



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **31/05/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2017** BOPI nr. **8/2017**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2013 BOPI nr. **11/2013**

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 2004180787 (A); US 2010/0240144 (A1);
RO 122840 (B1)**

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



RO 129023 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor compozite pe bază de aerogel
de TiO_2 și nanoparticule de Au/Ag, care posedă dublă funcționalitate, și anume, detectează
3 rapid o gamă variată de molecule (tioacetamida, cristal violet, rodamina 6G, acrilamida etc.)
în concentrații mici de 10^{-2} până la 10^{-10} M, prin tehnicile spectroscopice SERS și SERRS,
5 și, de asemenea, decontaminează apa prin procesul de fotocataliză, sub incidența radiației
ultraviolete.

7 Este cunoscut faptul că aerogelurile de TiO_2 sunt utilizate în special pentru aplicațiile
lor în fotocataliză, conversia energiei solare, obținerea unor dispozitive electronice, cum ar
9 fi celulele fotovoltaice și filme subțiri, după cum a fost descris de **M. Ciszowska și M.
Tomkiewicz în „Curr. Top. Electrochem. 8 (2001) 1”**.

11 Pe de altă parte, este bine cunoscută afinitatea unor tipuri de molecule poluante
(care conțin atomi de N, S, O) de a se adsorbi pe suprafețele nanostructurate ale unor
13 metale nobile, cum sunt cele de Au și Ag, așa cum a fost descris de **Marek Gajdos et al
2004/Phys.: Condens. Matter 16 1141**. Evidențierea adsorbției acestor molecule din medii
15 apoase este posibilă utilizând spectroscopia SERS, tehnica ce combină spectroscopia laser
modernă cu proprietățile optice ale nanostructurilor metalice, prin care se obține amplificarea
17 semnalului Raman al moleculei atașate de suprafața nanostructurii de Au.

19 Prepararea compozitelor implică 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
21 obține un compozit ce are stabilitate crescută în comparație cu cea a nanoparticulelor
coloidale din mediul apos, în principal datorită ecranării nanoparticulelor de metal nobil de
23 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
25 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
27 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.
29 Farquharson, "Proc. SPIE 5271 (2004) 28"**, au folosit un film sol-gel cu argint coloidal,
pentru separarea și identificarea mai multor pesticide.

31 Din brevetul **US 2004180787 A1** este cunoscut un procedeu de obținere a
compozitelor de TiO_2 -Au folosite ca și catalizatori pentru oxidarea monoxidului de carbon
33 (CO) la temperatura camerei.

35 De asemenea, din brevetul **WO/2007/110614** este cunoscută obținerea unui
substrat SERRS pe bază de siliciu, care asigură o amplificare a semnalului Raman al
moleculelor aflate atât pe suprafața, cât și în interiorul rețelei poroase 3D, contribuind astfel
37 la o detecție îmbunătățită a analiților.

39 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor compozite
utilizate pentru detecția poluanților din medii apoase în concentrații foarte mici, și
descompunerea poluanților prin fotocataliză.

41 Procedeu de obținere a unor compozite pe bază de aerogel de TiO_2 și nanoparticule
de Au/Ag, conform invenției, se referă la sintetizarea compozitelor pe bază de aerogel de
43 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
45 poluanți chimici în compuși intermediari netoxici, uneori chiar până la CO_2 și H_2O .

RO 129023 B1

Procedeul se poate aplica la detecția din medii apoase a diverselor specii poluante, rezultate din industrie, agricultură, deșeuri etc., în concentrații mici de 10^{-2} până la 10^{-10} M, și descompunerea lor în compuși intermediari netoxici, uneori chiar până la CO_2 și H_2O . Particularitățile morfologice și structurale ale aerogelurilor, în general, și ale celor de TiO_2 , în particular (de exemplu, densitate scăzută, pori larg deschiși și o arie mare a suprafeței specifice), conferă acestor materiale poroase proprietăți deosebite. Această tehnică este recunoscută a fi una dintre cele mai sensibile metode spectroscopice utilizate la detecția unei game variate de molecule adsorbite pe suprafața unui metal nobil în cantități mici, așa cum am demonstrat și noi într-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).

Avantajele utilizării compozitelor obținute pentru detecția și reducerea unor poluanți, conform invenției, sunt următoarele:

- stabilitatea și durabilitatea în timp a sistemului, în comparație cu cea a nanoparticulelor coloidale de metal nobil, din mediu apos;
- evitarea contaminării soluției coloidale;
- utilizarea unor materiale netoxice și ieftine;
- măsurători reproductibile pe același suport;
- controlarea proprietăților morfo-structurale ale părții active a compozitului, prin varierea parametrilor de sinteză a aerogelurilor și a nanoparticulelor de metal nobil;
- porozitatea crescută, care permite difuzia analitului în matrice, astfel încât suprafața de contact dintre analit și suport este sensibil crescută;
- amplificarea semnalului Raman (factor tipic de amplificare $10^4 \dots 10^8$) a speciilor adsorbite pe suprafața compozitului, rezultând o detecție îmbunătățită a analitului aflat în cantități mici;
- timpul de detecție al poluanților prin SERS și SERRS extrem de redus (de ordinul minutelor).

Invenția combină proprietățile aerogelurilor de TiO_2 cu cele ale nanoparticulelor coloidale de metal nobil, rezultând compozite capabile să detecteze poluanți din medii apoase în concentrații foarte mici, de până la 10^{-10} M, și, de asemenea, să descompună poluanți ai apei cu ajutorul luminii.

În exemplele 1...8 sunt prezentați parametrii de sinteză ai unor compozite pe bază de aerogel de TiO_2 și nanoparticule coloidale de Au și Ag, precum și condițiile de testare a acestora la detecția unor analiți (tioacetamida, cristal violet, rodamina 6G, acrilamida) în concentrații mici de 10^{-2} până la 10^{-10} M, și fotodegradarea acidului salicilic, considerat ca poluant etalon. Pentru a testa capacitatea de detecție prin SERS și SERRS a compozitelor obținute, inițial s-au înregistrat spectrele Raman ale poluanților aflați în stare solidă. Ele au fost ulterior comparate cu spectrele SERS sau SERRS obținute pe compozite după imersare în soluțiile poluanților respectivi, iar diferențele observate au fost discutate.

Spectrele Raman ale poluanților au fost înregistrate cu un spectrometru Bruker Equinox 55, echipat cu un modul Raman FRA 106. Linia de excitație laser a fost de 1064 nm, iar rezoluția spectrală de 4 cm^{-1} .

Spectrele SERS au fost înregistrate cu un sistem Raman Witec confocal CRM 200, echipat cu un obiectiv de microscop de $100 \times 0,8$ și un grating de 300 linii/mm. În înregistrarea spectrului a fost folosită linia laser de 633 nm, cu o putere de 3 mW și o rezoluție spectrală de 7 cm^{-1} . Spectrele SERS au fost înregistrate în diferite puncte ale probei, pentru a se asigura reproductibilitatea măsurătorilor.

RO 129023 B1

1 Activitatea fotocatalitică a materialelor a fost evaluată prin monitorizarea în timp a
fotodegradării acidului salicilic în soluție apoasă, considerat moleculă test, folosind un
3 spectrofotometru UV-VIZ Jasco V-530. Compozitele poroase au fost imersate în soluția de
acid salicilic și iradiate cu radiație UV. Set-up-ul experimental a fost format dintr-o sursă UV
5 (lampa de Hg HBO OSRAM (500W)), o celulă fotochimică de polietilen cu geam de cuarț
având capacitatea de 8 ml, un termometru și un pH-metru. Cea mai intensă bandă de emisie
7 a lămpii de Hg este localizată la 365 nm (intensitate 100%). Celelalte benzi de emisie sunt
situate în jurul valorilor de 436 nm (intensitate ~70%), 312 nm (~50%), 405 nm (~45%),
9 546 nm (~40%), 577, 302 și 304 (~30%). Temperatura de lucru a fost de 20...22°C, iar pH-ul
soluției a fost 5,3. Înainte de iradiere, precum și înaintea măsurătorilor spectrofotometrice,
11 celula cu probă a fost ținută la întuneric timp de 15 min, cu scopul de a se obține echilibrul
între procesele de adsorbție și desorbție. Practic, a fost monitorizată, în aceleași condiții
13 experimentale, descreșterea concentrației de acid salicilic (banda de absorbție de la $\lambda = 297$ nm),
ca urmare a fotodegradării în prezența compozitelor obținute prin metode de
15 preparare diferite.

Cuantificarea datelor de fotocataliză s-a realizat luând în considerare faptul că reacția
17 de fotodegradare decurge după o cinetică de ordinul întâi, constanta aparentă de viteză a
reacției de fotodegradare (k_{ap}) putând fi exprimată ca panta dreptei obținută în urma filtrării
19 punctelor din reprezentarea $\ln(C_0/C)$ vs timp, unde C_0 reprezintă concentrația inițială a
soluției de acid salicilic. Rezultatele de fotodegradare obținute au fost comparate cu cele ale
21 produsului comercial Degussa P25 (ce are o constantă aparentă a vitezei de fotodegradare
de 2,5), pentru a evalua eficiența noilor compozite.

23 Se dau în continuare exemple de realizare a procedurii de obținere a unor
compozite pe bază de aerogel de TiO_2 și nanoparticule de Au/Ag, conform invenției, în
25 legătură și cu fig. 1...10.

Exemplul 1

27 Suspensia coloidală de Au a fost preparată folosind următoarea rețetă: 100 ml soluție
apoasă de concentrație 10^{-2} ... 10^{-4} M, de preferință 10^{-3} M de acid cloroauric ($HAuCl_4$), se
29 încălzește până la fierbere sub agitare continuă. Se adaugă 10 ml soluție apoasă de
concentrație 35...40 mM, de preferință 37...38 mM citrat de sodiu [$Na_3C_3H_5O(COO)_3$], și se
31 continuă fierberea timp de 15...20 min sub agitare continuă. Apoi se oprește încălzirea și se
continuă agitarea încă 15...20 min. După ce coloidul s-a răcit, se ajustează volumul cu apă
33 ultrapură până la 100 ml. Nanoparticulele de aur astfel preparate au o dimensiune medie de
 18 ± 2 nm.

35 Gelul de TiO_2 a fost obținut prin metoda sol-gel folosind isopropoxid de titan (IPT),
acid azotic (HNO_3), etanol (C_2H_5OH) și apă (H_2O) în raport molecular 1/0,08/21/3,675. Gelul
37 a fost lăsat la maturat timp de 15...25 de zile, de preferință 20...21 de zile. Gelul a fost uscat
supracritic ($T = 40^\circ C$ și $p = 1400$ psi) folosind echipamentul SAMRI-PVT 3D (Tousimis) și
39 CO_2 lichid.

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

45 Rezultatele testării potențialului de detecție și de fotodegradare a compozitului au
indicat faptul că acesta este capabil să detecteze moleculele investigate, și să
fotodescompună poluanții chimici din apă. Fig. 1, 2 și 3 ilustrează câteva exemple ale unor
47 spectre SERS înregistrate pentru compozitul C1-Au imersat în diferite soluții. Excluzând
caracteristicile spectrale bine cunoscute ale TiO_2 (notate cu steluță în spectru), au fost

RO 129023 B1

observate și alte caracteristici specifice. Comparând spectrele obținute cu cele Raman ale contaminanților, se observă că aceste benzi se datorează vibrațiilor poluanților. Comparația a fost făcută pentru a detecta doi coloranți (cristal violet și rodamina 6G), precum și o specie moleculară ce conține o grupare tiol (tioacetamida). Astfel, în spectrele compozitului imersat în soluții de cristal violet, benzile în jurul valorilor 1620 și 1585 cm^{-1} se datorează vibrațiilor legăturilor CC ale inelelor fenil, în timp ce benzile din jurul valorilor 1390 și 1180 cm^{-1} sunt atribuite vibrațiilor de întindere a legăturii CN, respectiv, de îndoire a legăturilor CH, după cum a fost raportat de **A. Kudelski, Chem. Phys. Lett. 414 (2005) 271**. Benzile prezente în spectrele compozitului menținut în soluție de rodamina 6G, în jurul valorilor de 1650, 1550 și 1515 cm^{-1} , sunt date de vibrația de întindere a CC din inelele de fenil, în timp ce cele din jurul valorilor de 1350 și 1315 cm^{-1} sunt datorate vibrațiilor de întindere a legăturilor CC și CN. În spectrul compozitului imersat în soluție de tioacetamidă, s-a observat doar o bandă la 720 cm^{-1} , datorată vibrației de întindere a legăturii CS. Molecula de colorant cristal violet a fost aleasă în așa fel încât pentru linia laser de excitare la 633 nm să fie excitată rezonanța și să obținem un semnal SERRS. Astfel, pentru compozitul C1-Au, concentrația detectabilă cea mai mică a fost de 5×10^{-2} M (tioacetamida), 5×10^{-7} M (cristal violet) și 10^{-5} M (rodamina 6G). Spectrele SERS ale tuturor speciilor poluante au fost înregistrate din puncte diferite ale probei, și nu doar de la suprafața probei, ci și din interiorul probei, la o adâncime de până la 100 μm .

În urma efectuării testului de fotocataliză, constanta aparentă de viteză a reacției de fotodegradare a fost de 3,59 min^{-1} , fiind de 1,43 ori mare decât cea a produsului comercial Degussa P25. Fotodegradarea în timp a acidului salicilic este prezentată în fig. 8.

Exemplul 2

Compozitul obținut în exemplul 1 a fost tratat termic la 450...550°C, de preferință 500°C, timp de 2 h. Acest compozit a fost denumit C1-Autt. După tratamentul termic, caracteristicile spectrale sunt în concordanță cu cele observate la exemplul 1 (fig. 1, 2 și 3), limitele de detecție obținute fiind următoarele: 10^{-1} M (tioacetamida), 10^{-5} M (cristal violet) și 10^{-4} M (rodamina 6G).

Constanta aparentă de viteză a reacției de fotodegradare a fost de 6,17 min^{-1} , fiind de 2,46 ori mai mare decât cea a produsului comercial Degussa P25. Fotodegradarea în timp a acidului salicilic este prezentată în fig. 9.

Exemplul 3

Se procedează ca și în exemplul 1, cu diferența că în acest caz se imersează gelul de TiO_2 în soluție coloidală de Au, și apoi se usucă supracritic. Acest compozit a fost denumit C2-Au. Caracteristicile spectrale sunt în concordanță cu cele discutate în exemplul 1 (fig. 4). Limita de detecție pentru tioacetamidă este de 10^{-3} M, iar pentru rodamina 6G de 5×10^{-6} M. Pentru cristal violet, semnalul SERRS a fost înregistrat la concentrații de 10^{-8} M, când linia laser de 633 nm a fost folosită pentru excitare (fig. 5).

Constanta aparentă de viteză a reacției de fotodegradare a fost de 23,55 min^{-1} , fiind de 9,42 ori mai mare decât cea a produsului comercial Degussa P25. Fotodegradarea în timp a acidului salicilic este prezentată în fig. 9.

Exemplul 4

Compozitul obținut în exemplul 3 a fost tratat termic la 450...550°C, de preferință 500°C, timp de 2 h. Acest compozit a fost denumit C2-Autt. După tratamentul termic, caracteristicile spectrale sunt în concordanță cu cele din exemplul 1, limitele de detecție fiind următoarele: 5×10^{-2} M (tioacetamida), 10^{-4} M (rodamina 6G), 10^{-5} M (cristal violet).

Constanta aparentă de viteză a reacției de fotodegradare a fost de 12,02 min^{-1} , fiind de 4,8 ori mai mare decât cea a produsului comercial Degussa P25. Fotodegradarea în timp a acidului salicilic este prezentată în fig. 9.

1 Exemplul 5

3 Se procedează ca și în exemplul 1, cu deosebirea că aerogelul de TiO_2 a fost
introdus în suspensie coloidală de Ag care a fost preparată după următoarea rețetă: 100 ml
5 soluție apoasă de concentrație 10^{-2} ... 10^{-3} M, de preferință, 5×10^{-3} M de azotat de argint
(AgNO_3) se încălzește până la fierbere sub agitare continuă. Se adaugă 90 ml soluție apoasă
7 de concentrație 10^{-3} - 3×10^{-3} M, de preferință 2×10^{-3} M de borohidru de sodiu (NaBH_4),
prin picurare. Fierberea și agitarea au continuat timp de 50...65 min. Acest compozit a fost
denumit C1-Ag.

9 Compozitul a fost imersat în soluții de acrilamidă și cristal violet. Pentru compozitul
menținut în soluție de acrilamidă, benzile situate în jurul valorilor 1635 și 1435 cm^{-1} sunt date
11 de vibrațiile de întindere ale legăturilor CC și CN, iar cele în jurul valorii de 1275 cm^{-1} sunt
atribuite vibrațiilor de deformare a grupării CH_2 (fig. 6), fapt descris de **A. S. R. Duarte, A.**
13 **M. Amorim da Costa, A. M. Amado, J. Mol. Struct: TheoChem 723 (1-3)(2005)63-68).**
Limitele de detecție obținute au fost de: 10^{-3} M (acrilamidă), 10^{-6} M (cristal violet).

15 Constanta aparentă de viteză a reacției de fotodegradare a fost de $6,66 \text{ min}^{-1}$, fiind
de 2,66 ori mai mare decât cea a produsului comercial Degussa P25. Fotodegradarea în
17 timp a acidului salicilic este prezentată în fig. 10.

Exemplul 6

19 Compozitul obținut în exemplul 5 a fost tratat termic la 450...550°C, de preferință
500°C, timp de 2 h. Acest compozit a fost denumit C1-Agtt. Caracteristicile spectrale sunt în
21 concordanță cu cele discutate în exemplele 1 și 5 (fig. 6 și 8). După tratament termic, limitele
de detecție obținute au fost următoarele: 10^{-1} M (acrilamida), 10^{-5} M (cristal violet).

23 Constanta aparentă de viteză a reacției de fotodegradare a fost de $8,47 \text{ min}^{-1}$, fiind
de 3,38 ori mai mare decât cea a produsului comercial Degussa P25. Fotodegradarea în
25 timp a acidului salicilic este prezentată în fig. 10.

Exemplul 7

27 S-a procedat ca și în exemplul 3, doar că gelul de TiO_2 a fost imersat în soluția
coloidală de Ag preparată ca și în exemplul 5, înainte de a fi uscat supracritic. Acest
29 compozit a fost denumit C2-Ag.

31 Spectrele sunt similare cu cele din exemplele 1 și 5, iar concentrația detectabilă cea
mai mică pentru soluția de acrilamidă a fost de 10^{-4} M, iar pentru cristal violet de 10^{-6} M. În
cazul soluției de rodamina 6G, limita de detecție a fost de 10^{-10} M, când a fost folosită linia
33 laser de 532 nm (fig. 7).

35 Constanta aparentă de viteză a reacției de fotodegradare a fost de $14,1 \text{ min}^{-1}$, fiind
de 5,64 ori mai mare decât cea a produsului comercial Degussa P25. Fotodegradarea în
timp a acidului salicilic este prezentată în fig. 10.

37 Exemplul 8

39 Compozitul obținut în exemplul 7 a fost tratat termic la 450...550°C, de preferință
500°C, timp de 2 h. Acest compozit a fost denumit C2-Agtt. Caracteristicile spectrale
corespund celor observate în exemplele 1 și 5 (fig. 6 și 8). După tratament termic, limitele
41 de detecție obținute au fost următoarele: 10^{-4} M (acrilamida), 5×10^{-5} M (cristal violet).

43 Constanta aparentă de viteză a reacției de fotodegradare a fost de $5,79 \text{ min}^{-1}$, fiind
de 2,31 ori mai mare decât cea a produsului comercial Degussa P25. Fotodegradarea în
timp a acidului salicilic este prezentată în fig. 10.

45 Fig. 1...10 reprezintă după cum urmează:

47 - fig. 1, spectrele Raman și SERS ale moleculelor de cristal violet adsorbite pe
compozitele C1-Au și C1-Autt. Concentrațiile soluțiilor în care au fost imersate compozitele
sunt indicate în figură. Steluțele indică benzile datorate vibrațiilor TiO_2 ;

RO 129023 B1

- fig. 2, spectrele Raman și SERS ale moleculelor de rodamina 6G adsorbite pe compozitele C1-Au și C1-Autt. Concentrațiile soluțiilor în care au fost imersate compozitele sunt indicate în figură. Steluțele indică benzile datorate vibrațiilor TiO_2 ;	1
- fig. 3, spectrele Raman și SERS ale moleculelor de tioacetamidă adsorbite pe compozitele C1-Au și C1-Autt. Concentrațiile soluțiilor în care au fost imersate compozitele sunt indicate în figură. Steluțele indică benzile datorate vibrațiilor TiO_2 ;	3
- fig. 4, spectrele Raman și SERS ale moleculelor de tioacetamidă adsorbite pe compozitele C2-Au. Concentrația soluției în care au fost imersate compozitele este indicată în figură. Steluțele indică benzile datorate vibrațiilor TiO_2 ;	5
- fig. 5, spectrele Raman și SERS ale moleculelor de cristal violet adsorbite pe compozitele C2-Au. Concentrația soluției în care au fost imersate compozitele este indicată în figură. Steluțele indică benzile datorate vibrațiilor TiO_2 ;	7
- fig. 6, spectrele Raman și SERS ale moleculelor de acrilamidă adsorbite pe compozitele C1-Ag, C1-Agtt și C2-Agtt. Concentrațiile soluțiilor în care au fost imersate compozitele sunt indicate în figură. Steluțele indică benzile datorate vibrațiilor TiO_2 ;	9
- fig. 7, spectrele Raman și SERS ale moleculelor de rodamina 6G adsorbite pe compozitele C2-Ag. Concentrația soluției în care au fost imersate compozitele este indicată în figură. Steluțele indică benzile datorate vibrațiilor TiO_2 ;	11
- fig. 8, spectrele Raman și SERS ale moleculelor de cristal violet adsorbite pe compozitele C1-Agtt și C2-Agtt. Concentrațiile soluțiilor în care au fost imersate compozitele sunt indicate în figură. Steluțele indică benzile datorate vibrațiilor TiO_2 ;	13
- fig. 9, fotodegradarea în timp a acidului salicilic în prezența compozitelor C1-Au, C1-Autt, C2-Au, C2-Autt, precum și a produsului comercial Degussa P25;	15
- fig. 10, fotodegradarea în timp a acidului salicilic în prezența compozitelor C1-Ag, C1-Agtt, C2-Ag, C2-Agtt, precum și a produsului comercial Degussa P25.	17
	19
	21
	23
	25

RO 129023 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a unor compozite pe bază de aerogel de dioxid de titan și nanoparticule de metal nobile Au/Ag, **caracterizat prin aceea că** se prepară gelul de TiO₂ din izopropoxid de titan, acid azotic, etanol, gelul rezultat fiind apoi maturat 15...25 zile, de preferință 20...21 zile, uscat supracritic cu CO₂ lichid, rezultând un aerogel de TiO₂ care se imersează în soluție coloidală de nanoparticule de metal nobile Au/Ag, un timp de 2...5 zile, de preferință 3 zile, urmat de un tratament termic la temperatura de 450...550°C, de preferință 500°C, iar în cazul imersării gelului de TiO₂ în soluție coloidală de nanoparticule de metal nobile Au/Ag, timp de 2...5 zile, de preferință 3 zile, și apoi uscat supracritic cu CO₂ lichid, se obține aerogelul de TiO₂ care va fi tratat termic la temperatura de 450...550°C, de preferință 500°C.

5

7

9

11

(51) Int.Cl.

B01J 21/06 (2006.01).

B01J 23/52 (2006.01).

C01G 23/04 (2006.01)

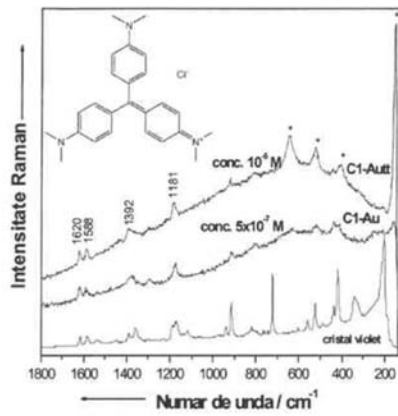


Fig. 1

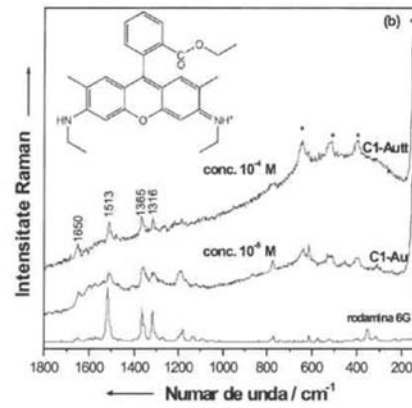


Fig. 2

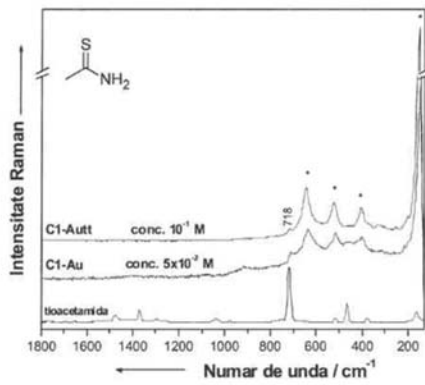


Fig. 3

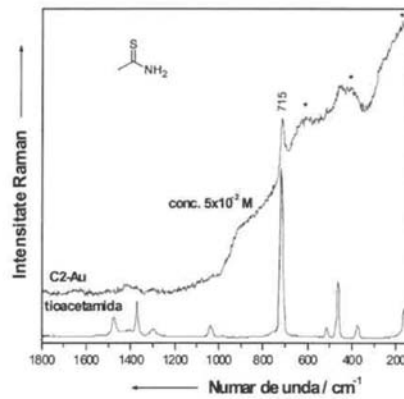


Fig. 4

(51) Int.Cl.
 B01J 21/06 (2006.01);
 B01J 23/52 (2006.01);
 C01G 23/04 (2006.01)

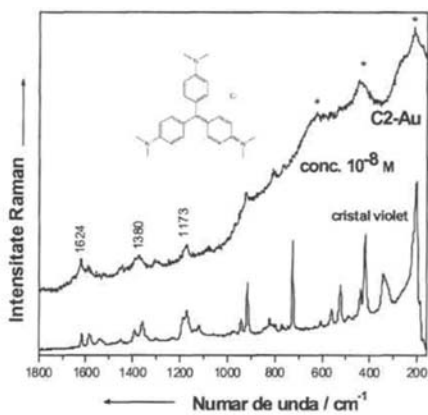


Fig. 5

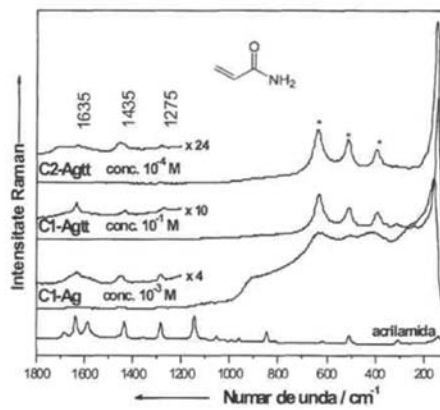


Fig. 6

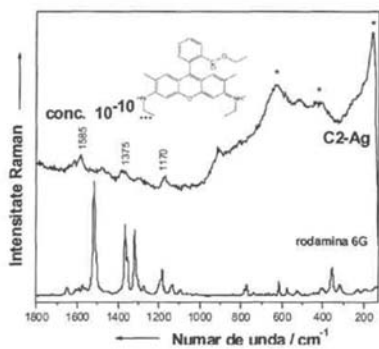


Fig. 7

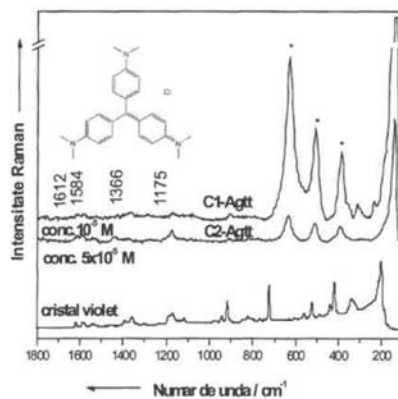


Fig. 8

(51) Int.Cl.

B01J 21/06 (2006.01).

B01J 23/52 (2006.01).

C01G 23/04 (2006.01)

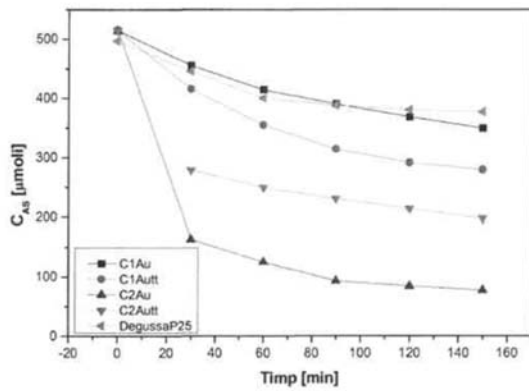


Fig. 9

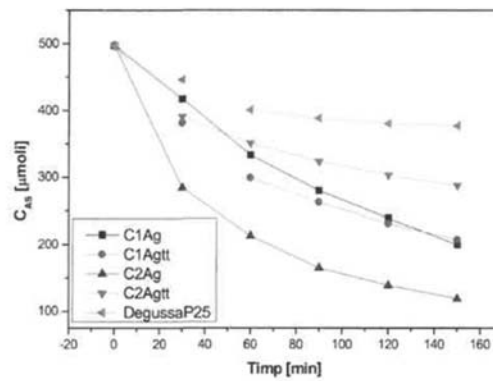


Fig. 10

