



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00387**

(22) Data de depozit: **31.05.2012**

(41) Data publicării cererii:
29.11.2013 BOPI nr. **11/2013**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" DIN
CLUJ-NAPOCA,
STR. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **BAIA GHEORGHE-LUCIAN,
ALEEA BĂIȚA NR. 5, AP. 24,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**

• **IANCU VASILE VLAD, CALEA FLOREȘTI
NR. 6, BL. B2, AP. 122, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;**
• **DANCIU VIRGINIA, CALEA MÂNĂȘTUR
NR. 54/B1, AP. 22, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **BAIA MONICA, ALEEA BĂIȚA NR. 5,
AP. 24, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR COMPOZITE PE BAZĂ
DE AEROGEL CU METALE NOBILE CU DUBLĂ
FUNȚIONALITATE**

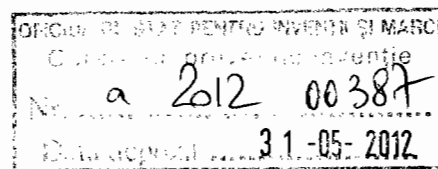
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor compozite utilizate pentru detectarea și descompunerea unor specii poluante din medii apoase. Procedeu conform invenției constă din sintetizarea, printr-un proces sol-gel, a gelurilor de TiO_2 , imersarea acestora într-o suspensie coloidală de nanoparticule de metal nobil, și uscarea în condiții supracritice, cu dioxid de carbon lichid, la o temperatură de 40°C și o presiune de

1400 psi, urmate de imersarea aerogelurilor rezultate în urma uscării gelurilor în condiții supracritice, cu dioxid de carbon lichid, în suspensie coloidală de nanoparticule de metal nobil.

Revendicări: 3
Figuri: 10





Descrierea invenției

Prezenta invenție cu titlul **Procedeu de obtinere a unor compozite pe baza de aerogel cu metale nobile cu dubla functionalitate** se referă la doua procedee de obținere a unor compozite pe baza de aerogel de TiO_2 si nanoparticule de Au/Ag care poseda dubla functionalitate, si anume detecteaza rapid o gama variata de molecule (tioacetamida, cristal violet, rodamina 6G, acrilamida, etc.) in concentratii mici de 10^{-2} pana la 10^{-10} M, prin tehnicile spectroscopice SERS si SERRS, si de asemenea decontamineaza apa prin procesul de fotocataliza, sub incidenta radiatiei ultraviolete.

Invenția este aplicabilă la detectia din medii apoase a diverselor specii poluante, rezultate din industrie, agricultura, deseuri, etc., in concentratii mici de 10^{-2} pana la 10^{-10} M si descompunerea lor in compusi intermediari netoxici, uneori chiar pana la CO_2 si H_2O . Particularitatile morfologice si structurale ale aerogelurilor, in general, si ale celor de TiO_2 , in particular, (ex. densitate scazuta, pori larg deschisi si o arie mare a suprafetei specifice), confera acestor materiale poroase proprietati deosebite. Aerogelurile de TiO_2 sunt cunoscute in special pentru aplicatiile lor in fotocataliza, conversia energiei solare, obtinerea unor dispozitive electronice cum ar fi celule fotovoltaice si filme subtiri, dupa cum a fost descris de M. Ciszowska si M. Tomkiewicz in „*Curr. Top. Electrochem.* **8** (2001) 1”.

Pe de alta parte, este bine cunoscuta afinitatea unor tipuri de molecule poluante (care contin atomi de N, S, O) de a se adsorbi pe suprafetele nanostructurate ale unor metale nobile cum sunt cele de Au si Ag asa cum a fost descris de Marek Gajdoš *et al* 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 1141. Evidentierea adsorbției acestor molecule din medii apoase este posibila utilizand spetroscopia SERS, tehnica care combina spetroscopia laser moderna cu proprietatile optice ale nanostructurilor metalice, prin care se obtine amplificarea semnalului Raman al moleculei atasate de suprafata nanostructurii de Au. Aceasta tehnica este recunoscuta a fi una din cele mai sensibile metode spectroscopice utilizate la detectia unei game variate de molecule adsorbite pe suprafata unui metal nobil in cantitati mici, asa cum am demonstrat si noi intr-o serie de articole: **a)** M. Baia, L. Baia, J. Popp, S. Astilean, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 1431211. **b)** F. Toderas, M. Baia, L. Baia, S.



Astilean, Nanotechnology 18 (25) (2007) 255702. c) L. Baia, M. Baia, J. Popp, S. Astilean, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 23982.

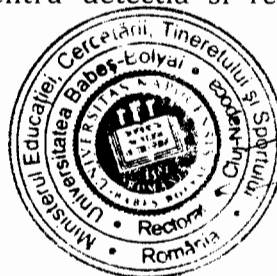
Prepararea compozitelor implica o serie de etape care trebuie atent controlate și optimizate, în funcție de proprietățile pe care trebuie să le prezinte compozitul. Prin înglobarea nanoparticulelor coloidale de Au și respectiv de Ag în aerogelul de TiO_2 se obține un compozit care are stabilitate crescută în comparație cu cea a nanoparticulelor coloidale din mediul apos, în principal datorită ecranării nanoparticulelor de metal nobil de către matricea poroasă de TiO_2 . Până în prezent, avantajele amplificării semnalului Raman au fost luate în considerare și de alți cercetători care au folosit deja diverse modalități de detecție a moleculelor poluante. Astfel, cercetătorii S. Farquharson, A. Gift, P. Maksymiuk, F. Inscore, W. Smith, K. Morrissey și S.D. Christesen "Proc. SPIE 5269 (2004) 16", au obținut particule coloidale de argint izolate, și le-au folosit pentru detecția agenților chimici din sisteme apoase, în timp ce C. Shende, A. Gift, F. Inscore, P. Maksymiuk, S. Farquharson "Proc. SPIE 5271 (2004) 28" au folosit un film sol-gel cu argint coloidal pentru separarea și identificarea mai multor pesticide.

În brevetul **US 2004/0180787 A1**, este descris un procedeu de obținere a compozitelor de TiO_2 -Au folosite ca și catalizatori pentru oxidarea monoxidului de carbon (CO) la temperatura camerei, iar în brevetul **WO/2007/110614** este prezentată obținerea unui substrat SERRS pe baza de siliciu care asigură o amplificare a semnalului Raman al moleculelor aflate atât pe suprafața cât și în interiorul rețelei poroase 3D, contribuind astfel la o detecție îmbunătățită a analitilor.

Prezenta invenție, se referă la sintetizarea compozitelor pe baza de aerogel de TiO_2 și nanoparticule de Au/Ag, destinate atât detecției unei game variate de molecule poluante din apă prin tehnicile spectroscopice SERS și SERRS cât și descompunerii unor poluanți chimici în compusi intermediari netoxici, uneori chiar până la CO_2 și H_2O .

Noutatea invenției constă în diferitele modalități de introducere a nanoparticulelor de metal nobil în matricea poroasă de aerogel de TiO_2 în vederea obținerii compozitelor cu dubla funcționalitate și anume detecția poluanților prin tehnicile SERS și SERRS, și respectiv fotocataliza.

Avantajele utilizării compozitelor obținute pentru detecția și reducerea unor poluanți, conform patentului de față, sunt următoarele:



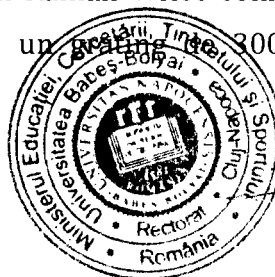
- stabilitatea si durabilitatea in timp a sistemului in comparatie cu cea a nanoparticulelor coloidale de metal nobil din mediu apos;
- evitarea contaminarii solutiei coloidale;
- utilizarea unor materiale netoxice si ieftine;
- masuratori reproductibile pe acelasi suport;
- controlarea proprietatilor morfo-structurale ale partii active a compozitului prin varierea parametrilor de sinteză a aerogelurilor si a nanoparticulelor de metal nobil;
- porozitatea crescuta care permite difuzia analitului in matrice, astfel incat suprafata de contact dintre analit si suport este sensibil crescuta;
- amplificarea semnalului Raman (factor tipic de amplificare $10^4 - 10^8$) a speciilor adsorbite pe suprafata compozitului, rezultand intr-o detectie imbunatatita a analitului, aflat in cantitati mici;
- timpul de detectie al poluantilor prin SERS si SERRS extrem de redus (de ordinul minutelor);

Inventia de fata combina proprietatile aerogelurilor de TiO_2 cu cele ale nanoparticulelor coloidale de metal nobil, rezultand compozite capabile sa detecteze poluanti din medii apoase in concentratii foarte mici, de pana la 10^{-10} M, si de asemenea sa descompuna poluanti ai apei cu ajutorul luminii.

În Exemplele 1 - 8 sunt prezentati parametrii de sinteză ai unor compozite pe bază de aerogel de TiO_2 si nanoparticule coloidale de Au si Ag, precum si conditiile de testare a acestora la detectia unor analiti (tioacetamida, cristal violet, rodamina 6G, acrilamida) in concentratii mici de 10^{-2} pana la 10^{-10} M si fotodegradarea acidului salicilic, considerat ca poluant etalon. Pentru a testa capacitatea de detectie prin SERS si SERRS a compozitelor obținute, initial s-au inregistrat spectrele Raman ale poluantilor aflati in stare solida. Ele au fost ulterior comparate cu spectrele SERS sau SERRS obtinute pe compozite dupa imersare in solutiile poluantilor respectivi, iar diferentele observate au fost discutate.

Spectrele Raman ale poluantilor au fost inregistrate cu un spectrometru Bruker Equinox 55 echipat cu un modul Raman FRA 106. Linia de excitare laser a fost de 1064 nm, iar rezolutia spectrala de 4 cm^{-1} .

Spectrele SERS au fost inregistrate cu un sistem Raman Witec confocal CRM 200 echipat cu un obiectiv de microscop de 100X/0,8 si un sistem de iluminare cu 300 linii/mm. In



[Handwritten signature]

inregistrarea spectrului a fost folosita linia laser de 633 nm cu o putere de 3 mW si o rezolutie spectrala de 7 cm^{-1} . Spectrele SERS au fost inregistrate in diferite puncte ale probei pentru a se asigura reproductibilitatea masuratorilor. Trebuie precizat faptul ca valorile concentratiilor de poluanti care vor fi prezentate in sectiunea desene (figuri), nu coincide intotdeauna cu limita de detectie specificata in text, din dorinta de a evidentia mai clar in figuri caracteristicile spectrale ale moleculei de poluant.

Activitatea fotocatalitica a materialelor a fost evaluata prin monitorizarea în timp a fotodegradarii acidului salicilic in solutie apoasa, considerat molecula test, folosind un spectrofotometru UV-VIZ Jasco V-530. Compozitele poroase au fost imersate in solutia de acid salicilic si iradiate cu radiatie UV. Set-up-ul experimental a fost format dintr-o sursa UV (lampa de Hg HBO OSRAM (500W)), o celula fotochimica de polietilen cu geam de cuarț avand capacitatea de 8 ml, un termometru si un pH-metru. Cea mai intensa banda de emisie a lampii de Hg este localizată la 365 nm (intensitate 100%). Celelalte benzi de emisie sunt situate in jurul valorilor de 436 nm (intensitate~70%), 312 nm (~50%), 405 nm (~45%), 546 nm (~40%), 577, 302 si 304 (~30%). Temperatura de lucru a fost de 20-22°C iar pH-ul solutiei a fost 5,3. Înainte de iradiere precum si înaintea masuratorilor spectrofotometrice, celula cu proba a fost tinuta la întuneric timp de 15 minute cu scopul de a se obtine echilibrul între procesele de adsorbtie si desorbtie. Practic, a fost monitorizata, în aceleasi conditii experimentale, descresterea concentratiei de acid salicilic (banda de absorbtie de la $\lambda=297\text{nm}$) ca urmare a fotodegradarii în prezenta compozitelor obtinute prin metode de preparare diferite.

Cuantificarea datelor de fotocataliza s-a realizat luand in considerare faptul ca reactia de fotodegradare decurge dupa o cinetica de ordinul intai, constanta aparenta de viteza a reactiei de fotodegradare (k_{ap}) putand fi exprimata ca panta dreptei obtinuta in urma fitarii punctelor din reprezentarea $\ln(C_0/C)$ vs timp, unde C_0 reprezinta concentratia initiala a solutiei de acid salicilic. Rezultatele de fotodegradare obtinute au fost comparate cu cele ale produsului comercial Degussa P25 (care are o constanta aparenta a vitezei de fotodegradare de 2,5), pentru a evalua eficienta noilor compozite.

Exemplul 1. Suspensia coloidala de Au a fost preparata folosind urmatoarea rețeta: 100 ml solutie apoasa de concentratie 10^{-2} - 10^{-4} M, de preferinta 10^{-3} M de acid cloroauric (HAuCl_4) se incalzeste pana la fierbere sub agitare continua. Se adauga 10 ml solutie



apoasa de concentratie 35 - 40 mM, de preferinta 37 - 38 mM citrat de sodiu ($\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$) si se continua fierberea timp de 15 - 20 de minute sub agitare continua. Apoi se opreste incalzirea si se continua agitarea inca 15 - 20 de minute. Dupa ce coloidul s-a racit se ajustează volumul cu apa ultrapură pana la 100 ml. Nanoparticulele de aur astfel preparate au o dimensiune medie de 18 ± 2 nm.

Gelul de TiO_2 a fost obtinut prin metoda sol-gel folosind isopropoxid de titan (IPT), acid azotic (HNO_3), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) si apa (H_2O) în raport molecular 1/0.08/21/3.675. Gelul a fost lasat la maturat timp de 15 - 25 de zile, de preferinta 20-21 de zile. Gelul a fost uscat supracritic ($T=40$ °C si $p=1400$ psi) folosind echipamentul SAMRI-PVT 3D (Tousimis) și CO_2 lichid.

Aerogelul de TiO_2 a fost introdus în soluția coloidală de Au unde a fost mentinut timp de 2-5 zile, de preferinta 3 zile. Dupa impregnare, aerogelul a fost separat prin filtrare, spalat cu alcool etilic iar apoi uscat într-un cuptor la 100-120 °C. Acest compozit a fost denumit C1-Au.

Rezultatele testarii potentialului de detectie si de fotodegradare a compozitului au indicat faptul ca acesta este capabil sa detecteze moleculele investigate si sa fotodescompuna poluantii chimici din apa. Figurile 1, 2 si 3 ilustreaza cateva exemple ale unor spectre SERS inregistrate pentru compozitul C1-Au imersat in diferite solutii. Excluzand caracteristicile spectrale bine cunoscute ale TiO_2 (notate cu steluta in spectru) au fost observate si alte caracteristici specifice. Comparand spectrele obtinute cu cele Raman ale contaminantilor se observa ca aceste benzi se datoreaza vibratiilor poluantilor. Comparatia a fost facuta pentru a detecta doi coloranti (cristal violet si rodamina 6G) precum si o specie moleculare care contine o grupare tiol (tioacetamida). Astfel in spectrele compozitului imersat in solutii de cristal violet, benzile in jurul valorilor 1620 si 1585 cm^{-1} se datoreaza vibratiilor legaturilor CC ale inelelor fenil, in timp ce benzile din jurul valorilor 1390 si 1180 cm^{-1} sunt atribuite vibratiilor de intindere a legaturii CN, respectiv de indoire a legaturilor CH dupa cum a fost raportat de A. Kudelski, Chem. Phys. Lett. 414 (2005) 271. Benzile prezente in spectrele compozitului mentinut in solutie de rodamina 6G, in jurul valorilor de 1650, 1550 si 1515 cm^{-1} sunt date de vibratia de intindere a CC din inelele de fenil, in timp ce cele din jurul 1350 si 1315 cm^{-1} sunt datorate vibratiilor de intindere a legaturilor CC si CN. In spectrul compozitului imersat in solutie de tioacetamida, s-a



[Handwritten signature]

observat doar o banda la 720 cm^{-1} , datorata vibratiei de intindere a legaturii CS. Molecula de colorant cristal violet a fost aleasa in asa fel incat pentru linia laser de excitare la 633 nm sa fie excitata rezonant si sa obtinem un semnal SERRS. Astfel, pentru compozitul C1-Au, cea mai mica concentratie detectabila a fost de $5 \times 10^{-2}\text{ M}$ (tioacetamida), $5 \times 10^{-7}\text{ M}$ (cristal violet) si 10^{-5} M (rodamina 6G). Spectrele SERS a tuturor speciilor poluante au fost inregistrate din puncte diferite ale probei si nu doar de la suprafata probei ci si din interiorul probei la o adancime de pana la $100\text{ }\mu\text{m}$. Detectia moleculelor de poluant din interiorul probei a fost posibila datorita structurii mezoporoase a compozitelor preparate, descrisa intr-o serie de articole "M. Baia, V. Danciu, V. Cosoveanu, L. Baia, Vib. Spectrosc. 48 (2008) 206–209", "L. Baia, L. Diamandescu, L. Barbu-Tudoran, A. Peter, G. Melinte, V. Danciu, M. Baia, J. Alloy & Comp 509 (2011) 2672–2678", "M. Baia, G. Melinte, L. Barbu-Tudoran, L. Diamandescu, V. Iancu, V. Danciu, L. Baia, *Journal of Physics: Conference Series* 304 (2011) 012059 doi:10.1088/1742-6596/304/1/012059".

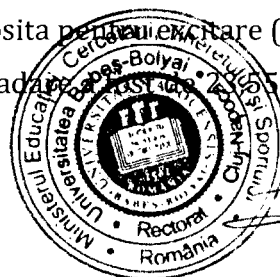
In urma efectuarii testului de fotocataliza, constanta aparenta de viteza a reactiei de fotodegradare a fost de 3.59 min^{-1} , fiind de 1.43 ori mare decat cea a produsului comercial Degussa P25. Fotodegradarea in timp a acidului salicilic este prezentata in Figura 8.

Exemplul 2. Compozitul obtinut în exemplul 1 a fost tratat termic la $450\text{--}550^\circ\text{C}$, de preferinta 500°C timp de 2 ore. Acest compozit a fost denumit C1-Autt. Dupa tratamentul termic, caracteristicile spectrale sunt in concordanta cu cele observate la exemplul 1 (Figurile 1, 2 si 3), limitele de detectie obtinute fiind urmatoarele: 10^{-1} M (tioacetamida), 10^{-5} M (cristal violet) si 10^{-4} M (rodamina 6G).

Constanta aparenta de viteza a reactiei de fotodegradare a fost de $6,17\text{ min}^{-1}$, fiind de 2,46 ori mai mare decat cea a produsului comercial Degussa P25. Fotodegradarea in timp a acidului salicilic este prezentata in Figura 9.

Exemplul 3. Se procedeaza ca și în exemplul 1, cu diferenta ca in acest caz se imerseaza gelul de TiO_2 in solutie coloidala de Au si apoi se usca supracritic. Acest compozit a fost denumit C2-Au. Caracteristicile spectrale sunt in concordanta cu cele discutate in exemplul 1 (Figura 4). Limita de detectie pentru tioacetamida este de 10^{-3} M , iar pentru rodamina 6G de $5 \times 10^{-6}\text{ M}$. Pentru cristal violet semnalul SERRS a fost inregistrat la concentratii de 10^{-8} M cand linia laser de 633 nm a fost folosita pentru excitare (Figura 5).

Constanta aparenta de viteza a reactiei de fotodegradare a fost de 3.59 min^{-1} , fiind



de 9,42 ori mai mare decat cea a produsului comercial Degussa P25. Fotodegradarea in timp a acidului salicilic este prezentata in Figura 9.

Exemplul 4. Compozitul obținut în exemplul 3 a fost tratat termic la 450-550°C, de preferinta 500 °C timp de 2 ore. Acest compozit a fost denumit C2-Autt. Dupa tratamentul termic, caracteristicile spectrale sunt in concordanta cu cele din exemplul 1, limitele de detectie fiind urmatoarele: 5×10^{-2} M (tioacetamida), 10^{-4} M (rodamina 6G), 10^{-5} M (cristal violet).

Constanta aparenta de viteza a reactiei de fotodegradare a fost de $12,02 \text{ min}^{-1}$, fiind de 4,8 ori mai mare decat cea a produsului comercial Degussa P25. Fotodegradarea in timp a acidului salicilic este prezentata in Figura 9.

Exemplul 5. Se procedeaza ca și în exemplul 1, cu deosebirea ca aerogelul de TiO_2 a fost introdus in suspensie coloidala de Ag care a fost preparată dupa urmatoarea rețeta: 100 ml soluție apoasă de concentrație 10^{-2} - 10^{-3} M, de preferinta 5×10^{-3} M de azotat de argint (AgNO_3) se incalzeste pana la fierbere sub agitare continuă. Se adaugă 90 ml soluție apoasă de concentrație 10^{-3} - 3×10^{-3} M, de preferinta 2×10^{-3} M de borohidru de sodiu (NaBH_4) prin picurare. Fierberea si agitarea au continuat timp de 50-65 de minute. Acest compozit a fost denumit C1-Ag.

Compozitul a fost imersat in solutii de acrilamida si cristal violet. Pentru compozitul mentinut in solutie de acrilamida, benzile situate in jurul valorilor 1635 si 1435 cm^{-1} sunt date de vibratiile de intindere ale legaturilor CC si CN iar cele in jurul valorii de 1275 cm^{-1} sunt atribuite vibratiilor de deformare a gruparii CH_2 (Figura 6) fapt descris de A.S.R. Duarte, A.M. Amorim da Costa, A.M. Amado, J. Mol. Struct.: TheoChem 723 (1-3)(2005)63-68. Limitele de detectie obtinute au fost de: 10^{-3} M (acrilamida), 10^{-6} M (cristal violet).

Constanta aparenta de viteza a reactiei de fotodegradare a fost de $6,66 \text{ min}^{-1}$, fiind de 2,66 ori mai mare decat cea a produsului comercial Degussa P25. Fotodegradarea in timp a acidului salicilic este prezentata in Figura 10.

Exemplul 6. Compozitul obținut în exemplul 5 a fost tratat termic la 450-550°C, de preferinta 500 °C timp de 2 ore. Acest compozit a fost denumit C1-Agtt. Caracteristicile spectrale sunt in concordanta cu cele discutate in exemplele 1 si 5 (Figura 6 si 8). Dupa tratament termic, limitele de detectie obtinute au fost urmatoarele: 10^{-3} M (acrilamida), 10^{-5} M (cristal violet).



Constanta aparenta de viteza a reactiei de fotodegradare a fost de $8,47 \text{ min}^{-1}$, fiind de 3,38 ori mai mare decat cea a produsului comercial Degussa P25. Fotodegradarea in timp a acidului salicilic este prezentata in Figura 10.

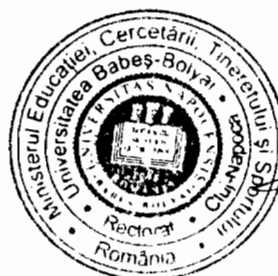
Exemplul 7. Procedând ca și în exemplul 3, doar ca gelul de TiO_2 a fost imersat in solutia coloidala de Ag preparata ca si in exemplul 5 inainte de a fi uscat supracritic. Acest compozit a fost denumit C2-Ag.

Spectrele sunt similare cu cele din exemplele 1 si 5, iar cea mai mica concentratie detectabila pentru solutia de acrilamida a fost de 10^{-4} M , iar pentru cristal violet de 10^{-6} M . In cazul solutiei de rodamina 6G limita de detectie a fost de 10^{-10} M cand linia laser de 532 nm a fost folosita (Figura 7).

Constanta aparenta de viteza a reactiei de fotodegradare a fost de $14,1 \text{ min}^{-1}$, fiind de 5,64 ori mai mare decat cea a produsului comercial Degussa P25. Fotodegradarea in timp a acidului salicilic este prezentata in Figura 10.

Exemplul 8. Compozitul obținut în exemplul 7 a fost tratat termic la $450-550^\circ\text{C}$, de preferinta 500°C timp de 2 ore. Acest compozit a fost denumit C2-Agtt. Caracteristicile spectrale corespund celor observate in exemplele 1 si 5 (Figura 6 si 8). Dupa tratament termic, limitele de detectie obtinute au fost urmatoarele: 10^{-4} M (acrilamida), $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ (cristal violet).

Constanta aparenta de viteza a reactiei de fotodegradare a fost de $5,79 \text{ min}^{-1}$, fiind de 2,31 ori mai mare decat cea a produsului comercial Degussa P25. Fotodegradarea in timp a acidului salicilic este prezentata in Figura 10.



Revendicari

1. Utilizarea compozitelor pe baza de aerogel de dioxid de titan (TiO_2) si nanoparticule de metal nobil (Au, Ag), cu functionalitate dubla, dupa cum urmeaza:

(i) detectia unei game variate de molecule (tioacetamida, cristal violet, rodamina 6G, acrilamida, etc.), prin spectroscopia Raman amplificată de suprafață (SERS) si spectroscopia Raman rezonantă (SERRS),

(ii) fotodegradarea unor poluanti ai apei in compusi intermediari netoxici.

2. Procedeu pentru obținerea unor compozite pe baza de aerogel de dioxid de titan (TiO_2) si nanoparticule de metal nobil (Au, Ag), constand in urmatoarele etape:

(1) prepararea gelului de TiO_2 ,

(2) maturarea gelului de TiO_2 timp de 15 - 25 de zile, de preferinta 20-21 de zile;

(3) obtinerea aerogelului de TiO_2 prin uscare supracritica a gelului cu CO_2 lichid;

(4) imersarea aerogelului de TiO_2 în soluția coloidală de nanoparticule de metal nobil timp de 2-5 zile, de preferinta 3 zile;

(5) tratarea termica la temperatura de 450-550°C, de preferinta 500 °C.

3. Procedeu pentru obținerea unor compozite pe baza de aerogel de dioxid de titan (TiO_2) si nanoparticule de metal nobil (Au, Ag), constand in urmatoarele etape:

(1) prepararea gelului de TiO_2 ,

(2) maturarea gelului de TiO_2 timp de 15 - 25 de zile, de preferinta 20-21 de zile;

(3) imersarea gelului de TiO_2 în soluția coloidală de nanoparticule de metal nobil timp de 2-5 zile, de preferinta 3 zile;

(4) obtinerea aerogelului de TiO_2 prin uscare supracritica a gelului cu CO_2 lichid

(5) tratarea termica la temperatura de 450-550°C, de preferinta 500 °C.



Desene

Figura 1. Spectrele Raman si SERS ale moleculelor de cristal violet adsorbite pe compozitele C1-Au si C1-Autt. Concentratiile solutiilor in care au fost imersate compozitele sunt indicate in figura. Stelutele indica benzile datorate vibratiilor TiO_2 .

Figura 2. Spectrele Raman si SERS ale moleculelor de rodamina 6G adsorbite pe compozitele C1-Au si C1-Autt. Concentratiile solutiilor in care au fost imersate compozitele sunt indicate in figura. Stelutele indica benzile datorate vibratiilor TiO_2 .

Figura 3. Spectrele Raman si SERS ale moleculelor de tioacetamida adsorbite pe compozitele C1-Au si C1-Autt. Concentratiile solutiilor in care au fost imersate compozitele sunt indicate in figura. Stelutele indica benzile datorate vibratiilor TiO_2 .

Figura 4. Spectrele Raman si SERS ale moleculelor de tioacetamida adsorbite pe compozitele C2-Au. Concentratia solutiei in care au fost imersate compozitele este indicata in figura. Stelutele indica benzile datorate vibratiilor TiO_2 .

Figura 5. Spectrele Raman si SERS ale moleculelor de cristal violet adsorbite pe compozitele C2-Au. Concentratia solutiei in care au fost imersate compozitele este indicata in figura. Stelutele indica benzile datorate vibratiilor TiO_2 .

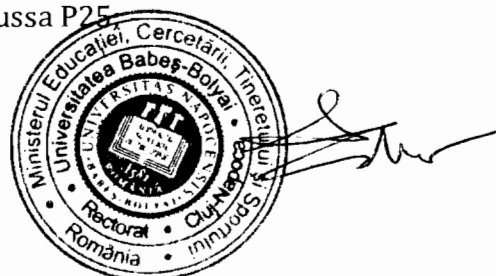
Figura 6. Spectrele Raman si SERS ale moleculelor de acrilamida adsorbite pe compozitele C1-Ag, C1-Agtt si C2-Agtt. Concentratiile solutiilor in care au fost imersate compozitele sunt indicate in figura. Stelutele indica benzile datorate vibratiilor TiO_2 .

Figura 7. Spectrele Raman si SERS ale moleculelor de rodamina 6G adsorbite pe compozitele C2-Ag. Concentratia solutiei in care au fost imersate compozitele este indicata in figura. Stelutele indica benzile datorate vibratiilor TiO_2 .

Figura 8. Spectrele Raman si SERS ale moleculelor de cristal violet adsorbite pe compozitele C1-Agtt si C2-Agtt. Concentratiile solutiilor in care au fost imersate compozitele sunt indicate in figura. Stelutele indica benzile datorate vibratiilor TiO_2 .

Figura 9. Fotodegradarea in timp a acidului salicilic in prezenta compozitelor C1-Au, C1-Autt, C2-Au, C2-Autt precum si a produsului comercial Degussa P25;

Figura 10. Fotodegradarea in timp a acidului salicilic in prezenta compozitelor C1-Ag, C1-Agtt, C2-Ag, C2-Agtt precum si a produsului comercial Degussa P25



2

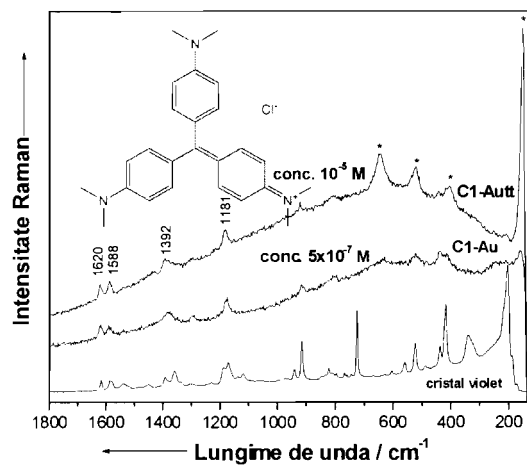


Figura 1.

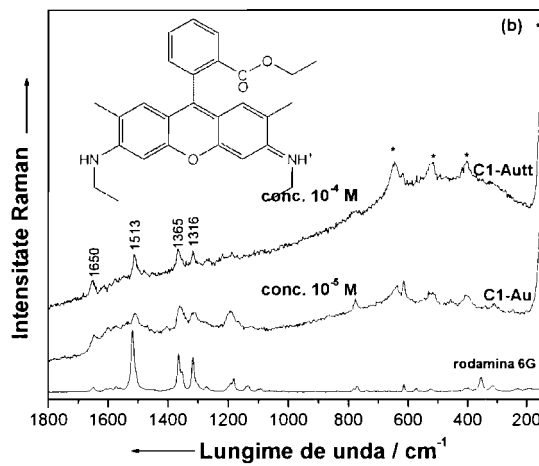


Figura 2.

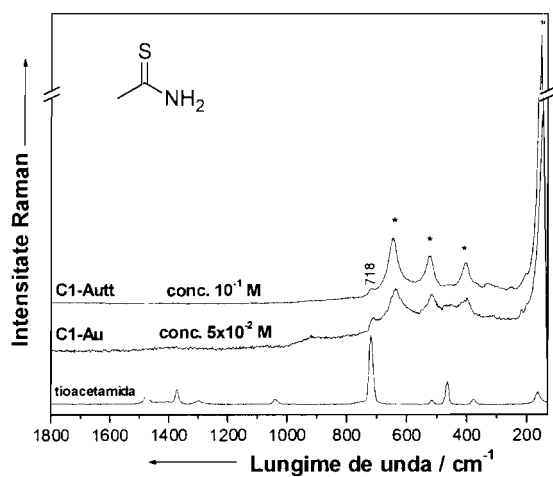


Figura 3.

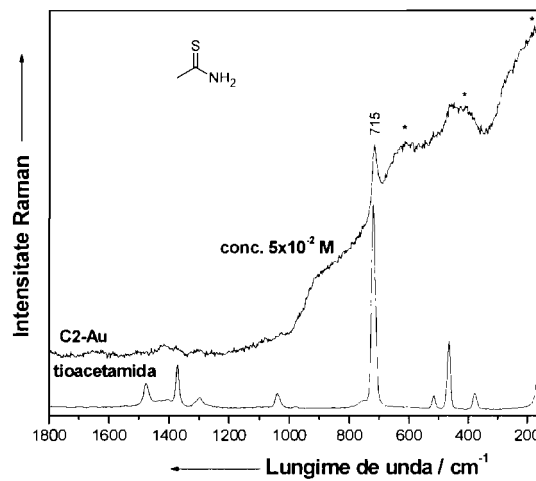
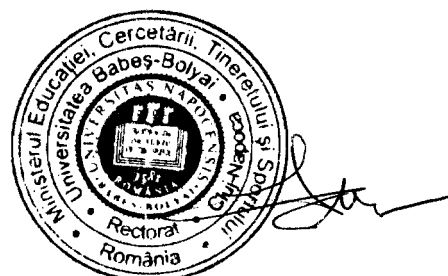


Figura 4.



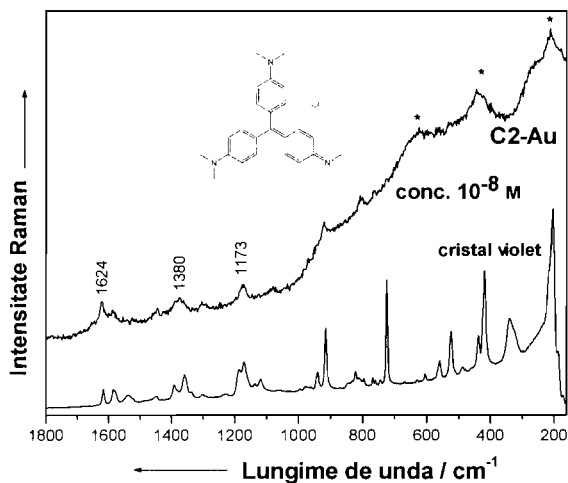


Figura 5.

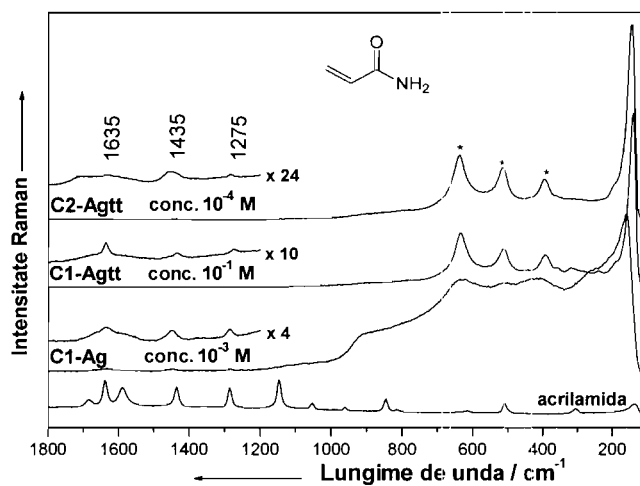


Figura 6.

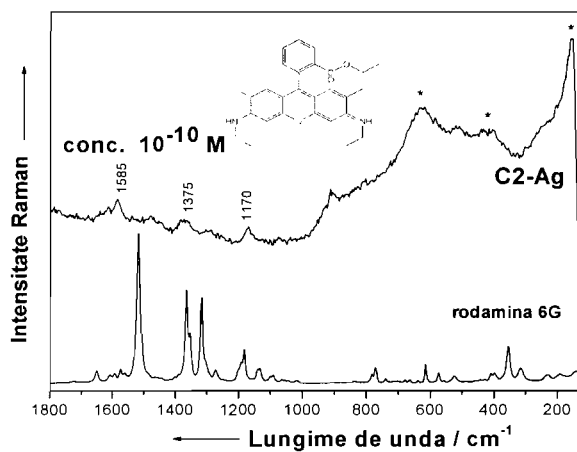


Figura 7.

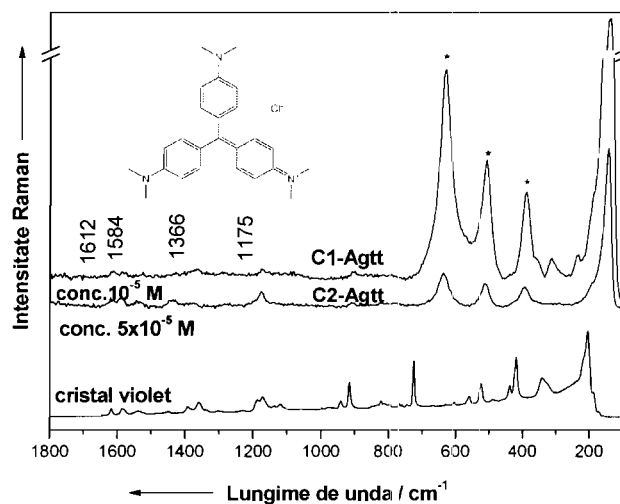
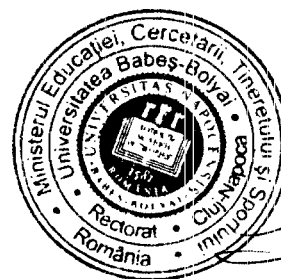


Figura 8.



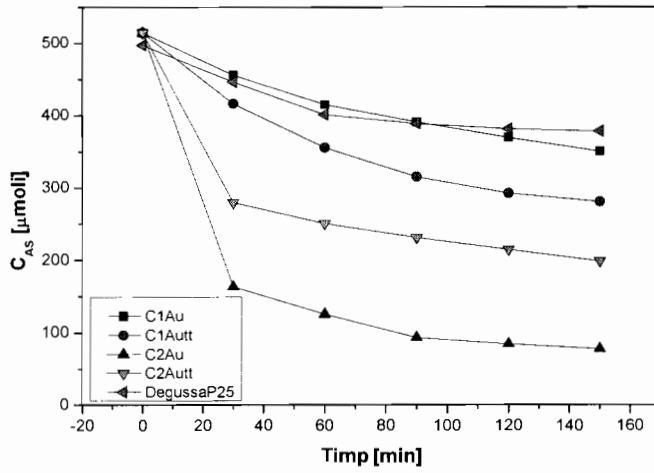


Figura 9.

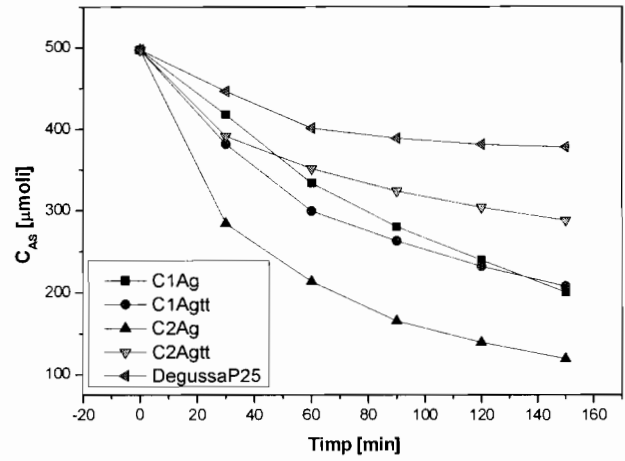


Figura 10.

