



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00826

(22) Data de depozit: 16/10/2017

(41) Data publicării cererii:
30/04/2019 BOPI nr. 4/2019

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

(72) Inventatori:
• COTEȚ LIVIU COSMIN, BD. REPUBLICII
NR. 11/25, BAI A MARE, MM, RO;

• BAI A GHEORGHE LUCIAN,
STR. LIVIU REBREANU NR. 17A, AP. 10,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• FORȚ CARMEN IOANA,
BD. CONSTANTIN BRÂNCUȘI NR. 82A,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• POP LUCIAN- CRISTIAN,
BD.PANDURILOR NR.38, AP.15,
TÂRGU MUREȘ, MS, RO;
• RUSU MIHAI, STR.DR.IOAN RATIU
NR.45B, TURDA, CJ, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A MATERIALELOR COMPOZITE
DE TIPUL CĂRBUNE
NANOPOROS/GRAFEN/NANOPARTICULE DE BISMUT
ȘI FIER/OXID DE TITAN CU PROPRIETĂȚI ANALITICE
ȘI DE FOTODEGRADARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale nanocompozite cvadricomponente, utilizate în fabricarea de dispozitive multifuncționale. Procedeu conform invenției constă în prepararea prin procesul sol-gel a unui gel umed organic impregnat cu Bi^{3+} și Fe^{2+} , prin utilizarea ca precursori ai părții de carbon a rezorcinei, formaldehidei și glicerol formalului, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ca precursor de Bi, $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ ca precursor de Fe, NH_4OH ca reglator de pH și acid acetic ca solvent, care, după transformarea lor în aerogel sau xerogel prin uscare în condiții supraceutice

de CO_2 lichid sau condiții ambientale, sunt supuse unei prime etape de piroliză la temperatura de 300...1050°C și atmosferă inertă, urmată de modificare cu TiCl_4 ca precursor al TiO_2 , în prezență de HCl/acid acetic, o uscare, și o a doua etapă de piroliză la temperatura de 300...800°C, în atmosferă inertă, rezultând compozite de aerogel/xerogel de carbon/grafenă/nanoparticule de Bi-Fe/ TiO_2 cu proprietăți analitice și magnetice.

Revendicări: 1
Figuri: 2



Invenția se referă la un procedeu destinat obținerii unor materiale nanocompozite cvadricomponent formate din materiale monolitice nanoporoase de carbon, de tip aerogel sau xerogel care au în structura lor formațiuni grafenice, sunt impregnate cu nanoparticule de Bi și Fe, și sunt modificate cu structuri micrometrice de TiO_2 , fiind destinate utilizării lor atât ca material de senzor electrochimic pentru detecția de metale grele (ex. Pb, Cd) și de compuși farmaceutici (ex. H_2O_2), cât și ca fotocatalizator pentru fotodegradarea de compuși organici (ex. metil orange) și ca materiale cu proprietăți magnetice.

Invenția are aplicabilitate în construcția de dispozitive multifuncționale care să realizeze atât monitorizarea unor poluanți de natură anorganică (ex. ioni ai metalelor grele) și farmaceutică (medicamente, produși bioactivi), cât și îndepărtarea / degradarea de poluanți organici prin adsorbție (chimică, electrostatică sau magnetică) și respectiv prin fotocataliză.

Materialele compozite obținute vin să satisfacă necesitatea de a fi adecvate pentru realizarea de dispozitive miniaturizate, ușor de utilizat, realizate cu costuri mici, prin implicarea de componente netoxice, cu sensibilitate mare pentru detecția unui număr mare de clase de analiți și care să îndeplinească și funcția de fotocatalizator pentru degradarea de poluanți organici etc. Astfel, prin prezența bismutului în materialele propuse se dorește înlocuirea mercurului din aplicațiile analitice, iar prin înglobarea de nanoparticule de Fe și a structurilor de TiO_2 se are în vedere mărirea plajei de aplicabilitate.

În același scop, mai este cunoscută obținerea de materiale compozite de carbon nanoporos de tipul xerogelului sau aerogelului impregnat cu nanoparticule de bismut, obținute *in situ* în decursul procesului de fabricație, care prezintă activitate analitică pentru detecția electrochimică a ionilor de metale grele din soluții apoase (ex. Pb^{2+} , Cd^{2+} etc.), fiind o alternativă netoxică pentru înlocuirea mercurului din astfel de aplicații (**P201231869 / 30.06.2014, Spania**). Folosirea bismutului ca o alternativă la mercur, datorită comportamentului electrochimic asemănător al celor două elemente, este o temă de interes pentru lumea științifică (**I. Švancara, et. all., „A Decade with Bismuth-Based Electrodes in Electroanalysis” Electroanalysis 22 (2010) pag. 1405**). Rezultate foarte bune în aplicații analitice au fost obținute prin folosirea bismutului sub formă de nanoparticule formate pe suprafața conductoare a unui material de carbon nanoporos de tipul xerogelurilor sau aerogelurilor prin utilizarea unei sări precursoră de Bi^{3+} , proces de sinteză care face subiectul patentului spaniol **P201231869 / 30.06.2014**. Tot în



acest patent se menționează obținerea în matricea de carbon impregnată cu bismut, a unui al doilea tip de nanoparticule, de stibiu sau cupru, de asemenea cu rol analitic, și a combinației matricii de carbon cu una de silica (SiO_2) cu scopul de a crește aderența materialului compozit obținut la suporturi de siliciu cu aplicabilitate în obținerea de dispozitive analitice miniaturizate. Sinteza acestor materiale de carbon are la bază un proces sol-gel bazat pe o reacție de policondensare între anumiți compuși organici (e.g. rezorcina și formaldehida, Patent US 4873218 A) urmată de o uscare (în condiții ambientale pentru a obține xerogel sau în condiții supracritice de CO_2 lichid pentru a obține aerogel) și de o piroliză în atmosferă inertă (Ar sau N_2) la temperaturi ridicate ($>500^\circ\text{C}$).

În alte studii sunt prezentate sinteza și caracterizarea de materiale de carbon de tipul aerogelurilor sau xerogelurilor în structura cărora s-au obținut *in situ* nanoparticule de fier (de exemplu, L.C. Cotet et al., „**Synthesis and structural characteristics of carbon aerogels with a high content of Fe, Co, Ni, Cu and Pd**”, *J Non-Crist Solids* 352 (2006) pag. 2772) și care au fost folosite în aplicații analitice (de exemplu, C.I. Forț, et al., „**Iron doped carbon aerogel- New electrode material for electrocatalytic reduction of H_2O_2** ”, *Mater. Chem. Phys.* 138 (2013) 893). Pe lângă proprietățile electroanalitice, fierul are și un efect catalitic pentru sinteza *in situ* de structuri grafenice (M. Baia, et al., „**Multiwalled carbon nanotubes in carbon aerogel highly doped with Fe**”, *J. Optoelect. Adv. Mater.-Symposia*, 2 (2010) pag. 9) a căror prezență a îmbunătățit proprietățile electrice, și conferă materialului obținut proprietăți magnetice.

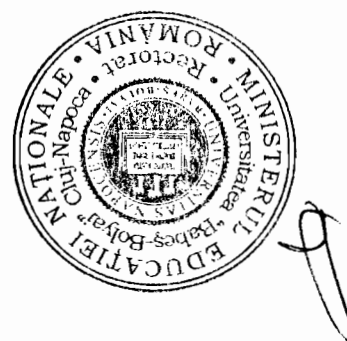
Proprietățile fotocatalitice ale TiO_2 în fotodegradarea de compuși organici sunt intens investigate pentru a fi utilizate în procese de depoluare. Sinteza TiO_2 prin hidroliza controlată a TiCl_4 oferă o modalitate promițătoare de a genera nanoparticule de TiO_2 fără depozite nedorite de carbon (cum se întâmplă în cazul în care se folosesc precursori organici de TiO_2). Această sinteză generează nanoparticulele TiO_2 în principal cu structura de anatază, cea mai activă din punct de vedere fotocatalitic. Depunerea TiO_2 pe cărbune activ poate crește eficiența materialului fotocatalitic deoarece contribuie la îmbogățirea substratului organic din jurul catalizatorului și promovează procesul de transfer de sarcină între poluant și fotocatalizator (B. Gao, et al., „**Adsorption-photocatalytic degradation of Acid Red 88 by supported TiO_2 : Effect of activated carbon support and aqueous anions**”, *Chem. Eng. J.* 171, (2011) pag. 1098; D.



Bamba, et al., „Synthesis and characterization of TiO₂/C nanomaterials: Applications in water treatment”, *Phys. Status Solidi B*, 252 (11) (2015) pag. 2503).

Problemele temei și rezolvarea propusă de actualul patent pornesc de la cerințele actuale legate de realizarea de dispozitive analitice de înaltă performanță, ieftine, ușor de obținut și manipulat, miniaturizate, cu componente netoxice și care să fie utilizabile pentru detecția cu același senzor a mai multor clase de analiți (ex. analiți anorganici, ex. Pb²⁺, Cd²⁺ și analiți farmaceutici, ex. H₂O₂, și analiți organici, ex. metil orange). În acest context, pentru partea activă analitică a acestor dispozitive sunt necesare *noi materiale compozite* care să înglobeze în structura lor componente care să prezinte activități de detecție pentru mai multe clase de analiți. De asemenea, este de dorit ca pe lângă activitatea de detecție, aceste materiale să îndeplinească și alte funcții cum ar fi autocurățarea senzorului (prin fotocataliză) și/sau să prezinte proprietăți magnetice. Utilizarea de precursori ai componentelor compozitului care vor fi implicați în procese chimice și fizice care să-i transforme în materialele dorite, s-a dovedit a fi o cale mai eficientă și mai fezabilă. Un astfel de exemplu este prezentat în patentul **P201231869 / 30.06.2014** în care este expusă sinteza de compozite de tipul carbon poros-nanoparticule de bismut care implică un proces sol-gel bazat pe o reacție de policondensare și o sare precursoră de Bi³⁺. Lucrurile se complică însă dacă se dorește înglobarea suplimentară a altor componente care să aibă individual o funcție bine definită și nealterată de procesul de sinteză și de prezența celorlalte componente.

Problema principală a temei constă în faptul că, simpla amestecare mecanică directă a componentelor nu este o soluție fezabilă pentru obținerea prin producție de masă a compozitelor care să prezinte activitate analitică. Pe lângă aceasta, dacă în procesul de sinteză se folosesc precursori ai componentelor compozitului, aceștia trebuie să interacționeze (fizic sau chimic) în așa fel încât să ducă la obținerea unui material final care să prezinte proprietăți morfo-structurale și analitice dorite. Pentru a obține proprietățile dorite, sunt necesare proporții și rapoarte adecvate ale acestor precursori. Pe lângă acestea, în fluxul de producție se urmărește înglobarea precursorilor de centre active analitice sub formă de săruri metalice termo-generatoare de nanoparticule uniform distribuite pe un suport de suprafață specifică mare. **Dificultatea majoră constă în** găsirea tipului de precursori, a proporțiilor adecvate a acestora și a etapelor procesului



de sinteză în care aceștia vor fi introduși pentru obținerea de compozite multicomponent, stabile mecanic și care să fie multifuncționale.

În scopul rezolvarii acestor probleme, soluția propusă în cererea de patent de față constă în sinteza unui material nanocompozit cvadricomponent (C, Bi, Fe și TiO_2) care satisface cerința de multifuncționalitate atât pentru detecția de metale grele și farmaceutici, cât și de fotodegradare de componenți organici. Astfel, prin folosirea de precursori chimici adecvați și a unui flux de producție optim (vezi Exemplul 1) s-au obținut materiale active analitic (datorate nanoparticulelor de bismut și fier) și cu proprietăți de fotodegradare (datorate TiO_2). Cvadricompozitul obținut prezintă activitate analitică (vezi Exemplele 2 și 3) și de fotodegradare (vezi Exemplul 4) chiar și în cazul utilizării unei cantități mici din acesta. Se demonstrează astfel fezabilitatea pentru construcția de dispozitive miniaturizate multifuncționale (detecție de analiți și fotodegradarea de compuși). Pe lângă acestea, este bine de menționat faptul că datorită proprietăților lor magnetice (ca urmare a prezenței componentelor fieroase, vezi Exemplul 5) și a suprafeței specifice mari (ca urmare a prezenței componentei de carbon poros, vezi Exemplul 5), aceste materiale pot fi utilizate la îndepărtarea de compuși din ape prin interacțiune chimică, electrostatică sau/și magnetică.

Procedeul de realizare a materialului compozit (vezi Figura 1) conform invenției are la bază un proces sol-gel în care sunt implicați rezorcina, formaldehida și glicerolul formal, ca precursori ai părții de carbon, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ca precursor de Bi, $\text{Fe}(\text{OAc})_2$, ca precursor de Fe, NH_4OH , ca reglator de pH și acidul acetic, ca solvent. În urma acestui proces sol-gel rezultă un gel umed organic impregnat cu Bi^{3+} și Fe^{2+} . Acesta este uscat fie în condiții supracritice de CO_2 lichid, caz în care rezultă un aerogel organic impregnat cu Bi^{3+} și Fe^{2+} , fie în condiții ambientale, când rezultă xerogel organic impregnat cu Bi^{3+} și Fe^{2+} . Aceste materiale sunt mai departe supuse unui prim proces de piroliză realizat la o temperatură între 300 și 1050°C, de preferință între 500 și 900°C, și atmosferă inertă (Ar sau N_2) care, după măcinare-sitare, va fi urmat de un proces de modificare cu TiCl_4 , ca precursor al TiO_2 , în prezența HCl/acid acetic. După uscare, compozitele rezultate sunt pirolizate din nou la o temperatură între 300 și 800°C, de preferință între 300 și 600°C, în atmosferă inertă de Ar sau N_2 . Rezultă compozite de aerogel sau xerogel de carbon/grafen/nanoparticule de Bi-Fe/ TiO_2 .



În Exemplul 1 sunt prezentați parametrii și etapele de sinteză ale unor compozite carbon poros/grafen/nanoparticule de Bi și Fe/TiO₂; în Exemplele 2 și 3 sunt prezentate activitățile lor analitice pentru detecția de metale grele și compuși farmaceutici de tipul H₂O₂; în Exemplul 4 este prezentată activitatea lor de fotodegradare; în Exemplul 5 sunt prezentate proprietățile lor morfologice, structurale și magnetice ale compozitelor de aerogel sau xerogel de carbon/grafen/nanoparticule de Bi-Fe/TiO₂.

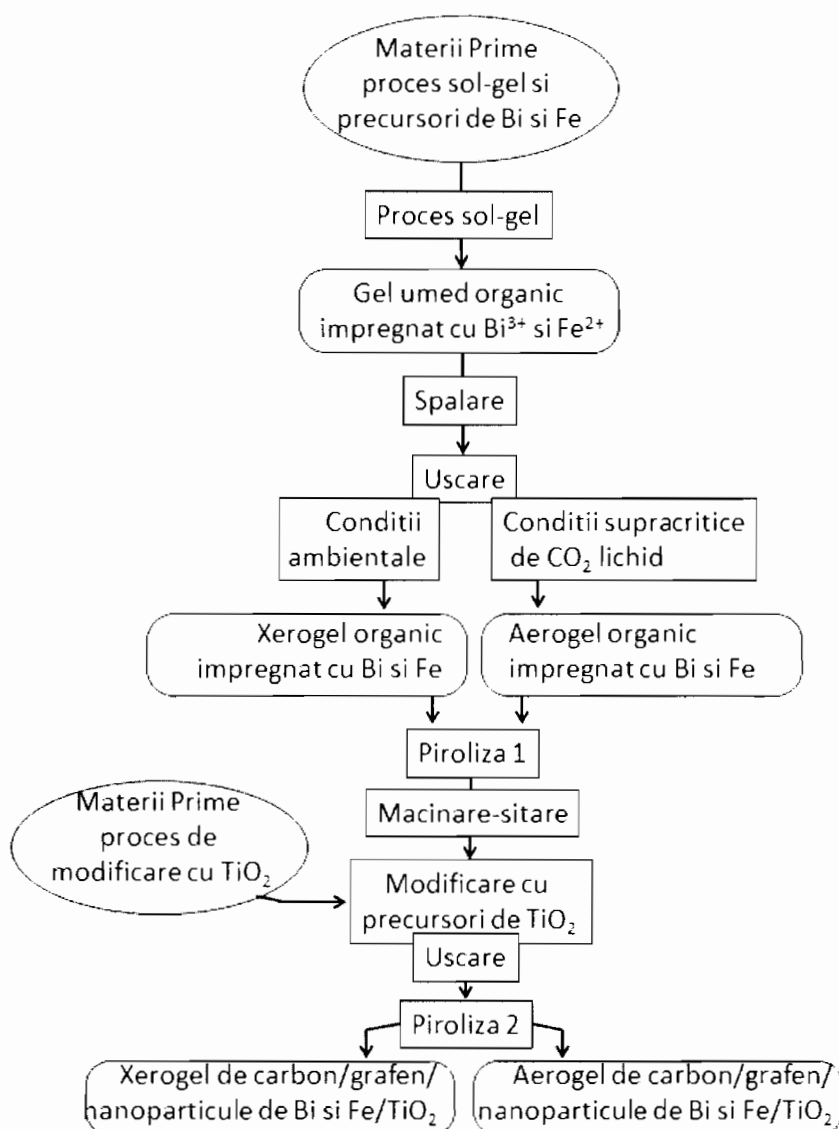


Figura 1. Schema fluxul tehnologic al procesului de obținere pentru compozite de tipul aerogeluri sau xerogeluri de carbon/grafene/nanoparticule de bismut și fier/dioxid de titan.



[Handwritten signature]

Prin aplicarea invenției, se obțin următoare **avantaje**:

- o cale de sinteză eficientă de materiale compozite în care partea activă analitic este în cantitate mică, bine controlată și dispersată sub formă de nanoparticule (bismut și fier) pe o suprafață mare și bună conductoare electric;
- multifuncționalitatea materialului compozit: cu același material se pot detecta atât ioni de metale grele cât și compuși farmaceutici. Pe lângă aceasta, materialul compozit are proprietăți fotocatalitice și magnetice;
- se obțin semnale analitice prin folosirea unei cantități mici de material compozit fapt care îl recomandă pentru dispozitive miniaturizate de costuri reduse.

Se dau în continuare, pe lângă

- fig. 1, Schema fluxului tehnologic al procesului de obținere pentru compozite de tipul aerogeluri sau xerogeluri de carbon/grafene/nanoparticule de bismut și fier/dioxid de titan, mai multe exemple de realizare a invenției, în legătură cu obținerea și proprietățile analitice, morfo-structurale și magnetice ale unui compozit „xerogel de carbon/grafen/nanoparticule de Bi-Fe/TiO₂” (prescurtat „C/Bi-Fe/TiO₂”) și folosit la modificarea de electrozi de carbune sticlos (GC) rezultând electrozi denumiți „GC/C/Bi-Fe/TiO₂”. Aceste exemple prezintă figurile 2-9, care reprezintă:
 - fig. 2, Voltamograme de undă pătratică înregistrate pe GC/C/Bi-Fe/TiO₂ în soluție de tampon acetat 0,1 M (pH 4,5) pentru concentrații crescătoare de Pb²⁺. Are ca scop exemplificarea activității de detecție a ionului de Pb²⁺;
 - fig. 3, Curba de calibrare pentru Pb²⁺ obținută pe electrozii modificați GC/C/Bi-Fe/TiO₂ în soluție de tampon acetat 0,1 M (pH 4,5);
 - fig. 4, Dependența I vs. timp înregistrată pe GC/C/Bi-Fe/TiO₂ în aditii successive de 5 mM H₂O₂. Are ca scop exemplificarea activității de detecție a H₂O₂;
 - fig. 5, Curba de calibrare amperometrică pentru H₂O₂ obținută pe electrozii modificați GC/C/Bi-Fe/TiO₂ în soluție de tampon fosfat 0.1 M (pH 7);
 - fig. 6, Fotodegradarea catalitică de metil orange (MO) în prezență de compozite xerogel de carbon impregnat cu Bi-Fe și de cel impregnat cu Bi-Fe și modificat cu TiO₂;



- fig. 7, (a) Imagine SEM a xerogelului de carbon /grafen/Bi-Fe/TiO₂ și compoziția elementală dată din analize EDX; (b) Imagine TEM a xerogelului de carbon /grafen/Bi-Fe/TiO₂;
- fig. 8, Difractograme de raze X pentru compozite de xerogel de carbon/grafen/Bi-Fe/TiO₂;
- fig. 9, Curba de histereză și o imagine reală cu o probă reprezentativă obținută, care indică proprietățile magnetice ale probei de xerogelului de carbon /grafen/Bi-Fe/ modificate și nemodificate cu TiO₂.

Exemplul 1. Sinteza compozitelor de tipul xerogel de carbon sau aerogel de carbon/grafen/Bi-Fe/TiO₂.

Geluri rezorcinol-formaldehidice impregnate cu săruri de Bi³⁺ și Fe²⁺ au fost sintetizate prin metoda sol-gel, care constă în prepararea unei soluții inițiale prin adăugarea sub agitare a 1,0 – 3,5 g, de preferință 1,5 - 2,5 g rezorcină la o soluție obținută prin dizolvarea a 0,5 - 3,0 g, de preferință 1,0 – 1,5 g Bi(NO₃)·5H₂O în 3 – 20 mL de preferință 7 – 12 mL glicerol formal și urmată de adăugarea de 1,0 – 4,0 mL, de preferință 2,5 – 3,5 ml soluție 37% formaldehidă, de 2 – 6 mL, de preferință 3 – 5 mL soluție 10% NH₃, de 5 – 20 mL, de preferință 8 – 15 mL acid acetic glaciari și de 0,00 – 2,00 g, de preferință 0,01 – 1,50 g Fe(OAc)₂. Soluțiile astfel obținute sunt plasate în vase ermetice închise și sunt supuse unui regim termic de 20 – 90°C, de preferință 50 – 80°C timp de 1 – 7 zile, de preferință 2 – 5 zile. Gelurile obținute au fost spălate în acid acetic glaciari pentru o zi și apoi în etanol absolut pentru 2 – 12 zile, de preferință 4 – 6 zile. Urmează etapa de uscare care, în funcție de condițiile ei, a dus la obținerea de xerogeluri organice, când uscarea a fost realizată în atmosferă ambientală sau aerogeluri organice, când aceasta a fost realizată în condiții supraceutice de CO₂ lichid. Materialele organice obținute au fost supuse unui prim proces de piroliză efectuat la temperaturi de 500 – 1100°C, de preferință 700 – 1050°C în atmosferă inertă de Ar sau N₂, în urma căruia au rezultat aerogeluri sau xerogeluri de carbon care prezintă structuri grafenice (formarea cărora este favorizată de temperaturile înalte și de creșterea cantității de fier) și sunt impregnate cu nanoparticule de bismut și fier.

După un proces de măcinare-sitare, urmează etapa de modificare cu TiO₂ în care la o suspensie de C-Fe-Bi (aproximativ 1 g) în de 5 – 25 mL, de preferință 10 – 15 mL isopropanol anhidru se



R

adaugă de 100 – 800 μL , de preferință 300 – 500 μL HCl (37 %), 20 – 400 μL , de preferință 70 – 150 μL acid acetic glacial și 50 – 250 μL , de preferință 80 – 120 μL TiCl_4 .

La acest amestec, ținut pe baie de gheață, se adaugă 5 – 25 mL, de preferință 10 – 15 mL apă distilată. pH-ul suspensiei a fost ajustat cu o soluție de NH_4OH (25 %) la pH 8. Amestecul a fost lăsat 2 zile sub agitare pentru a facilita procesul de hidroliză. Precipitatul rezultat a fost uscat 24 h la 80 °C. Materialele astfel obținute sunt supuse unui al doilea proces de piroliză realizat la temperaturi de 200 – 700°C, de preferință 300 – 500°C în atmosferă inertă de Ar sau N_2 , în urma căruia au rezultat aerogeluri sau xerogeluri de carbon care pot să prezinte zone cu structuri grafenice și care impregnate cu nanoparticule de bismut și fier și modificate cu structuri macrometrice de TiO_2 .

Exemplul 2. Xerogel de carbon /Bi-Fe/ TiO_2 pentru detecția de Pb.

Prepararea electrodului modificat pe bază de compozit de tipul xerogel de carbon impregnat cu nanoparticule de bismut și fier și modificat cu TiO_2 obținut conform Exemplului 1 și depus pe un electrod cărbune sticlos (GC) formându-se „GC/structuri carbonice de xerogel sau aerogel și grafen (C)/Bi-Fe/ TiO_2 ”.

Suprafața electrodului de lucru (electrod de carbune sticlos) se șlefuește cu pulbere de alumină, după care se spală cu apă bidistilată, iar pentru a înlătura particulele de alumină și posibili contaminanți electrodul este ultrasonat în acetonă timp de 5 minute. Nanocompozitul preparat conform Exemplului 1, C/Bi-Fe/ TiO_2 , se imobilizează pe suprafața curată a electrodului de cărbune sticlos cu ajutorul matricii de chitosan. Se poate folosi o soluție de chitosan preparată astfel: se adaugă 1 -10 mg chitosan la 10 mL de acid acetic 0.1 M urmată de o perioadă de ultrasonare de 15 - 60 min. Apoi, se adaugă 0.1 - 10 g/L C/Bi-Fe/ TiO_2 urmând ca amestecul rezultat să fie ultrasonat din nou timp de 2 ore. Din suspensia rezultată se iau câte 5 μL și se depun pe suprafața curată a electrodului de carbune sticlos. Electrodul modificat, astfel obținut, se lăsa la uscat timp de 2 ore la temperatura camerei sub un clopot de sticlă pentru a permite obținerea unui strat uniform distribuit pe suprafața electrodului.

Materialul compozit de tipul xerogel de carbon impregnat cu nanoparticule de bismut și fier și modificat cu TiO_2 și obținut conform Exemplului 1 a fost utilizat ca parte activă analitic în detecția de metale grele. (ex. Pb^{+2}). S-a folosit o celulă tipică cu trei electrozi, în care electrodul de lucru este GC/C/Bi-Fe/ TiO_2 , contraelectrodul este o sârmă de Pt, iar electrodul de referință



5

Ag/AgCl, KCl_{sat}. Pentru detecția de metale grele s-a folosit voltmetria de undă pătratică constând în două etape: (i) prima etapă este depunerea – s-a realizat potențiosstatic folosind o valoare specifică a valorii potențialului aplicat asupra electrodului de lucru (-0.9 - -1.6 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}.) pentru un anumit interval de timp (60 – 240 s); (ii) a doua etapă este striparea – s-a realizat în soluție tampon acetat 0.1 M (pH 4.5). Etapa de preconcentrare s-a realizat sub agitare continua (1000 rpm). Apoi, agitarea este întreruptă, și după 10 sec de așteptare se înregistrează voltmetria de undă pătratică între -1.4 V și -0.2 V. Toate experimentele se realizează în soluții aerate, la temperatura camerei. Prin adăugarea succesivă de concentrații diferite de Pb²⁺ (10⁻¹⁰ – 1.6x10⁻¹⁰ M) s-au înregistrat voltamogramele din Figura 2, pe baza cărora s-a trasat curba de calibrare și s-au putut determina parametrii cinetici și electrochimici caracteristici electrozilor modificați obținuți. Se observă creșterea curentului de pic pentru oxidarea Pb (care are loc la 0.55 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}.) odată cu creșterea concentrației de Pb²⁺ din soluția de electrolit. Astfel, din curba de calibrare obținută (Figura 3), s-a determinat o valoare a sensibilității de 1.99 A/mM și a limitei de detecție de 2.07 x 10⁻¹⁰ M pentru Pb²⁺. Domeniul de liniaritate determinat este de 10⁻¹⁰ – 1.6x10⁻¹⁰ M Pb²⁺.

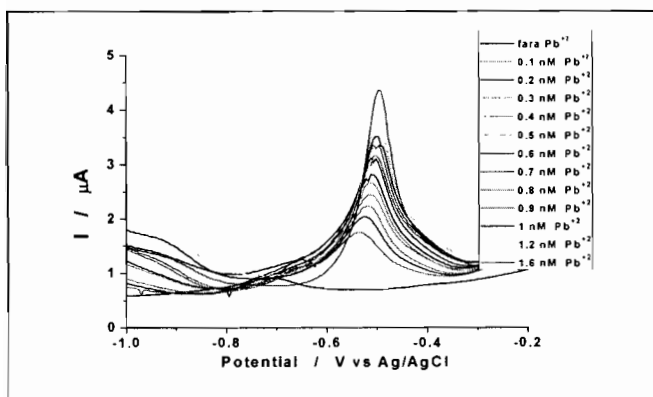


Figura 2. Voltamograme de undă pătratică înregistrate pe GC/C/Bi-Fe/TiO₂ în soluție de tampon acetat 0,1 M (pH 4,5) pentru concentrații crescătoare de Pb²⁺. Condiții experimentale: potențialul de depunere -1,4 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}; timpul de depunere, 180; frecvența, 10 Hz; amplitudine, 25 mV; potențialul de pornire, -1 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}.

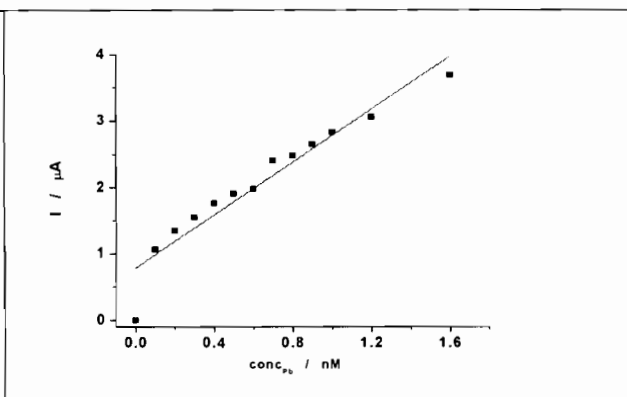


Figura 3. Curba de calibrare pentru Pb²⁺ obținută pe electrozii modificați GC/C/Bi-Fe/TiO₂ în soluție de tampon acetat 0,1 M (pH 4,5). Pentru condițiile experimentale vezi Figura 2.



Exemplul 3. Xerogel de carbon /Bi-Fe/TiO₂ pentru detecția de H₂O₂.

Prepararea electrodului modificat pe bază de compozit de tipul xerogel de carbon impregnat cu nanoparticule de bismut și fier și modificat cu TiO₂ obținut conform Exemplului 1 (GC/C/Bi-Fe/TiO₂) s-a realizat identic cu procedeul folosit în Exemplul 2.

Materialul compozit de tipul xerogeluri de carbon impregnat cu nanoparticule de bismut și fier și modificat cu TiO₂ obținut conform Exemplului 1 a fost utilizat ca parte activă analitic pentru detecția de H₂O₂. S-a folosit o celula tipică cu trei electrozi, identică cu cea din Exemplul 2. Pentru detecția de H₂O₂ s-a folosit tehnica amperometrică. S-a aplicat astfel electrodului de lucru un anumit potențial (-0.6 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}) și s-a înregistrat evoluția curentului în timp la adaosuri diferite de H₂O₂. Măsurătorile s-au realizat în soluție tampon fosfat 0.1 M (pH 7). Toate experimentele se realizează în soluții aerate, la temperatura camerei. Prin adăugarea succesivă de concentrații diferite de H₂O₂ (5 – 120 mM) s-a înregistrat cronoamperograma din Figura 4, pe baza căreia s-a trasat curba de calibrare și s-au putut determina parametrii cinetici și electrochimici caracteristici electrozilor modificați obținuți. Se observă dependența liniară a intensității curentului în funcție de concentrația de H₂O₂ din soluția de electrolit (Figura 5). Astfel s-a obținut o sensibilitate de 1.53 mA/M și o limită de detecție de 3.098 mM pentru H₂O₂. Domeniul de liniaritate determinat pe GC/C/Bi-Fe/TiO₂ pentru H₂O₂ este de 5 – 120 mM H₂O₂.

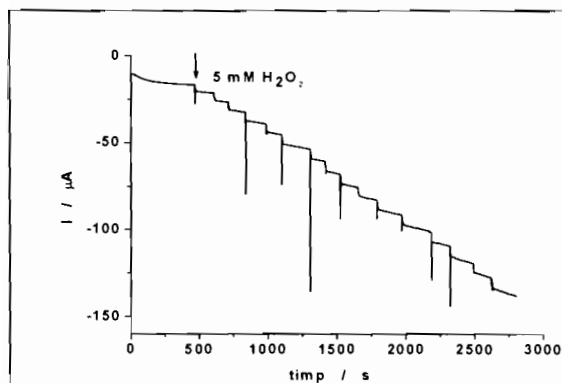


Figura 4. Dependența I vs. timp înregistrată pe GC/C/Bi-Fe/TiO₂ în aditii successive de 5 mM H₂O₂. Condiții experimentale: viteza de rotație a electrodului 500 rpm; electrolitul suport, tampon fosfat 0.1 M (pH 7); potențialul aplicat, -0.3 V vs Ag/AgCl, KCl_{sat}.

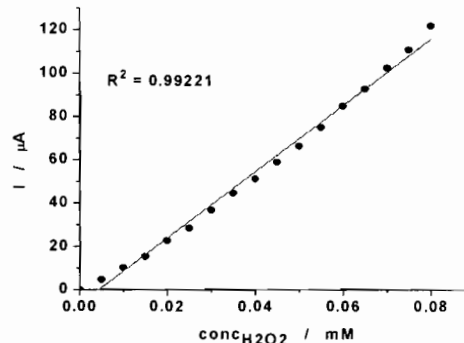


Figura 5. Curba de calibrare amperometrică pentru H₂O₂ obținută pe electrozii modificați GC/C/Bi-Fe/TiO₂ în soluție de tampon fosfat 0.1 M (pH 7). Pentru condițiile experimentale vezi Figura 4.



Exemplul 4. Xerogel de carbon /Bi-Fe/TiO₂ pentru fotodegradare.

Activitatea fotocatalitică a materialul compozit de tipul xerogel de carbon impregnat cu nanoparticule de bismut și fier și modificat cu TiO₂, obținut conform Exemplului 1, a fost evaluată prin fotodegradarea de metil orange (MO) folosind un fotoreactor cu pereți dubli (V = 120 mL), înconjurat de o manta termostată (25 ° C), iradiat de șase lămpi fluorescente (putere 6 W, $\lambda_{\max} \approx 365$ nm, distanța de iradiere = 5 cm, timpul de iradiere = 2 ore), Figura 6. Suspensia de fotocatalizator conținând metil orange ($C_{MO} = 0,125$ mM, $C_{\text{suspensie}} = 1,0$ g / l compozit) a fost purjată continuu cu aer (50 ml / min) pentru a menține constantă concentrația de oxigen dizolvat pe întreaga durată a experimentului. Concentrația MO a fost măsurată cu un spectrofotometru JASCO-V650 la $\lambda \approx 513$ nm. La începutul măsurătorii, amestecul a fost ținut în întuneric timp de 15 min și concentrația de MO a fost măsurată înainte și după această perioadă pentru a asigura adsorbția contaminantului model. Așa cum este ilustrat în Figura 6, se observă că expunerea MO în prezența compozitului modificat cu TiO₂, în comparație cu cel nedecorat, la acțiunea radiației UV conduce la degradarea MO în 120 min.

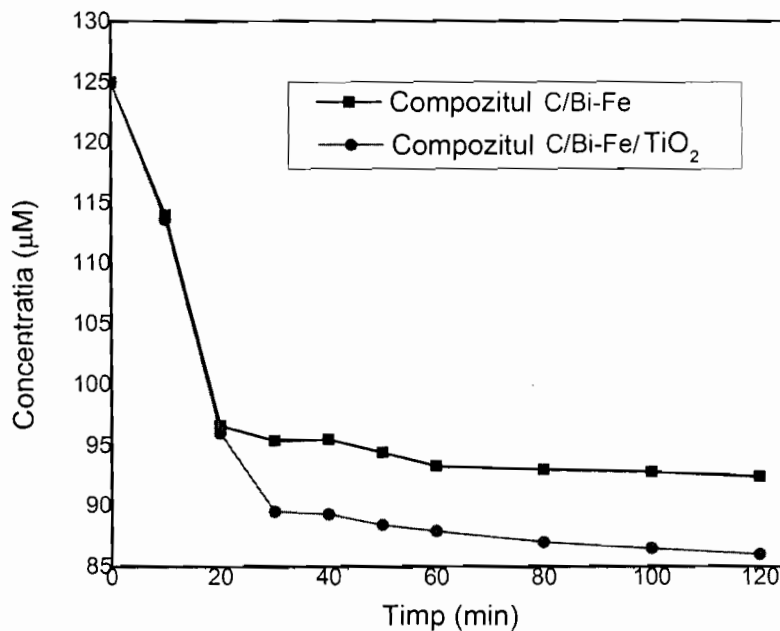


Figura 6. Fotodegradarea catalitică de MO în prezență de compozite xerogel de carbon impregnat cu Bi-Fe (negru) și de cel impregnat cu Bi-Fe și modificat cu TiO₂ (rosu)





Exemplul 5. Caracterizarea morfologică și structurală a xerogelului de carbon sau aerogelului de carbon/grafen/Bi-Fe/TiO₂.

Prin analize SEM-EDX (Figura 7a), TEM (Figura 7b), XRD (Figura 8) și magnetice (Figura 9) s-au confirmat și vizualizat prezența și repartiția celor patru componente ale materialului compozit C-Bi-Fe-TiO₂ și particularitățile lor structurale și magnetice.

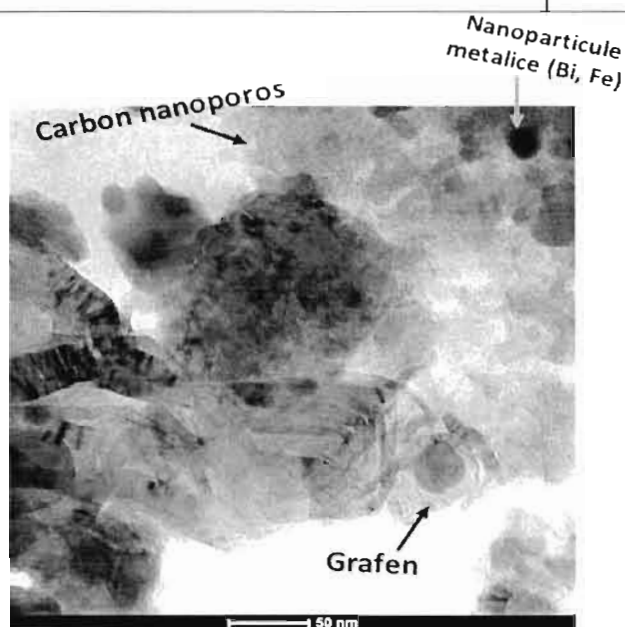
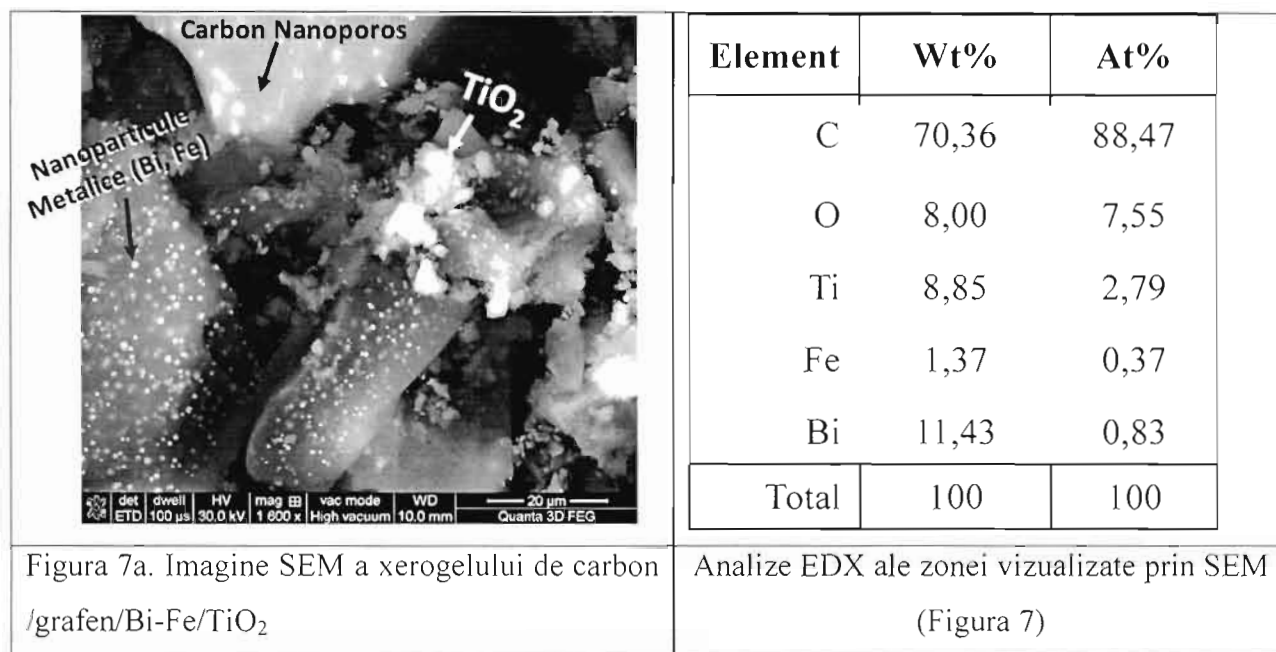


Figura 7b. Imagine TEM a probei xerogelului de carbon /grafen/Bi-Fe





Revendicare

1. Procedeu de obținere a materialelor compozite de tipul cărbune nanoporos/grafen/nanoparticule de bismut și fier/oxid de titan cu proprietăți analitice și de fotodegradare care se caracterizează prin aceea că descrie obținerea unor compozite monolitice cvadricomponente de aerogeluri sau xerogeluri de carbon, care: i) conțin structuri grafenice obținute *in situ*, ii) sunt impregnate cu nanoparticule de bismut și fier, și iii) sunt modificate cu TiO_2 în vederea obținerii de proprietăți multifuncționale după cum urmează: detecția de săruri de metale grele, de exemplu Pb^{2+} și Cd^{2+} , de compuși farmaceutici, de exemplu H_2O_2 , precum și fotodegradarea de compuși organici din soluții apoase, de exemplu metil orange, și prezintă următoarele etape de proces:

- a. prepararea soluției inițiale prin dizolvarea sub agitare magnetică a sărurilor de bismut și fier, rezorcinnol, formaldehida într-o soluție obținută prin amestecarea de glicerol formal, amoniac și acid acetic;
- b. închiderea ermetică a vasului de sinteză și implicarea lui într-un regim termic de 20 – 90°C, de preferință 50 -80°C timp de 1 – 7 zile, de preferință 2 – 5 zile;
- c. extragerea din vasul de sinteză a materialului compozit format din geluri rezorcinnol-formaldehydice impregnate cu saruri de bismut și fier și spălarea lor cu acid acetic acetic glaciar pentru o zi și apoi în etanol absolut pentru 2 – 12 zile, de preferință 4 – 6 zile.
- d. uscarea realizată în atmosferă ambiantă pentru a obține xerogeluri organice impregnate cu săruri de bismut și fier, sau uscarea realizată în condiții supraceutice de CO_2 lichid pentru a obține aerogeluri organice impregnate cu săruri de bismut și fier;
- e. piroliza la temperaturi de 500 – 1100°C, de preferință 700 – 1050°C în atmosferă inertă de Ar sau N_2 , în urma căruia au rezultat aerogeluri sau xerogeluri de carbon care pot atât să prezinte structuri grafenice cât și să fie impregnate cu nanoparticule de bismut și fier;
- f. modificarea cu TiO_2 prin hidroliză controlată a TiCl_4 timp de 2 zile într-o suspensie de C-Fe-Bi în HCl concentrat/acid acetic glaciar/isopropanol aflată sub agitare urmată de,
- g. piroliza realizată la temperaturi de 200 – 700°C, de preferință 300 – 500°C în atmosferă inertă de Ar sau N_2 , în urma căruia au rezultat aerogeluri sau xerogeluri de carbon care pot atât să prezinte structuri grafenice, să fie impregnate cu nanoparticule de bismut și fier cât și să fie modificate cu dioxid de titan, xerogeluri de carbon sau aerogeluri de carbon/grafen/Bi-Fe/ TiO_2 .



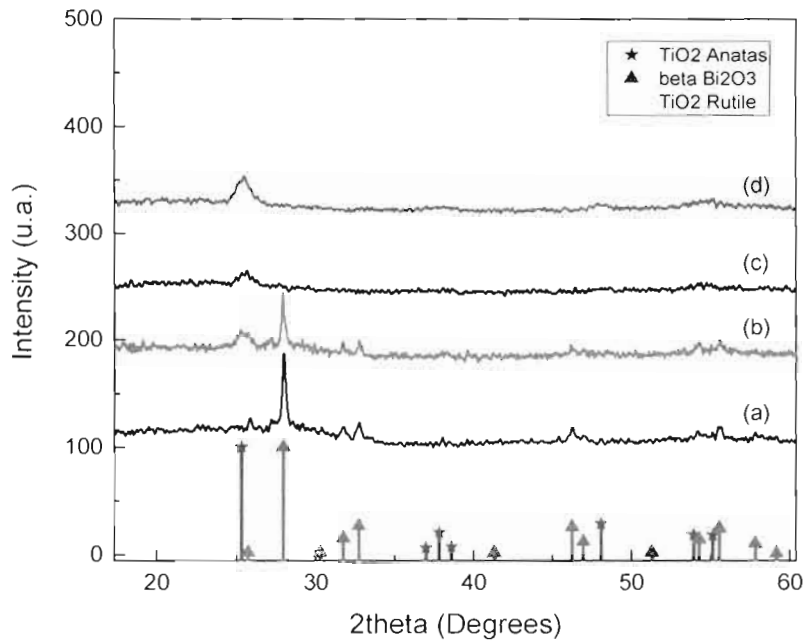


Figura 8. Difractograme de raze X pentru compozite de xerogel de carbon/grafen/Bi-Fe/TiO₂, creșterea concentrației de TiO₂ fiind de la (a) la (d).

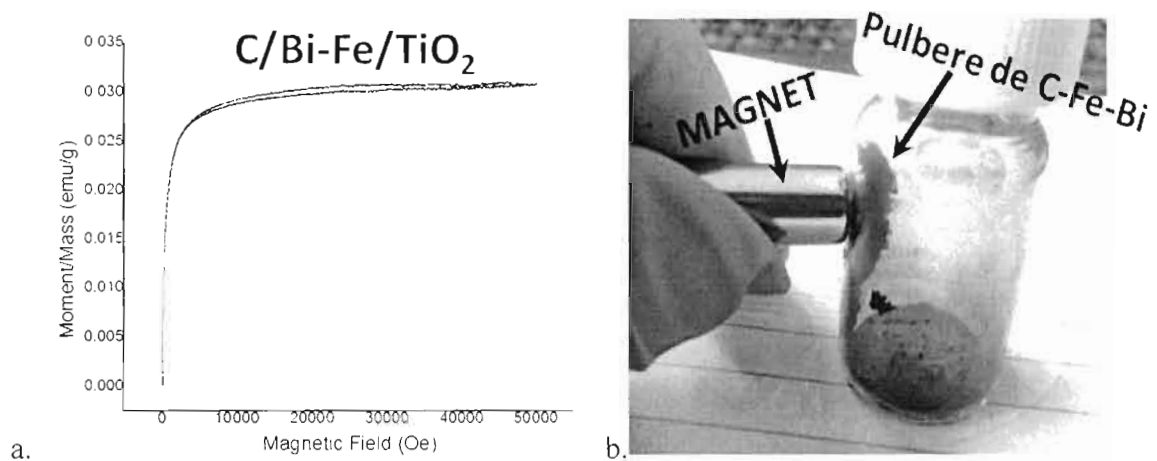


Figura 9. Curba de histereză (a) și o imagine reală cu o probă reprezentativă obținută (b), care indică proprietățile magnetice ale probei de xerogelului de carbon /grafen/Bi-Fe/ modificate și nemodificate cu TiO₂

(

