



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00826**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27/11/2020** BOPI nr. **11/2020**

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

(73) Titular:
• **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;*
• **BAIA GHEORGHE LUCIAN,** *STR. LIVIU REBREANU NR. 17A, AP. 10, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;*
• **FORT 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*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4873218 (A); L. C. COTEȚ ET AL.,
"SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF CARBON AEROGELS WITH A HIGH CONTENT OF Fe, Co, Ni, Cu AND Pd", J. NON-CRIST SOLIDS, VOL. 352, P. 2772, 2006; I. SVANCARA ET. AL. "A DECADE WITH BISMUTH-BASED ELECTRODES IN ELECTROANALYSIS", VOL. 22, P. 1405, 2010

(54) **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**



RO 133255 B1

1 Invenția se referă la un procedeu destinat obținerii unor materiale nanocompozite
cvadricomponent formate din materiale monolitice nanoporoase de carbon, de tip aerogel
3 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
5 atât ca material de senzor electrochimic pentru detecția de metale grele (de exemplu Pb, Cd)
și de compuși farmaceutici (de exemplu H_2O_2), cât și ca fotocatalizator pentru fotodegradarea
7 de compuși organici (de exemplu metil orange) și ca materiale cu proprietăți magnetice.

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

13 Materialele compozite obținute vin să satisfacă necesitatea de a fi adecvate pentru
realizarea de dispozitive miniaturizate, ușor de utilizat, realizate cu costuri mici, prin impli-
15 carea de componente netoxice, cu sensibilitate mare pentru detectarea unui număr mare de
clase de analiți și care să îndeplinească și funcția de fotocatalizator pentru degradarea de
17 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
19 structurilor de TiCh se are în vedere mărirea plajei de aplicabilitate.

 Este cunoscută din cererea de brevet **US 4873218 (A)**, sinteza materialelor pe bază
21 de carbon care are la bază un proces sol-gel bazat pe o reacție de policondensare între anu-
miți compuși organici (e.g. rezorcina și formaldehida, urmată de o uscare în condiții ambien-
23 tale pentru a obține xerogel sau în condiții supracritice de CO_2 lichid pentru a obține aerogel.

 De asemenea, este cunoscută din articolul **L.C. Coteț et al., „Synthesis and
25 structural characteristics of carbon aerogels with a high content of Fe, Co, Ni, Cu and
Pd”, J Non-Crist Solids 352 (2006) pag. 2772** sinteza și caracterizarea de materiale de
27 carbon de tipul aerogelurilor sau xerogelurilor în structura cărora s-au obținut in situ
nanoparticule de fier.

29 Este cunoscut din articolul **„A Decade with Bismuth-Based Electrodes in
Electroanalysis”, I.Svancara, et. all., Electroanalysis 22 (2010) pag. 1405** faptul că se
31 poate folosi bismutului ca o alternativă la mercur, datorită comportamentului electrochimic
asemănător al celor două elemente.

33 În același scop, mai este cunoscută obținerea de materiale compozite de carbon
nanoporos de tipul xerogelului sau aerogelului impregnat cu nanoparticule de bismut,
35 obținute *in situ* în decursul procesului de fabricație, care prezintă activitate analitică pentru
detecția electrochimică a ionilor de metale grele din soluții apoase (de exemplu Pb^{2+} , Cd^{2+}
37 etc), fiind o alternativă netoxică pentru înlocuirea mercurului din astfel de aplicații sau folo-
sirea bismutului ca o alternativă la mercur, datorită comportamentului electrochimic asemă-
39 nător al celor două elemente. Rezultate foarte bune în aplicații analitice au fost obținute prin
folosirea bismutului sub formă de nanoparticule formate pe suprafața conductoare a unui
41 material de carbon nanoporos de tipul xerogelurilor sau aerogelurilor prin utilizarea unei sări
precursoare de Bi^{3+} . De asemenea, este cunoscută obținerea în matricea de carbon impreg-
43 nată 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
45 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) urmată de o uscare (în condiții ambientale pentru a obține xerogel sau în condiții supraceutice de CO₂ lichid pentru a obține aerogel) și de o piroliză în atmosferă inertă (Ar sau N₂) la temperaturi ridicate (> 500°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. Coteț 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, Cl. Fort, et al., „*Iron doped carbon aerogel-New electrode material for electrocatalytic reduction of H₂O₂*”, *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 TiO₂ în fotodegradarea de compuși organici sunt intens investigate pentru a fi utilizate în procese de depoluare. Sinteza TiO₂ prin hidroliza controlată a TiCl₄ oferă o modalitate promițătoare de a genera nanoparticule de TiO₂ fără depozite nedorite de carbon (cum se întâmplă în cazul în care se folosesc precursori organici de TiO₂). Această sinteză generează nanoparticulele TiO₂ în principal cu structura de anatază, cea mai activă din punct de vedere fotocatalitic. Depunerea TiO₂ 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 TiO₂: Effect of activated carbon support and aqueous anions*”, *Chem. Eng. J.* **171**, (2011) pag. 1098; D. Bamba, et al., „*Synthesis and characterization of TiCVC nanomaterials: Applications in water treatment*”, *Phys. Status Solidi B*, **252** (11) (2015) pag. 2503).

Procedeele obținerii unor materiale nanocompozite cvadricomponente conform invenției realizează dispozitive analitice de înaltă performanță, ieftine, ușor de obținut și manipulat, miniaturizate, cu componente netoxice și pot fi utilizabile pentru detecția cu același senzor a mai multor clase de analiți (de exemplu analiți anorganici, Pb²⁺, Cd²⁺ și analiți farmaceutici, de exemplu H₂O₂, și analiți organici, de exemplu 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.

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția, așa cum reiese din prezentarea descrierii și a revendicării constă în obținerea de materiale nanocompozite cvadricomponente pentru detecția mai multor clase de analiți.

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

RO 133255 B1

1 obținerea unui material final care să prezinte proprietăți morfo-structurale și analitice dorite.
2 Pentru a obține proprietățile dorite, sunt necesare proporții și rapoarte adecvate ale acestor
3 precursori. Pe lângă acestea, în fluxul de producție se urmărește înglobarea precursorilor
4 de centre active analitic sub formă de săruri metalice termo-generatoare de nanoparticule
5 uniform distribuite pe un suport de suprafață specifică mare. Dificultatea majoră constă în
6 găsirea tipului de precursori, a proporțiilor adecvate a acestora și a etapelor procesului de
7 sinteză în care aceștia vor fi introduși pentru obținerea de compozite multicomponent, stabile
8 mecanic și care să fie multifuncționale.

9 Procedeul conform invenției, constă în sinteza unui material nanocompozit cvadri-
10 component (C, Bi, Fe și TiO_2) care satisface cerința de multifuncționalitate atât pentru
11 detecția de metale grele și farmaceutici, cât și de fotodegradare de componenți organici.
12 Astfel, prin folosirea de precursori chimici adecvați și a unui flux de producție optim (vezi
13 exemplul 1) s-au obținut materiale active analitic (datorate nanoparticulelor de bismut și fier)
14 și cu proprietăți de fotodegradare (datorate TiO_2). Cvadricompozitul obținut prezintă activitate
15 analitică (vezi exemplele 2 și 3) și de fotodegradare (vezi exemplul 4) chiar și în cazul
16 utilizării unei cantități mici din acesta. Se demonstrează astfel fezabilitatea pentru construcția
17 de dispozitive miniaturizate multifuncționale (detecție de analiți și fotodegradarea de
18 compuși). Pe lângă acestea, este bine de menționat faptul că datorită proprietăților lor
19 magnetice (ca urmare a prezenței componentelor fieroase, vezi exemplul 5) și a suprafeței
20 specifice mari (ca urmare a prezenței componentei de carbon poros, vezi exemplul 5), aceste
21 materiale pot fi utilizate la îndepărtarea de compuși din ape prin interacțiuni chimică,
22 electrostatică sau/și magnetică.

23 Procedeul de realizare a materialului compozit (vezi fig. 1) conform invenției are la
24 bază un proces sol-gel în care sunt implicați rezorcina, formaldehida și glicerolul formal, ca
25 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
26 Fe, NH_4OH , ca reglator de pH și acidul acetic, ca solvent. În urma acestui proces sol-gel
27 rezultă un gel umed organic impregnat cu Bi^{3+} și Fe^{3+} . Acesta este uscat fie în condiții
28 supracritice de CO_2 lichid, caz în care rezultă un aerogel organic impregnat cu Bi^{3+} și Fe^{3+} ,
29 fie în condiții ambientale, când rezultă xerogel organic impregnat cu Bi^{3+} și Fe^{3+} . Aceste
30 materiale sunt mai departe supuse unui prim proces de piroliză realizat la o temperatură între
31 300 și 1050°C, de preferință între 500 și 900°C, și atmosferă inertă (Ar sau N_2) care, după
32 măcinare-sitare, va fi urmat de un proces de modificare cu TiCl_4 , ca precursor al TiO_2 , în pre-
33zența HCl/acid acetic. După uscare, compozitele rezultate sunt pirolizate din nou la o tem-
34 peratură între 300 și 800°C, de preferință între 300 și 600°C, în atmosferă inertă de Ar sau
35 N_2 . Rezultă compozite de aerogel sau xerogel de carbon/grafen/nanoparticule de Bi-Fe/ TiO_2 .

36 În exemplul 1 sunt prezentate parametrii și etapele de sinteză ale unor compozite
37 carbon poros/grafen/nanoparticule de Bi și Fe/ TiO_2 ; în exemplele 2 și 3 sunt prezentate
38 activitățile lor analitice pentru detecția de metale grele și compuși farmaceutici de tipul H_2O_2 ;
39 în exemplul 4 este prezentată activitatea lor de fotodegradare; în exemplul 5 sunt prezentate
40 proprietățile lor morfologice, structurale și magnetice ale compozitelor de aerogel sau xerogel
41 de carbon/grafen/nanoparticule de Bi-Fe/ TiO_2 .

42 Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:

43 - o cale de sinteză eficientă de materiale compozite în care partea activă analitic este
44 în cantitate mică, bine controlată și dispersată sub formă de nanoparticule (bismut și fier) pe
45 o suprafață mare și bună conductoare electric;

46 - multifuncționalitatea materialului compozit: cu același material se pot detecta atât
47 ioni de metale grele cât și compuși farmaceutici. Pe lângă aceasta, materialul compozit are
48 proprietăți fotocatalitice și magnetice;

RO 133255 B1

- se obțin semnale analitice prin folosirea unei cantități mici de material compozit fapt care îl recomandă pentru dispozitive miniaturizate de costuri reduse.	1
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/TiO ₂ ” (prescurtat „C/Bi-Fe/TiO ₂ ”) și folosit la modificarea de electrozi de cărbune sticlos (GC) rezultând electrozi denumiți „GC/C/Bi-Fe/TiO ₂ ”.	3 5 7
Aceste exemple prezintă fig. 2...9, care reprezintă:	9
- fig. 2, voltamograme de undă pătratică înregistrate pe GC/C/Bi-Fe/TiO ₂ în soluție de tampon acetat 0,1 M (pH 4,5) pentru concentrații crescătoare de Pb ²⁺ . Are ca scop exemplificarea activității de detecție a ionului de Pb ²⁺ ;	11
- fig. 3, curba de calibrare pentru Pb ⁺² obținută pe electrozii modificați GC/C/Bi-Fe/TiO ₂ în soluție de tampon acetat 0,1 M (pH 4,5);	13
- fig. 4, dependența I vs. timp înregistrată pe GC/C/Bi-Fe/TiO ₂ în aditii successive de 5 mM H ₂ O ₂ . Are ca scop exemplificarea activității de detecție a H ₂ O ₂ ;	15
- fig. 5, curba de calibrare amperometrică pentru H ₂ O ₂ obținută pe electrozii modificați GC/C/Bi-Fe/TiO ₂ în soluție de tampon fosfat 0,1 M (pH 7);	17
- 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 TiO ₂ ;	19
- fig. 7, (a) imagine SEM a xerogelului de carbon/grafen/Bi-Fe/TiO ₂ și compoziția elementală dată din analize EDX; (b) imagine TEM a xerogelului de carbon/grafen/Bi-Fe/TiO ₂ ;	21 23
fig. 8, difractograme de raze X pentru compozite de xerogel de carbon/grafen/Bi-Fe/TiO ₂ ;	25
- 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 TiO ₂ .	27
Exemplul 1 -Sinteza compozitelor de tipul xerogel de carbon sau aerogel de carbon/grafen/Bi-Fe/TiO₂.	29
Geluri rezorcinol-formaldehidice impregnate cu săruri de Bi ³⁺ și Fe ²⁺ 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(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O 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% NH ₃ , de 5...20 mL, de preferință 8...15 mL acid acetic glaciuar și de 0,00...2,00 g, de preferință 0,01...1,50 g Fe(OAc) ₂ . Soluțiile astfel obținute sunt plasate în vase ermetic 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 glaciuar 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 supracritice de CO ₂ 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 N ₂ , 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.	31 33 35 37 39 41 43 45 47

RO 133255 B1

1 După un proces de măcinare-sitare, urmează etapa de modificare cu TiO_2 în care la
o suspensie de C-Fe-Bi (aproximativ 1 g) în de 5...25 mL, de preferință 10...15 mL
3 isopropanol anhidru se 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
5 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
7 (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
9 doilea proces de piroliză realizat la temperaturi de 200...700°C, de preferință 300...500°C în
atmosfera inertă de Ar sau N_2 , în urma căruia au rezultat aerogeluri sau xerogeluri de carbon
11 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 .

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

15 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
17 xerogel sau aerogel și grafen (C)/Bi-Fe/ TiO_2 ".

19 Suprafața electrodului de lucru (electrod de cărbune sticlos) se șlefuiește 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 min. Nanocompozitul
21 preparat conform exemplului 1, C/Bi-Fe/ TiO_2 se imobilizează pe suprafața curată a electro-
dului de cărbune sticlos cu ajutorul matricii de chitosan. Se poate folosi o soluție de chitosan
23 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
25 ca amestecul rezultat să fie ultrasonat din nou timp de 2 h. Din suspensia rezultată se iau
câte 5 μL și se depun pe suprafața curată a electrodului de cărbune sticlos. Electrodul
27 modificat, astfel obținut, se lăsa la uscat timp de 2 h la temperatura camerei sub un clopot
de sticlă pentru a permite obținerea unui strat uniform distribuit pe suprafața electrodului.

29 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
31 analitic în detecția de metale grele (de exemplu 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
33 Pt, iar electrodul de referință g/AgCl, KCl_{sat}. Pentru detecția de metale grele s-a folosit
voltametria de undă pătratică constând în două etape: (i) prima etapă este depunerea - s-a
35 realizat potențiostatic 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
37 (60...240 s); (ii) a doua etapă este strippingul - s-a realizat în soluție tampon acetat 0,1 M (pH
4,5). Etapa de preconcentrare s-a realizat sub agitare continuă (1000 rpm). Apoi, agitarea
39 este întreruptă, și după 10 sec de așteptare se înregistrează voltametria de undă pătratică
între -1,4 V și -0,2 V. Toate experimentele se realizează în soluții aerate, la temperatura
41 camerei. Prin adiția succesivă de concentrații diferite de Pb^{+2} (10^{-10} ... $1,6 \times 10^{-10}$ M) s-au
înregistrat voltamogramele din fig. 2, pe baza cărora s-a trasat curba de calibrare și s-au
43 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.
45 Ag/AgCl, KCl_{sat}) odată cu creșterea concentrației de Pb^{+2} din soluția de electrolit. Astfel, din
curba de calibrare obținută (fig. 3), s-a determinat o valoare a sensibilității de 1,99 A/mM și
47 a limitei de detecție de $2,07 \times 10^{-10}$ M pentru Pb^{+2} . Domeniul de liniaritate determinat este de
 10^{-10} ... $1,6 \times 10^{-10}$ M Pb^{+2} .

Exemplul 3 - Xerogel de carbon/Bi-Fe/TiO₂ pentru detecția de H₂O₂.	1
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 (GC/C/Bi-Fe/TiO ₂) s-a realizat identic cu procedeul folosit în exemplul 2.	3
Materialul compozit de tipul xerogeluri de carbon impregnat cu nanoparticule de bismut și fier și modificat cu TiO ₂ obținut conform exemplului 1 a fost utilizat ca parte activă analitic pentru detecția de H ₂ O ₂ . S-a folosit o celulă tipică cu trei electrozi, identică cu cea din exemplul 2. Pentru detecția de H ₂ O ₂ 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 H ₂ O ₂ . Măsurătorile s-au realizat în soluție tampon fosfat 0,1 M (pH 7). Toate experimentele se realizează în soluții aerate, la temperatura camerei. Prin adiția succesivă de concentrații diferite de H ₂ O ₂ (5...120 mM) s-a înregistrat cronoamperograma din fig. 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 H ₂ O ₂ din soluția de electrolit (fig. 5). Astfel s-a obținut o sensibilitate de 1,53 mA/M și o limită de detecție de 3,098 mM pentru H ₂ O ₂ . Domeniul de liniaritate determinat pe GC/C/Bi-Fe/TiO ₂ pentru H ₂ O ₂ este de 5...120 mM H ₂ O ₂ .	5 7 9 11 13 15 17
Exemplul 4 - Xerogel de carbon/Bi-Fe/TiO₂ pentru fotodegradare.	19
Activitatea fotocatalitică a materialul compozit de tipul xerogel de carbon impregnat cu nanoparticule de bismut și fier și modificat cu TiO ₂ , 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, λ _{max} ≈ 365 nm, distanța de iradiere = 5 cm, timpul de iradiere = 2 h), fig. 6. Suspensia de fotocatalizator conținând metil orange (C _{MO} = 0,125 raM, C _{suspenie} = 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 λ ≈ 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 fig. 6, se observă că expunerea MO în prezența compozitului modificat cu TiO ₂ , în comparație cu cel nedecorat, la acțiunea radiației UV conduce la degradarea MO în 120 min.	21 23 25 27 29 31
Exemplul 5 - Caracterizarea morfologică și structurală a xerogelului de carbon sau aerogelului de carbon/grafen/Bi-Fe/TiO₂.	33
Prin analize SEM-EDX (fig. 7a), TEM (fig. 7b), XRD (fig. 8) și magnetice (fig. 9) s-au confirmat și vizualizat prezența și repartiția celor patru componente ale materialului compozit C-Bi-Fe-TiO ₂ și particularitățile lor structurale și magnetice.	35 37

RO 133255 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a unor compozite monolitice cvadricomponente de aerogeluri sau xerogeluri de carbon impregnate cu nanoparticule de bismut și fier și modificate cu TiO_2 ,

5

caracterizează prin aceea că, cuprinde următoarele etape:

7

- prepararea unei soluții inițiale prin dizolvarea sub agitare magnetică a sărurilor de bismut și fier, rezorcinol, formaldehidă într-o soluție obținută prin amestecarea de glicerol formal, amoniac și acid acetic;

9

- soluția obținută se menține într-un regim termic de $20\text{...}90^\circ\text{C}$, de preferință $50\text{...}80^\circ\text{C}$, timp de $1\text{...}7$ zile, de preferință $2\text{...}5$ zile;

11

- extragerea materialului compozit format din geluri rezorcinol-formaldehidice impregnate cu săruri de bismut și fier și spălarea lor cu acid acetic glaciar pentru o zi și apoi în etanol absolut pentru $2\text{...}12$ zile, de preferință $4\text{...}6$ zile;

13

- uscarea realizată în atmosferă ambiantă pentru a obține xerogeluri organice impregnate cu săruri de bismut și fier, sau uscarea realizată în condiții supracritice de CO_2 lichid pentru a obține aerogeluri organice impregnate cu săruri de bismut și fier;

15

17

- piroliza la temperaturi de $500\text{...}1100^\circ\text{C}$, de preferință $700\text{...}1050^\circ\text{C}$ în atmosferă inertă de Ar sau N_2 , în urma căruia rezultă aerogeluri sau xerogeluri de carbon care prezintă structuri grafenice și sunt impregnate cu nanoparticule de bismut și fier;

19

- 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;

21

23

- piroliza la temperaturi de $200\text{...}700^\circ\text{C}$, de preferință $300\text{...}500^\circ\text{C}$ în atmosferă inertă de Ar sau N_2 , rezultând aerogeluri sau xerogeluri de carbon cu structuri grafenice și impregnate cu nanoparticule de bismut și fier, modificate cu dioxid de titan, xerogeluri de carbon sau aerogeluri de carbon/grafen/Bi-Fe/ TiO_2 .

25

(51) Int.Cl.

B01J 27/135 (2006.01);

B01J 23/18 (2006.01);

B01J 37/08 (2006.01)

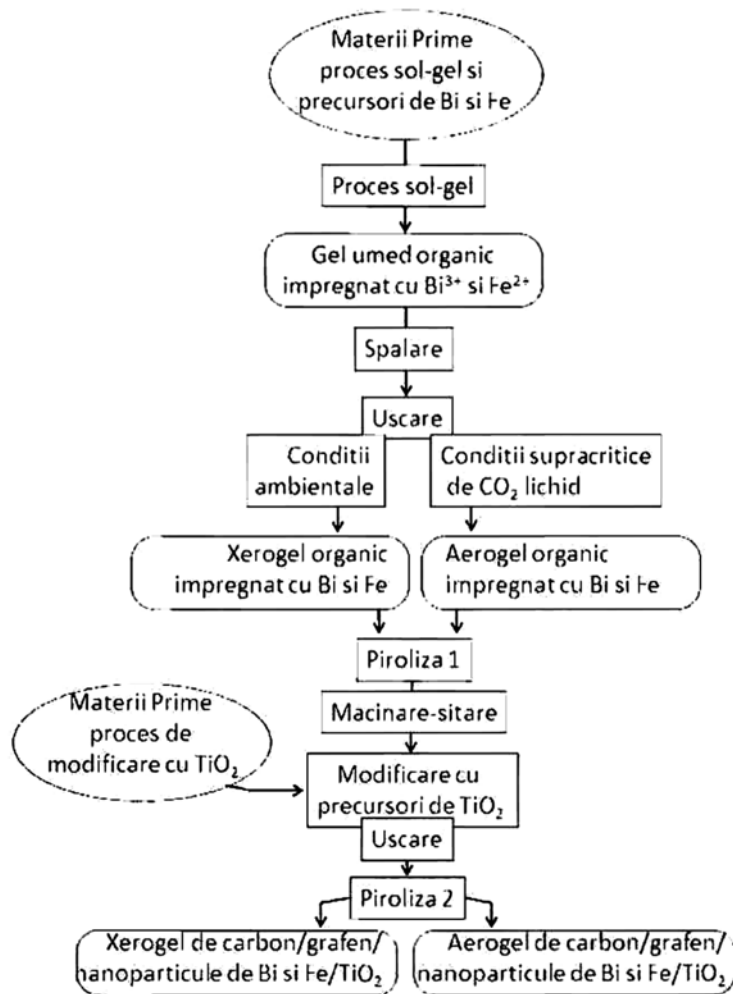


Fig. 1

(51) Int.Cl.

B01J 27/135 (2006.01);

B01J 23/18 (2006.01);

B01J 37/08 (2006.01)

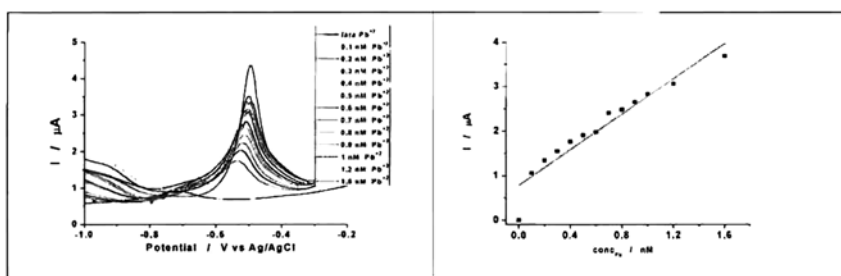


Fig. 2

Fig. 3

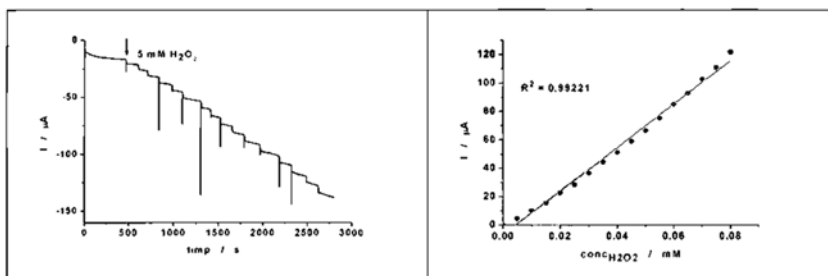


Fig. 4

Fig. 5

(51) Int.Cl.

B01J 27/135 (2006.01);

B01J 23/18 (2006.01);

B01J 37/08 (2006.01)

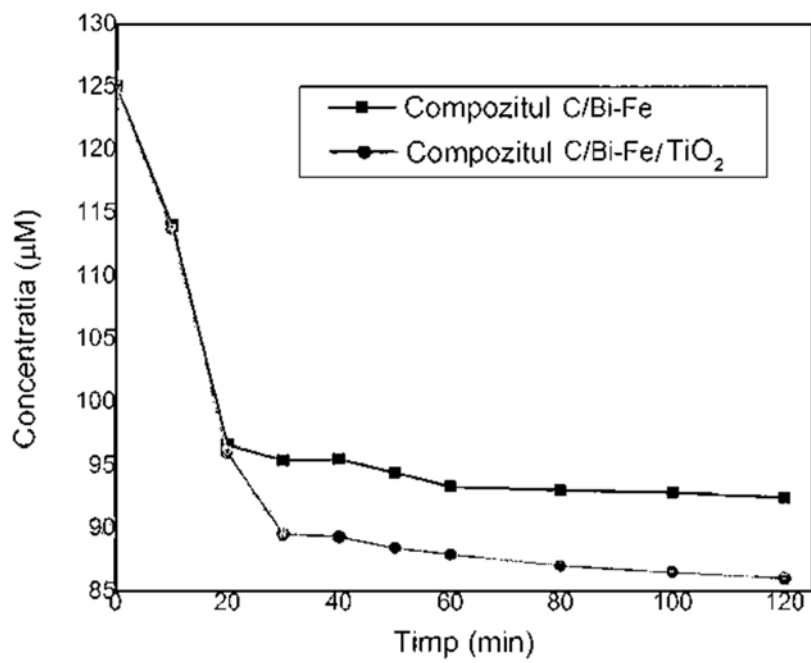


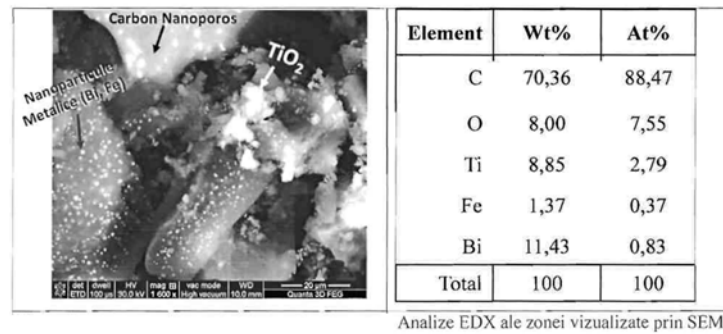
Fig. 6

(51) Int.Cl.

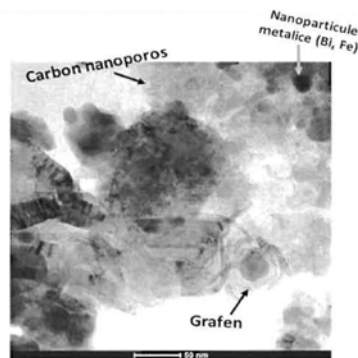
B01J 27/135 (2006.01);

B01J 23/18 (2006.01);

B01J 37/08 (2006.01)



a)



b)

Fig. 7

(51) Int.Cl.

B01J 27/135 (2006.01);

B01J 23/18 (2006.01);

B01J 37/08 (2006.01)

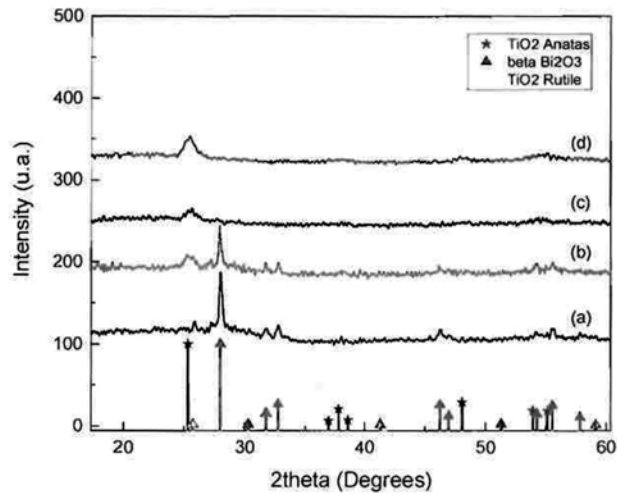


Fig. 8

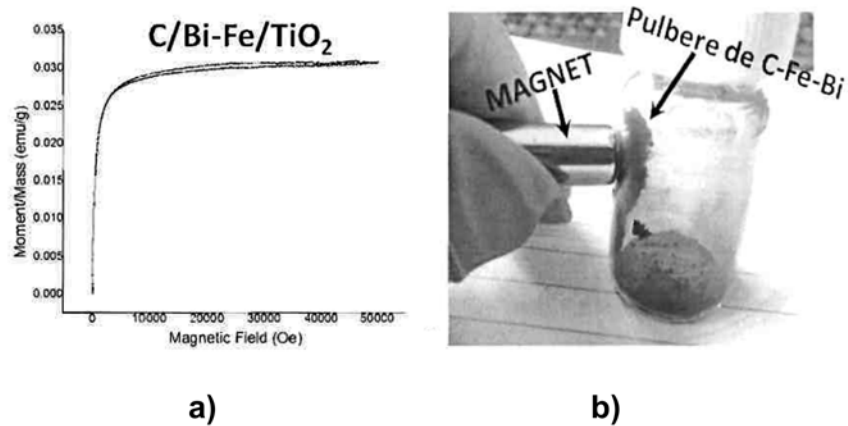


Fig. 9



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 486/2020