



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00747

(22) Data de depozit: 15/11/2019

(41) Data publicării cererii:  
28/05/2021 BOPI nr. 5/2021

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

(72) Inventatori:  
• STAN CORNELIU SERGIU, STR. ȚUȚORA  
NR.7C, BL.E3, SC.C, ET.3, AP.16, IAȘI, IS,  
RO;

• COROABĂ ADINA, STR.ELENA DOAMNA,  
NR.47, IAȘI, IS, RO;  
• SECLA MARIUS-SEBASTIAN,  
STR. MUȘATINI NR. 4, BL. M8, SC. A,  
ET. 4, AP. 18, IAȘI, IS, RO;  
• SIMIONESCU BOGDAN,  
STR.GANEA NICOLAE, NR.30, ET.4, AP.9,  
IAȘI, IS, RO

(54) AEROGEL FOTOLUMINESCENT HIGROSENSIBIL PE BAZĂ  
DE NANOSTRUCTURI DE CARBON

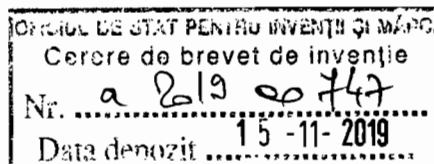
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui aerogel cu emisie fotoluminescentă pe bază de nanostructuri de carbon. Procedeu, conform invenției, constă în prepararea prealabilă a nanostructurilor de carbon dopate cu Fe(II) prin procesarea pirolitică a unui complex Fe(II)-N-hidroxifalimidă și introducerea acestora într-o matrice polimerică pe bază de poli(2-hidroxi-

etil metacrilat) reticulat cu poli(etilenglicol-diacrilat), rezultând un aerogel polimeric higrosensibil care prezintă o virare reversibilă a emisiei fotoluminescente de la albastru la verde în funcție de cantitatea de apă reținută de structura poroasă.

Revendicări: 2





## AEROGEL FOTOLUMINESCENT HIGROSENSIBIL PE BAZĂ DE NANOSTRUCTURI DE CARBON

Invenția se referă la un aerogel cu emisie fotoluminescentă dependentă de conținutul de apă reținut în structura sa poroasă și la un procedeu de obținere a acestuia. În stare uscată aerogelul prezintă o emisie fotoluminescentă situată în zona albastră a spectrului vizibil care virează către zona verde la expunerea într-un mediu umed, procesul fiind reversibil. Aerogelul higrosensibil, cu geometrie și porozitate controlate, este preparat prin dispersia unor nanostructuri de carbon dopate cu Fe(II) într-o soluție apoasă de 2-hidroxietil metacrilat și poli(etilenglicol diacrilat) urmată de fotopolimerizare și uscare în vacuum.

Se cunosc aerogeluri cu conținut de nanostructuri de carbon utilizabile ca senzori optici pentru detecția unor gaze, compuși organici sau anorganici. Astfel, au fost obținute aerogeluri utilizabile pentru detecția NOx și aldehide prin introducerea de nanostructuri de carbon în matrici pe bază de nanofibre de celuloză [1] sau silice [2]. Alte abordări asemănătoare au permis obținerea unor aerogeluri fotoluminescente utilizabile la detecția unor compuși aromatici volatili [3] sau a ionilor de lantanide/actinide [4]. Au fost de asemenea testate criogeluri obținute prin introducerea oxidului de grafen într-o matrice de poli(2-hidroxietil metacrilat) pentru utilizarea ca senzori în detecția HCl și NH<sub>3</sub> gazos [5]. Aerogeluri polimerice cu structură macroporoasă utilizabile în cromatografie sau ca medii de cultură celulară au fost preparate din criogeluri obținute prin polimerizarea în mediu apos [6]. Aerogeluri cu porozitate controlată pe bază de 2-hidroxietil metacrilat au fost preparate prin crio polimerizare obținându-se materiale cu aplicații în sisteme de filtrare a aerului [7] sau biomedical [8,9]. Nanostructuri fotoluminescente de carbon au fost preparate atât prin metode fizice (combustie, descărcare în arc electric, ablație laser) [10] cât și chimice (hidrotermale, piroliză) [11]. Doparea acestor nanostructuri cu diverse elemente chimice (azot, bor, zinc, mangan) [12-15] a condus la obținerea de nanostructuri de carbon cu eficiență ridicată a proceselor radiative implicate în emisia fotoluminescentă și/sau modificarea intervalului spectral de emisie.

Principalele dezavantaje ale aerogelurilor cu conținut de nanostructuri de carbon preparate până în prezent sunt:

- nu prezintă emisie fotoluminescentă dependentă de conținutul de apă reținută în structura poroasă;
- nu prezintă tranziția reversibilă a domeniului de emisie din zona albastră în zona verde a spectrului vizibil în funcție de cantitatea de apă reținută în structura poroasă.

Cele mai asemănătoare aerogeluri sunt cele preparate prin grefarea nanostructurilor de carbon pe o matrice de celuloză, obținându-se astfel un material poros cu fotoluminescența dependentă de prezența aldehydelor în mediul apos de analiză [1] și cele preparate din criogeluri de poli(2-hidroxiethyl-metacrilat) care permit reținerea unor gaze în sisteme de filtrare a aerului [7].

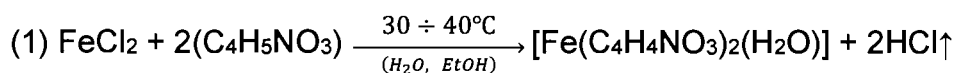
Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția este obținerea unui aerogel cu porozitate controlată și emisie fotoluminescentă spectral variabilă, reversibilă, în funcție de conținutul de apă reținut în structura poroasă.

Soluția problemei constă în obținerea prealabilă a nanostructurilor de carbon dopate cu Fe(II) prin procesarea pirolitică a unui complex Fe(II)-N-hidroxifitalimidă și introducerea acestora într-o matrice polimerică pe bază de poli(2-hidroxiethyl metacrilat) reticulat cu poli(etilenglicol-diacrilat).

Principalele avantaje ale invenției propuse sunt:

- obținerea unui aerogel fotoluminescent care prezintă o tranziție cromatică din zona albastră în zona verde a spectrului vizibil la creșterea conținutului de apă reținut în structura poroasă;
- tranziție cromatică reversibilă și graduală în funcție de conținutul de apă;
- procedeu de obținere care permite modificarea caracteristicilor dimensionale/geometrice și a dimensiunii porilor în funcție de aplicația vizată.

Conform invenției, obținerea aerogelului fotoluminescent higrosensibil implică o primă etapă de preparare a nanostructurilor de carbon dopate cu Fe(II) prin procesarea pirolitică a unui complex Fe(II)-N-Hidroxifitalimidă. Complexul este preparat la un raport de combinare metal/ligand de  $\frac{1}{2}$  în urma reacției dintre clorura feroasă ( $\text{FeCl}_2$ ) și N-Hidroxifitalimida ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_3$ ) într-un mediu de reacție format din 60% apă - 40% alcool etilic. Procesul de complexare decurge conform reacției (1) la temperatura de 30-40°C, sub agitare moderată timp de 24 ore.



Precipitatul rezultat în urma reacției de complexare este separat de mediul de reacție prin centrifugare moderată la 2000-3000 RPM timp de 10 min. După centrifugare, se elimină

supernatantul, precipitatul umed fiind colectat într-un vas de sticlă. Purificarea complexului se realizează prin adăugarea sub agitare magnetică de apă bi-distilată, urmată de centrifugare și re-colectarea precipitatului rezultat. Operația de purificare se repetă de min. 3 ori pentru eliminarea completă a compușilor solubili (complecși parțial coordinați, reactanți, HCl). Complexul purificat este uscat la vid și depozitat într-un recipient etanș pentru evitarea retenției de apă. Prepararea nanostructurilor de carbon dopate cu Fe(II) se realizează prin piroliza parțială a complexului la o temperatură de 200-210°C, în atmosferă de azot. Procesul pirolitic se desfășoară într-un recipient de cuarț, expunerea termică la temperatura menționată fiind de 7 min. Produsul rezultat în urma procesului pirolitic prezintă o structură compusă dintr-un miez grafitic la care sunt atașate grupe chimice reziduale de tipul C=O, C-N-O-Fe, N-OH etc. Dopantul (Fe(II)) se regăsește localizat atât în miezul grafitic cât și legat la grupele funcționale reziduale atașate. După terminarea procesului pirolitic, masa de reacție este inundată brusc cu apă la temperatura de 3-4°C rezultând o dispersie de nanostructuri de carbon dopate cu Fe(II). În continuare, dispersia de nanostructuri de carbon este centrifugată la 15000 RPM timp de 15 min. Supernatantul rezultat este colectat și recentrifugat în aceleași condiții, obținându-se o dispersie apoasă de nanostructuri de carbon dopate cu Fe(II). În cea de a doua etapă, aerogelul higrosensibil este preparat după cum urmează: în dispersia apoasă de nanostructuri de carbon dopate cu Fe(II) se adaugă sub agitare 2-hidroxietil metacrilat și poli(etilenglicol diacrilat) ( $M_n=250$ ) într-un raport masic de cca. 1/10. În soluția rezultată se adaugă sub agitare 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxi etoxi)fenil]-2-metil-1-propanonă care are rol de fotoinițiator al procesului de polimerizare. Fotopolimerizarea se realizează în cca. 24 ore la temperatura de -14°C în prezența luminii furnizate de o sursă UV cu emisie la 370 nm. La sfârșitul procesului de fotopolimerizare rezultă un criogel care este în continuare liofilizat obținându-se un aerogel a cărui porozitate poate fi facil ajustată din cantitatea de apă inițială în care se face dispersia de nanostructuri de carbon dopate cu Fe(II) sau raportul dintre aceasta și cantitățile de 2-hidroxietil metacrilat și poli(etilenglicol diacrilat) utilizate. La cantități mici de apă se obțin aerogeluri rigide cu porozitate scăzută iar în cazul în care cantitatea de apă este marită aerogelul devine flexibil, cu o structură fibroasă, porozitate ridicată și dimensiuni mari ai porilor. Geometria și caracteristicile dimensionale ale aerogelului higrosensibil astfel obținut depind de forma recipientului în care are loc procesul de foto-polimerizare. În stare uscată aerogelul higrosensibil prezintă o emisie fotoluminescentă situată în zona albastră care virează către zona verde a spectrului vizibil în funcție de conținutul de apă reținut în structura

poroasă. Tranziția de culoare este reversibil dependentă și proporțională cu conținutul de apă.

În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției în vederea obținerii unui aerogel higrosensibil pe bază de nanostructuri de carbon.

- Într-o procedură experimentală tipică etapa inițială de preparare a complexului Fe(II)-N-Hidroxiftalimidă implică dizolvarea a 0,64 g FeCl<sub>2</sub> anhidru în 10 mL apă bi-distilată și într-un recipient de sticlă separat a 1,7 g N-Hidroxiftalimidă într-un amestec de 15 mL H<sub>2</sub>O/20 mL etanol. Dizolvarea ambilor reactanți decurge sub agitare la temperatura de 35-40°C. După dizolvarea completă, cele două soluții se amestecă sub agitare energetică menținându-se temperatura de 35-40°C. Reacția de complexare durează cca. 24 ore obținându-se complexul sub forma unui precipitat de culoare maro închis. Separarea precipitatului de mediul de reacție se realizează prin centrifugare la 2000-3000 RPM timp de cca. 10 min. după care se elimină supernatantul, adăugându-se în vederea purificării peste precipitatul umed cca. 30 mL apă bi-distilată (sub agitare energetică) ulterior reluându-se centrifugarea. Această procedură de purificare se reia de minim 3 ori pentru îndepărtarea precursorilor nereacționați și a HCl rezultat din reacție. Complexul purificat umed este uscat la vid obținându-se o pulbere de culoare maro închis care trebuie depozitată într-un recipient etanș pentru evitarea retenției de apă din mediul ambiental. Etapa de preparare a nanostructurilor de carbon dopate cu Fe(II) implică procesarea termică a cca. 0,3 g complex la o temperatură de 200-210°C, timp de 7 min. Piroliza complexului are loc într-un recipient de cuarț folosindu-se o sursă de aer cald cu temperatură și debit controlate. După finalizarea procesului de piroliză parțială, produsul de descompunere din recipientul de cuarț este rapid inundat cu cca. 20 mL de apă bidistilată la temperatura de 3-4°C, obținându-se astfel o dispersie apoasă de nanostructuri de carbon dopate cu Fe(II). Dispersia apoasă rezultată este centrifugată timp de 10 min. la 15000 RPM. Pentru selecția dimensională a nanostructurilor de carbon dopate cu Fe(II) suspendați în apă, supernatantul colectat este din nou centrifugat în aceleași condiții. Se obțin cca. 15 mL de dispersie apoasă conținând nanostructurile de carbon dopate cu Fe(II) cu dimensiuni cuprinse în intervalul 20 -40 nm. Pentru prepararea aerogelului se dizolvă 1,2 mL de 2-hidroxietyl metacrilat și 0,1 mL poli(etilenglicol diacrilat) în cei 15 mL dispersie apoasă de nanostructuri de carbon. Soluția se agită cca. 20 min. după care se adaugă 0,03 g 2-Hidroxi-1-[4-(2-hidroxi)fenil]-2-metil-1-propanonă (fotoinițiator). În această etapă, dizolvarea fotoinițiatorului și omogenizarea soluției au loc în absența luminii pentru evitarea inițierii premature a procesului de polimerizare. Soluția

omogenizată este adusă într-un recipient cilindric din polietilenă și racită la  $-14^{\circ}\text{C}$  într-o baie termostată, concomitent fiind expusă la o sursă UV (370 nm) de laborator. Procesul de polimerizare durează cca. 24 ore obținându-se un criogel care este în continuare liofilizat. Se obține astfel un aerogel fotoluminescent higrosensibil cu geometrie cilindrică care prezintă o emisie localizată în zona albastră a spectrului vizibil. La retenția apei în structura poroasă, emisia fotoluminescentă virează către zona verde a spectrului în funcție de conținutul de umiditate.

## Revendicări

1. Aerogel polimeric higrosensibil pe bază de nanostructuri de carbon dopate cu Fe(II) **caracterizat prin aceea că** prezintă o virare reversibilă a emisiei fotoluminescente de la albastru la verde în funcție de cantitatea de apă reținută în structura poroasă.

2. Procedeu de obținere a unui aerogel higrosensibil **caracterizat prin aceea că** implică introducerea unor nanostructuri de carbon dopate cu Fe(II) preparate prin procesarea pirolitică a unui complex Fe(II)-N-Hidroxiftalimidă într-o matrice poroasă reticulată cu poli(etilenglicol diacrilat) care rezultă din fotopolimerizarea 2-hidroxietil metacrilatului la temperatura de 259K în prezența unui fotoinițiator și a radiației UV urmată de liofilizare.