperatură de 0 – 5 °C, evacuarea rapidă a dispersiei primare rezultate din reactorul pirolitic, urmată de centrifugarea consecutivă la o turație de 12000-15000 RPM, colectarea nanocompozitului conținând nanostructuri de tip Carbon Dots, selectate dimensional în intervalul 15-40 nm, care prin depunerea în pelicule prezintă o emisie intensă localizată în intervalul 445 - 467 nm, dependentă de lungimea de undă, a radiației UV excitante.

