



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00807**

(22) Data de depozit: **03/12/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2022 BOPI nr. **6/2022**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **ANICĂI LIANA JEANINA,
STR.BRAȘOVENI NR.3, BL.7, SC.2, AP.59,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PETICA AURORA, STR.IONEL PERLEA,
NR.9A, ET.2, AP.4, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ENACHESCU MARIAN, STR.URANUS,
NR.98, BL.U8, SC.D, AP.79, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ANASTĂSOAIE VERONICA,
STR.MIHAI VITEAZU, NR.38,
SAT GOIOASA,
COMUNA AGĂȘ, BC, RO;**
• **LAZAR OANA ANDREEA, X,
COMUNA SURAIA, VN, RO;**
• **CRISTEA VICTORIA CECILIA,
STR.ALEXANDRU VLAHUȚĂ, NR.21,
BL.C1, AP.45, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **CERNAT ANDREEA, STR.BUNĂ ZIUA,
NR.37A, BL.E2A, ET.2, AP.11,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **POTECA TEODOR DAN,
STR.PRIMĂVERII, NR.4, OTOPENI, IF, RO**

(54) **PROCEDEU ELECTROCHIMIC DE OBȚINERE A
NANOFIRELOR DE BISMUT DIN LICHIDE IONICE PE BAZĂ
DE CLORURĂ DE COLINĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu electrochimic de obținere a nanofirelor de Bi utilizând drept electrolit lichide ionice pe bază de clorură de colina, cu impact minim asupra mediului, nanofirele având aplicații în construirea unor electrozi de detecție electrochimică a diferiților analiți. Procedeu conform invenției constă în utilizarea unui electrolit pe bază de amestecuri eutectice conținând clorură de colina și acid oxalic cu raportul molar de 1: 1 la care se adaugă 0,02...0,05 M BiCl₃ și 0,5...0,1 g/l PVP10, aplicându-se un curent continuu la densități de curent cuprinse între 25...50 mA/cm², la o temperatură de 85±5°C, timp de 30...60 min., cu agitare magnetică, utilizând un catod din bandă de Cu și un anod de grafit, în urma căruia se

obține un material nanostructurat care, după separarea de mediul electrolitic, este spălat cu apă deionizată și etanol, filtrat și uscat cu aer cald, rezultând în final nanofire cristaline de Bi. Nanofirele de Bi conform invenției se prezintă sub forma unor mănuchiuri de fire uniforme, cu lungimi cuprinse între 1,5...3,6 μm, cu diametre cuprinse între 70...120 nm, cu care se realizează amestecuri omogene în soluții hidroalcoolice de Nafion 5...10% din care se obțin electrozii modificați adecvați pentru detecția electrochimică a acidului folic și a apei oxigenate.

Revendicări: 2

Figuri: 5

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MARCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2020 ee 807
Data depozit	03-12-2020

14

PROCEDEU ELECTROCHIMIC DE OBTINERE A NANOFIRELOR DE BISMUT DIN LICHIDE IONICE PE BAZA DE CLORURA DE COLINA

Invenția se referă la un procedeu electrochimic de obținere a nanofirelor de bismut (Bi) utilizând drept electrolit lichide ionice pe baza de clorura de colina, cu impact minim asupra mediului, cu aplicații în construirea unor electrozi de detecție electrochimică a diferiților analiți.

Este cunoscut faptul că electrozii pe baza de Bi reprezintă o soluție viabilă și cu impact minim asupra mediului în electroanaliză, înlocuind cu succes electrozii de mercur, în special pentru detecția metalelor grele (de exemplu: Zn, Cd, Pb), fiind caracterizați printr-o supratensiune catodică a hidrogenului relativ ridicată, o bună stabilitate mecanică, un raport ridicat al semnalului față de zgomot și o interferență neglijabilă a oxigenului [V Jovanovski, S.B. Hočevár, B. Ogorevc, *Bismuth electrodes in contemporary electroanalysis*, Current Opinion in Electrochemistry 3 (2017) 114-122; W. Z. Wang, B. Poudal, Y. Ma, Z.F. Ren, *Shape control of single crystalline bismuth nanostructures*, J. Phy. Chem. B 110 (51) (2006) 25702-6]. Nanostructurile de Bi sub formă de nanofire (asa numită arhitectura 1D) având mărime și formă controlată și suprafața specifică ridicată sunt materiale adecvate de electrod în vederea construirii senzorilor/biosenzorilor și pentru detecția electrochimică a unor biomolecule de interes cum sunt acidul folic, vitamina B12, cisteina, progesteronul, etc.

Prepararea nanofirelor de Bi se realizează de obicei prin metode electrochimice utilizând diferite morfologii poroase drept template (de exemplu o matrice poroasă de policarbonat sau alumina anodică), metode chimice sau depunere chimică în vapori – CVD, utilizând medii apoase care conțin compusi ai Bi drept precursor metallic, cum sunt BiCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

Procedeele cunoscute pentru obținerea nanofirelor de Bi sunt după cum urmează:

- brevetul de invenție SUA 2001/6,187,165 B1 prezintă obținerea nanofirelor de bismut prin electrodepunere utilizând o membrană de policarbonat având diametrul porilor de 400 nm și un electrolit apos a cărui compoziție include azotat de bismut pentahidrat, hidroxid de potasiu, glicerina și acid tartric. Soluția rezultată este corectată cu acid azotic pentru a atinge o valoare a pH-ului de 0,9. Procesul de electrodepunere este realizat într-o celulă cu trei electrozi, în care electrodul de lucru este membrana de policarbonat, pe care, pentru realizarea contactului electric, se depune un strat metalic subțire de Au prin sputtering, la un potențial de -30mV față de un electrod de referință de Ag^+/AgCl și drept contraelectrod este utilizată platina. Folosind acest proces se obțin nanofire de Bi semi-metalice cu diametre cuprinse între 10 μm și 15 nm, având o magnetorezistență ridicată și proprietăți electronice diferite de cele ale metalelor comune, cu aplicabilitate în dispozitivele magnetorezistive. Dezavantajul acestui procedeu îl reprezintă

utilizarea unor acizi si baze tari cum este cazul acidului azotic, a hidroxidului de potasiu, , care necesita precautii pentru manipulare atat in cazul prepararii electrolitului cat si a tratarii ulterioare a solutiilor epuizate;

- brevetul de inventie SUA 2010/0316874 A1 utilizeaza pentru sinteza un proces de transport in faza de vapori, constand in evaporarea unei pulberi de bismut plasate intr-un reactor-tub de cuar, pe un substrat izolator sau semiconductor, de preferinta din siliciu, utilizand argon drept gaz inert purtator, la un anumit debit si o anumita presiune. Temperatura reactorului este mentinuta in domeniul 600-800°C si cea a substratului intre 100-200 °C, pentru durate de reactie cuprinse intre 5 min. si 1 h. Pe baza acestui procedeu s-au preparat nanofire de Bi avand diametre de 50-300 nm si lungimi de ordinul zecilor de microni. Dezavantajul acestei metode consta in necesitatea unor dispozitive/echipamente specializate, utilizarea unor materiale relativ costisitoare si necesitatea precautiilor majore pentru manipularea gazelor la temperaturi ridicate;

- in brevetul de inventie SUA 2011/ 8,070,930 B2 nanofirele metalice sunt fabricate prin electrodepunere din electroliti aposi cu continut de metal sau oxid metalic pe un substrat de grafit construit in trepte; conform primei metode, cand este depus oxid metalic, acesta este apoi redus in faza gazoasa (hidrogen) la temperaturi ridicate de 500°C, obtinandu-se nanofire metalice, asa cum este exemplificat pentru obtinerea nanofirelor de molibden care, inglobate intr-un film de polistiren, se pot utiliza in dispozitive electronice, interconectori sau senzori. A doua metoda consta in electrodepunerea directa a metalului din solutii apoase care contin saruri metalice, exemplificata prin obtinerea nanofirelor de paladiu din electroliti acizi cu continut de 2,0 mM Pd²⁺, la potentiale foarte scazute si densitati de curent din domeniul 5-50 µA, care, initial, favorizeaza obtinerea de nuclee metalice, si apoi, pe masura continuarii procesului, devin nanofire cu diametre de 200nm, dupa o durata de cca. 10 minute. Ulierior, acestea sunt inglobate intr-un film subtire de polistiren si apoi desprinse de pe suprafata electrodului de grafit, si incorporate in circuite electronice sau senzori. Dezavantajul acestor metode este reprezentat de necesitatea aplicarii mai multor etape intermediare, ca si a utilizarii unui substrat de grafit de constructie speciala.

-in brevetul de inventie SUA 2018/0072586 A1 se descrie o metoda de obtinere a nanofirelor compozite de tip Bi-TiO₂ utilizand solutii cu continut de polivinilpirolidona (PVP) si Bi(NO₃)₃ la care se adauga N-N dimetilformamida (DMF), tetrabutyl titanat si acetilacetona, in conditii de agitare magnetica de peste 6 h, iar solutia rezultata este supusa unui proces de electrospinning la 15 kV (procedeu in care sarcina electrica este utilizata pentru a forma fibre subtiri dintr-un lichid) care faciliteaza formarea unor nanofibre ce ulterior sunt supuse unei etape de ardere pentru indepartarea materiei organice la 600°C si unei etape de reducere si sinterizare in atmosfera reductoare de hidrogen. Dezavantajul acestei metode consta in necesitatea unor

dispozitive/echipamente specializate, utilizarea unor materiale relativ costisitoare si necesitatea precautiilor majore pentru manipularea reactivilor organici si a gazelor (hidrogen) la temperaturi ridicate.

Procedee electrochimice cunoscute de obtinere a nanofirelor de Bi au fost raportate in [C.G. Jin, G.W. Jiang, W.F. Liu, W.L. Cai, L.Z. Yao, L.Z. Yao, X.G. Li, *Fabrication of large-area single crystal bismuth nanowire arrays*, J. Mater. Chem. 13 (2003) 1743-1746; S. K. Panda, D. Han, H. Yoo, H. Shin, H. Park, and J. Xub, *Synthesis of Step-Shaped Bismuth Nanowires—An Approach Towards the Fabrication of Self-Homojunction*, Electrochemical and Solid-State Letters 14 (6) (2011) E21-E24; L. Li, Y. Zhang, G. Li, L. Zhang, *A route to fabricate single crystalline bismuth nanowire arrays with different diameters*, Chemical Physics Letters 378 (2003) 244-249], cand a fost utilizata o membrana poroasa „hard” de alumina anodica utilizand fie curentul continuu, fie curentul in impulsuri. Dezavantajul procedeeilor de electrodepunere a nanofirelor de Bi utilizand membranele poroase drept template il constituie etapa de dizolvare a acesteia pentru eliberarea nanofirelor, care de obicei necesita tratamente specifice, dificile si laborioase.

Procedee chimice cunoscute pentru obtinerea nanofirelor de Bi au fost raportate in [Y. Li, Y. Zhao, G. Wu, J. Zhao, *Facile and Efficient Synthesis of Bismuth Nanowires for Improved Photocatalytic Activity*, Inorganic Chemistry 55 (2016) 4897–4905; Y. Wang K. S. Kim, *Large-scale polyol synthesis of single-crystal bismuth nanowires and the role of NaOH in the synthesis process*, Nanotechnology 19 (26) (2008) 265303-26539], cand pentru controlul morfologiei nanofirelor de Bi, in timpul procesului de reducere a fost adaugata polivinilpirolidona (PVP) unei solutii de BiCl_3 , in prezenta unui agent reductor care poate fi hipofosfit de sodiu sau etilenglicol si a hidroxidului de sodiu. Un dezavantaj al acestei solutii il reprezinta durata procesului de sinteza care nu poate fi mai mica de 3.5 h, cat si respectarea unei secvente de reactie relativ stricte.

Pentru eliminarea dezavantajelor utilizarii solutiilor apoase sau organice pentru sinteza diferitelor nanostructuri metalice/semi-metalice/oxidice, un nou sistem de lichide ionice cu o buna stabilitate sub actiunea apei si a aerului a fost raportat in [Brevet US 2004/0097755 A1] si are la baza amestecurile eutectice dintre o sare cuaternara de amoniu, respectiv clorura de 2-hidroxiethyl-trimetil-amoniu, cunoscuta si drept clorura de colina si un compus capabil de a conduce la formarea unor legaturi de hidrogen, din clasa amidelor (ureea), a alcoolilor (etilenglicol), a acizilor carboxilici sau a sarurilor metalice hidratate. Aceste sisteme au un impact minim asupra mediului si preturi accesibile, fiind in special utilizate pentru electrodepunerea metalelor cu structura nanocristalina, sinteze de nanomateriale si sinteze organice.

Problema pe care o rezolva inventia este stabilirea conditiilor optime pentru sinteza electrochimica a nanofirelor de Bi printr-un proces electrochimic utilizand un electrolit pe baza de lichide ionice care au la baza amestecuri eutectice de tip clorura de colina-acid oxalic (1:2 raport molar) cu adaosuri de BiCl_3 drept precursor semi-metalic, polivinilpirolidona (PVP) si etilen glicol (EG) drept directori de morfologie.

Procedeul, conform invenției, elimina dezavantajele procedeelor cunoscute de electrodepunere a Bi din electroliti apoși in care procesul de electrodepunere este limitat de fereastra electrochimica îngusta si de degajarea hidrogenului, sau de tratamente ulterioare de reducere in atmosfera de hidrogen la temperaturi ridicate, prin aceea ca se utilizează un mediu electrolitic din lichide ionice pe baza de amestecuri eutectice clorura de colina-acid oxalic (1:1 raport molar, notat ILOx) la care se adauga 0,02...0,05 M clorura de bismut drept precursor semi-metalic si un surfactant/ stabilizator si anume polivinil-pirolidona cu greutate moleculara de 10000 (notat PVP10) având o concentrație de 0,05...0,1 g/L, in care are loc procesul electrochimic de sinteza al nanofirelor de Bi, utilizând o celula electrochimica cu doi electrozi, in care catodul este din cupru si anodul din grafit si aplicând curentul continuu la densitati de curent in domeniul 20...50 mA/cm² la o temperatura de 85 ± 5 ° C si o durata a procesului de 30...60 min. sub agitare magnetica, obținându-se nanofire de bismut care se indeparteaza de pe suprafata catodului, se spală cu apa calda deionizata si etanol, se filtrează, se colectează si se usucă cu aer cald, rezultând in final o pulbere neagra de nanofire de bismut având lungimi ale firelor in domeniul 1,5...3,6 μm si diametre intre 70...120 nm, adecvata pentru construirea materialelor de electrod din componenta senzorilor/biosenzorilor electrochimici, datorita suprafetei specifice ridicate care facilitează o acțiune electrocatalitica superioara.

Procedeul conform invenției prezinta urmatoarele avantaje:

- este usor de aplicat, in conditii tehnologice accesibile, cu echipamente uzuale si simple, fara necesitatea supravegherii permanente a procesului;
- este un procedeu cu impact minim asupra mediului, ce utilizeaza reactivi chimici care nu necesita masuri speciale de manipulare; clorura de colina este un reactiv care apartine "chimiei verzi", fiind cunoscuta si drept vitamina B4, utilizata ca adaos in hrana pasarilor;
- permite operarea in conditii atmosferice, deoarece aceste sisteme de lichide ionice nu sunt inflamabile, au o presiune de vapori foarte scazuta, sunt stabile sub actiunea apei si a oxigenului atmosferic, au vascozitati comparabile cu cea apei si conductibilitati ionice de pana la 0,1 (Ω cm)⁻¹, nu induc pericole asupra sanatatii umane;
- permite obtinerea nanofirelor de Bi prin electrodepunere in matrice stagnanta soft, care inlatura dezavantajul dizolvării membranelor de policarbonat sau alumina anodica, care utilizeaza de obicei substante chimice puternic corozive si/sau toxice;

- permite obtinerea nanofirelor de Bi cristaline, cu lungimi in domeniul 1,5...3,6 μm si cu diametre intre 70-120 nm, in functie de densitatea de curent aplicata si durata procesului;
- permite construirea electrozilor modificați obținuți prin depunerea unor amestecuri de nanofire de Bi si soluții de Nafion pe substraturi carbonice (de ex. electrozi din carbon vitros, electrozi serigrafiați din materiale carbonice);
- permite realizarea platformelor de detecție analitica prin metode electrochimice cu care se pot analiza cantitativ biomolecule cum sunt acidul folic si apa oxigenata (subprodus al reacțiilor biochimice).

Nanofirele de bismut obținute conform prezentei propuneri de inventie, au fost caracterizate din punct de vedere al structurii prin difracție de raze X, al morfologiei si al compoziției prin microscopie electronica de baleiaj SEM asociata cu analiza elementala EDX, iar din punct de vedere al efectului electrocatalitic si al capabilităților de detecție prin evaluarea electrochimica a răspunsului fata de acid folic si apa oxigenata utilizând voltametria ciclica si înregistrând voltamogramele in soluție tampon Britton-Robinson 0,04M (pH=4,5), respectiv PBS 0.02M (pH=7,4), in condiții staționare la temperatura camerei (25°C).

Se prezinta in continuare doua exemple nelimitative de realizare a procedului conform inventiei, in legatura cu Figurile 1 - 6 care reprezinta:

Figura 1 – Difractograma de raze X pentru nanofirele de Bi obtinute electrochimic din sisteme pe baza de lichide ionice de tip ILOx (amestecuri eutectice clorura de colina-acid oxalic in raport molar 1:1);

Figura 2– Micrografii SEM pentru nanofire de Bi obtinute electrochimic la o temperatura de 85 ± 5 °C din sisteme tip ILOx cu un continut de: (a) 50mM BiCl_3 aplicand o densitate de curent de 25 mA/cm^2 pentru 60 min.; (b) 50 mM BiCl_3 + 0.1 g/L PVP10 aplicand o densitate de curent de 25 mA/cm^2 pentru 30 min.; (c) 50 mM BiCl_3 + 0.1 g/L PVP10 aplicand o densitate de curent de 50 mA/cm^2 pentru 60 min.;

Figura 3 – (a) Distributia elementala EDX de-a lungul (stanga) si transversal (dreapta) in cazul unui nanofir de Bi; (b) Profilul linear corespunzator la o magnitudine de x25K in imagine de electroni secundari;

Figura 4 – (a) Voltamograme ciclice comparative pentru evidentierea efectului electrocatalitic al nanofirelor de Bi depuse pe un electrod de carbon vitros fata de procesul de reducere electrochimica al acidului folic avand concentratia de $225 \mu\text{M}$ in solutie tampon Britton-Robinson 0,04M (pH=4,5): (a1) electrod de carbon vitros; (a2) electrod de carbon vitros modificat cu nanofire de Bi obtinute conform procedului inventiei din exemplul 1; (b) voltamograme ciclice comparative pentru un electrod de carbon vitros modificat cu nanofire de

Bi obtinute conform procedurii inventiei din exemplul 1 in cazul unor concentratii diferite de acid folic (viteza de baleiere a potentialului de 50 mV/s).

Figura 5 – (a) Voltamograme ciclice comparative pentru evidentierea efectului electrocatalitic al nanofirelor de Bi depuse pe un electrod planar imprimat de grafit fata de procesul de reducere electrochimica al apei oxigenate avand concentratia de 20 mM in solutie tampon PBS pH=7,4 (curba 1 – electrod nemodificat; curba 2 – electrod modificat cu nanofire de Bi obtinute conform procedurii inventiei din exemplul 2); (b) voltamograme ciclice inregistrate pe electrodul planar imprimat de grafit modificat cu nanofire de Bi conform procedurii inventiei din exemplul 1 pentru diferite concentratii de apa oxigenata in domeniul 0-100 mM H₂O₂; (c) dreptele de calibrare pentru doua configuratii de electrozi modificati cu nanofire de Bi: curba (1) – nanofire de Bi avand concentratia de 0,5 mg/mL si curba (2) avand concentratia de 1 mg/mL.

Exemplul 1

Intr-o celula electrolitica de sticla cu o capacitate de 100 cm³ se introduc 50 mL de lichid ionic ILOx format din eutecticul clorura de colina - acid oxalic (1:1 raport molar), in care se dizolva 50 mM BiCl₃ (clorura de bismut) la o temperatura de cca. 90 °C si apoi se adauga 0,1 g/L respectiv 0,005 g PVP 10 (polivinil-pirolidona). In celula cu electrolitul astfel obtinut se introduce un catod de cupru sub forma de banda cu o grosime de 0,1 mm si dimensiunea de 70x25 mm, pregătit anterior prin degresare in acetona, spalare cu apa deionizata, decapare in solutie apoasa HNO₃ 10%, spalare cu apa deionizata si uscare, astfel incat in electrolit este imersata o suprafata de cca. 8 cm². Drept contraelectrod (anod) se introduce un electrod din grafit pozitionat paralel cu electrodul de cupru, iar raportul suprafetelor anod:catod este de minim 1:1. Pentru electrodepunere se aplica diferite valori ale densității de curent in domeniul 25-50 mA/cm² pentru durate de depunere intre 30-60 minute, la o temperatura de 85 ± 2°C, in conditii de agitare magnetica. După terminarea procesului electrochimic de sinteza, nanofirele de Bi obtinute sunt îndepărtate de pe catodul de cupru prin spalare cu apa calda deionizata si etanol, dupa care se filtreaza, se colecteaza si se usuca cu aer cald.

Analiza prin difracție de raze X a materialului rezultat (Figura 1) evidentiaza obtinerea unui material cu un inalt grad de cristalinitate, in care bismutul prezinta orientarea cristalina preferentiala (012), in conformitate cu cardul de identificare specific (PDF Card No. 01-085-1329). Aplicand formula lui Scherer ($d = 0,9\lambda/(\beta\cos\theta)$), unde λ este lungimea de unda a radiatiei X, θ este unghiul de difractie si β este latimea integrala a peakului) s-au determinat dimensiuni ale cristalitelor de cca 40-45 nm.

Analizele de evaluare a morfologiei nanofirelor de Bi obtinute aplicând procedeul conform invenției utilizând microscopia electronica de baleiaj – SEM (Figura 2), arata formarea

unor mănunchiuri de nanostructuri de Bi, având o morfologie sub forma de fire cu un diametru de cca 100 nm și o lungime de cca 1,5 μm (Figura 2a). Adaosul de PVP10 (Figura 2b și Figura 2c) conduce la formarea unor nanostructuri 1D de Bi mai bine definite, nanofirele formate având lungimi de cca 2,5-2,8 μm și diametre de până la 120-150 nm pentru domeniul de densități de curent aplicat.

A fost determinată compoziția elementală a nanofirelor de Bi obținute conform procedurii invenției, utilizând analiza EDX (Figura 3). S-au calculat valori ale procentelor de masă de 85% Bi și 15% O, care sunt uniform distribuite în componenta nanofirelor de Bi așa cum ilustrează profilul liniar la o magnitudine de $\times 25\text{K}$ prezentat în Figura 3b.

Nanofirele de bismut astfel obținute se utilizează pentru evaluarea efectului electrocatalitic față de procesul de reducere electrochimică al acidului folic utilizând o concentrație de 225 μM în soluție tampon Britton-Robinson 0,04M (pH=4,5). Astfel, s-au preparat electrozi de carbon vitros modificați cu nanofire de Bi aplicând următoarea procedură de depunere: într-un pahar Berzelius de 10 cm^3 se cântăresc cca 5mg de catalizator, la care se adaugă 2 mL apă distilată, 250 μL 2-propanolol și 26 μL soluție Nafion 5%. Amestecul se omogenizează în baie de ultrasonare timp de 45 min. la temperatura camerei. Din acest amestec se iau 5 μL și se aplică pe electrodul de carbon vitros, se usucă la etuvă timp de 4 ore și apoi acesta se supune testelor prin voltametrie ciclică, utilizând o viteză de baleiere de 50 mV/s, la 25°C, în condiții staționare. Soluția Britton-Robinson utilizată se prepară conform metodologiei prezentate în [J.E. Reynolds III, M. Josowicz, R. B. Vegh, K.M. Solntsev, *Spectral and Redox Properties of the GFP Synthetic Chromophores as a Function of pH in buffered media*, Chem. Commun. 49 (2013)7788-7790, Electronic Supplementary Material]. Voltamogramele înregistrate (Figura 4a) evidențiază un curent de reducere electrochimică a acidului folic de circa 10 ori mai mare în cazul electrodului modificat cu nanofire de Bi comparativ cu electrodul simplu de carbon vitros, demonstrând efectul electrocatalitic al materialului sintetizat. De asemenea, există o dependență direct proporțională între valoarea curentului de pic de reducere electrochimică și concentrația de acid folic din soluție (Figura 4b) în prezența electrodului modificat cu nanofire de Bi, astfel încât acesta poate fi utilizat pentru construirea unui senzor pentru detecția electrochimică a acidului folic.

Exemplul 2

Intr-o celulă electrochimică de sticlă cu o capacitate de 100 cm^3 se introduc 50 mL de lichid ionic ILOx format din eutecticul clorura de colina - acid oxalic (1:1 raport molar), în care se dizolvă 50 mM BiCl_3 (clorura de bismut) la o temperatură de cca. 90 °C și apoi se adaugă 0,1 g/L respectiv 0,005 g PVP 10 (polivinil pirolidona). În celulă cu electrolitul astfel obținut se introduce un catod de cupru sub forma de bandă cu o grosime de 0,1 mm și dimensiunea de

70x25 mm, pregătit anterior prin degresare în acetona, spălare cu apă deionizată, decapare în soluție apoasă HNO_3 10%, spălare cu apă deionizată și uscare, astfel încât în electrolit este imersată o suprafață de cca. 8 cm^2 . Drept contraelectrod (anod) se introduce un electrod din grafit poziționat paralel cu electrodul de cupru, iar raportul suprafețelor anod:catod este de minim 1:1. Pentru electrodepunere, s-a aplicat o densitate de curent de 25 mA/cm^2 pentru o durată de depunere de 30 minute, la o temperatură de $85 \pm 2^\circ\text{C}$, în condiții de agitare magnetică. După terminarea procesului electrochimic de sinteză, nanofirele de Bi obținute sunt îndepărtate de pe catodul de cupru prin spălare cu apă caldă deionizată și etanol, după care se filtrează, se colectează și se usucă cu aer cald.

Nanofirele de Bi astfel obținute se utilizează pentru evidențierea efectului electrocatalitic față de procesul de reducere electrochimică al apei oxigenate având concentrația de 20 mM în soluție tampon PBS $\text{pH}=7.4$. S-au preparat suspensii de nanofire de Bi obținute conform procedurii invenției, prin amestecare cu Nafion 10 % (preparat în mediu hidroalcoolic 1:1) pentru concentrații finale de 0.5 mg/mL și 1 mg/mL și omogenizare prin ultrasonare timp de 15-30 minute, care au fost aplicate prin 5 depuneri succesive a câte unui volum de $5 \mu\text{L}$ pe suprafața de lucru a electrozilor planari imprimați de grafit (Metrohm Dropsens - Spania), cu o arie geometrică de $12,56 \text{ mm}^2$, după care a fost aplicat un flux de aer continuu până la uscarea suspensiei. Prezența nanofirelor de Bi pe electrodul modificat facilitează reducerea electrochimică al apei oxigenate (Figura 5a), fiind prezent picul de reducere bine definit la un potențial de cca $-0.6 \text{ V} / \text{Ag/AgCl}$. Voltamogramele înregistrate pentru electrodul modificat cu nanofire de Bi în soluții cu diferite concentrații de apă oxigenată în domeniul $0-100 \text{ mM}$ (Figura 5b) prezintă o dependență direct proporțională între valoarea curentului de pic de reducere electrochimică și concentrația de H_2O_2 din soluție. Dependentele dintre valoarea curentului de pic și concentrația analitului sunt liniare (Figura 5c), având coeficienți de corelare mai mari decât $0,99$ ceea ce demonstrează o liniaritate adecvată pentru determinări analitice, astfel încât nanofirele de Bi obținute conform procedurii invenției pot fi utilizate pentru construirea unui senzor pentru detecția electrochimică a apei oxigenate.

BIBLIOGRAFIE

1. V Jovanovski, S.B. Hočevar, B. Ogorevc, *Bismuth electrodes in contemporary electroanalysis*, Current Opinion in Electrochemistry 3 (2017) 114-122.
2. W. Z. Wang, B. Poudal, Y. Ma, Z.F. Ren, *Shape control of single crystalline bismuth nanostructures*, J. Phy. Chem. B 110 (51) (2006) 25702-6.
3. Brevet SUA US 2001/6,187,165 B1, C-L. Chien, P.C. Searson, K.Liu, *Arrays of semi-metallic bismuth nanowires and fabrication techniques therefor*, 13 February, 2001.
4. Brevet SUA US 2010/0316874 A1, B. Kim & J. In, *Fabrication method of bismuth single crystalline nanowire*, 16 Dec.2010.
5. Brevet SUA US 2011/ 8,070,930 B2, R.M. Penner, M.P. Zach, F. Favier, *Methods for fabricating metal nanowires*, 6 Dec. 2011.
6. Brevet SUA US 2018/0072586 A1, B. Liu, L. Li, *Bismuth-titanium oxide nanowire material used for photocatalysis and preparation method*, 15 Martie 2018.
7. C.G. Jin, G.W. Jiang, W.F. Liu, W.L. Cai, L.Z. Yao, L.Z. Yao, X.G. Li, *Fabrication of large-area single crystal bismuth nanowire arrays*, J. Mater. Chem. 13 (2003) 1743-1746.
8. S. K. Panda, D. Han, H. Yoo, H. Shin, H. Park, and J. Xub, *Synthesis of Step-Shaped Bismuth Nanowires—An Approach Towards the Fabrication of Self-Homojunction*, Electrochemical and Solid-State Letters 14 (6) (2011) E21-E24.
9. L. Li, Y. Zhang, G. Li , L. Zhang, *A route to fabricate single crystalline bismuth nanowire arrays with different diameters*, Chemical Physics Letters 378 (2003) 244-249.
10. Y. Li, Y. Zhao, G. Wu, J. Zhao, *Facile and Efficient Synthesis of Bismuth Nanowires for Improved Photocatalytic Activity*, Inorganic Chemistry 55 (2016) 4897–4905.
11. Y. Wang K. S. Kim, *Large-scale polyol synthesis of single-crystal bismuth nanowires and the role of NaOH in the synthesis process*, Nanotechnology 19 (26) (2008) 265303-26539.
12. Brevet SUA 2004/0097755 A1, A.Abbott, D.L.Davies, G.Capper, R.K.Rasheed, V.Tambyrajah, *Ionic liquids and their use as solvents*, May 20, 2004.
13. J.E. Reynolds III, M. Josowicz, R. B. Vegh, K.M. Solntsev, *Spectral and Redox Properties of the GFP Synthetic Chromophores as a Function of pH in buffered media*, Chem. Commun. 49 (2013)7788-7790, Electronic Supplementary Material.

REVEDICARI

1. Procedeu electrochimic de obtinere a nanofirelor de bismut aplicabile pentru construirea unor electrozi de detecție electrochimica a diferiților analiti, **caracterizat prin aceea ca** se aplica un curent continuu, la densitati de curent in domeniul 25...50 mA/cm², la o temperatura de 85 ± 5 °C, pentru o durata a procesului de 30....60 de minute si cu agitare magnetica, utilizand un catod din banda de cupru si un anod de grafit, intr-un electrolit cu impact minim asupra mediului, pe baza de amestecuri eutectice clorura de colina- acid oxalic (1:1 raport molar, notat ILOx) la care se adauga 0,02...0,05M BiCl₃ si 0,05...0,1g/l PVP10, obținându-se un material nanostructurat care, după separarea de mediul electrolitic, este spălat cu apa calda deionizata si etanol, filtrat si uscat cu aer cald, rezultând in final nanofire cristaline de bismut.
2. Nanofire de bismut, obtinute conform procedului de la revendicarea 1, **caracterizate prin aceea ca** se prezinta sub forma de manunchiuri de fire uniforme, cu lungimi de 1.5...3.6 μm si cu diametre intre 70...120 nm, cu care se realizeaza amestecuri omogene in solutii hidroalcoolice de Nafion 5...10% cu care se realizează electrozi modificați adecvați pentru detecția electrochimica a acidului folic si a apei oxigenate.

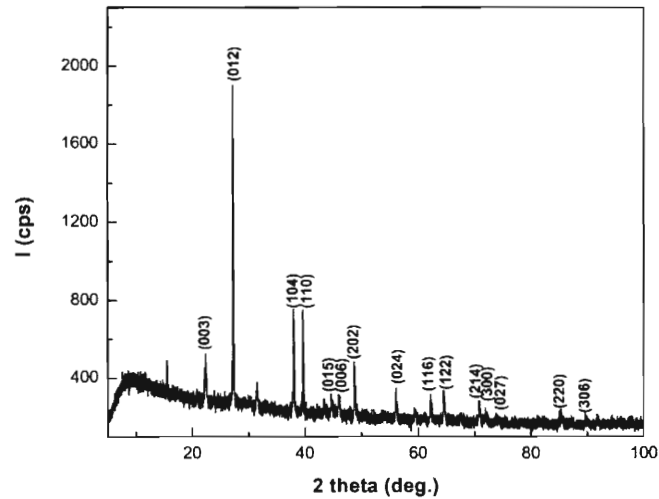
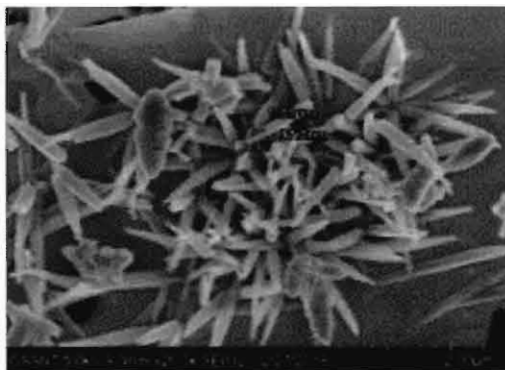
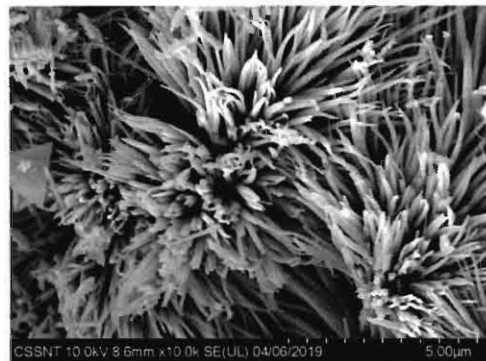


Figura 1- Difractograma de raze X pentru nanofire de Bi obtinute electrochimic din sisteme pe baza de lichide ionice de tip ILOx (amestecuri eutectice clorura de colina-acid oxalic in raport molar 1:1)



(a)



(b)



(c)

Figura 2- Micrografiile SEM pentru nanofire de Bi obtinute electrochimic la o temperatura de $85 \pm 5^\circ\text{C}$ din sisteme tip ILOx cu un continut de: (a) 50mM BiCl_3 aplicand o densitate de curent de 25 mA/cm^2 pentru 60 min.; (b) 50 mM BiCl_3 + 0.1 g/L PVP10 aplicand o densitate de curent de 25 mA/cm^2 pentru 30 min.; (c) 50 mM BiCl_3 + 0.1 g/L PVP10 aplicand o densitate de curent de 50 mA/cm^2 pentru 60 min.

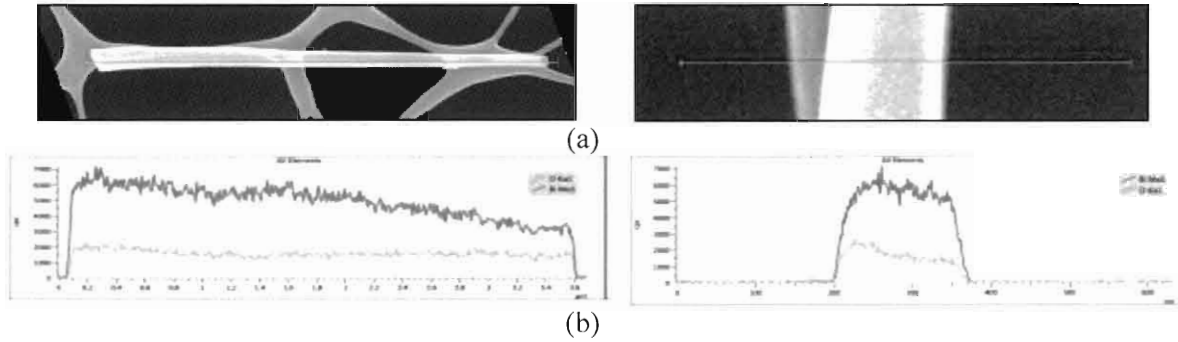


Figura 3 – (a) Distributia elementala EDX de-a lungul (stanga) si transversal (dreapta) in cazul unui nanofir de Bi; (b) Profilul linear corespunzator la o magnitudine de x25K in imagine de electroni secundari.

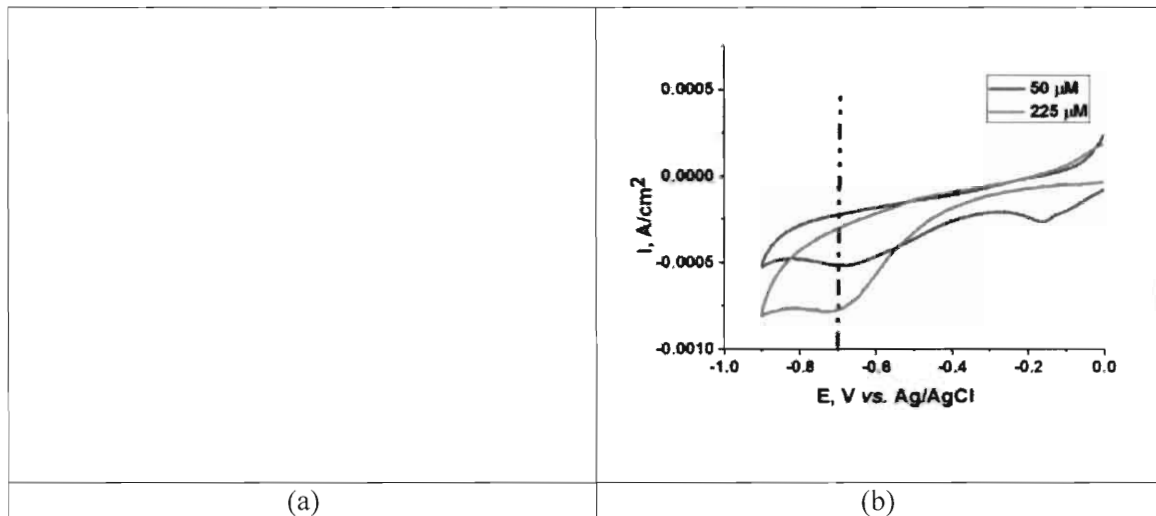


Figura 4 – (a) Voltamograme ciclice comparative pentru evidentiarea efectului electrocatalitic al nanofirelor de Bi depuse pe un electrod de carbon vitros fata de procesul de reducere electrochimica a acidului folic avand concentratia de 225 μM in solutie tampon Britton-Robinson 0,04M (pH=4.5): (a1) electrod de carbon vitros; (a2) electrod de carbon vitros modificat cu nanofire de Bi obtinute conform procedului inventiei din exemplul 1; (b) voltamograme ciclice comparative pentru un electrod de carbon vitros modificat cu nanofire de Bi obtinute conform procedului inventiei din exemplul 1 in cazul unor concentratii diferite de acid folic (viteza de baleiere a potentialului de 50 mV/s).

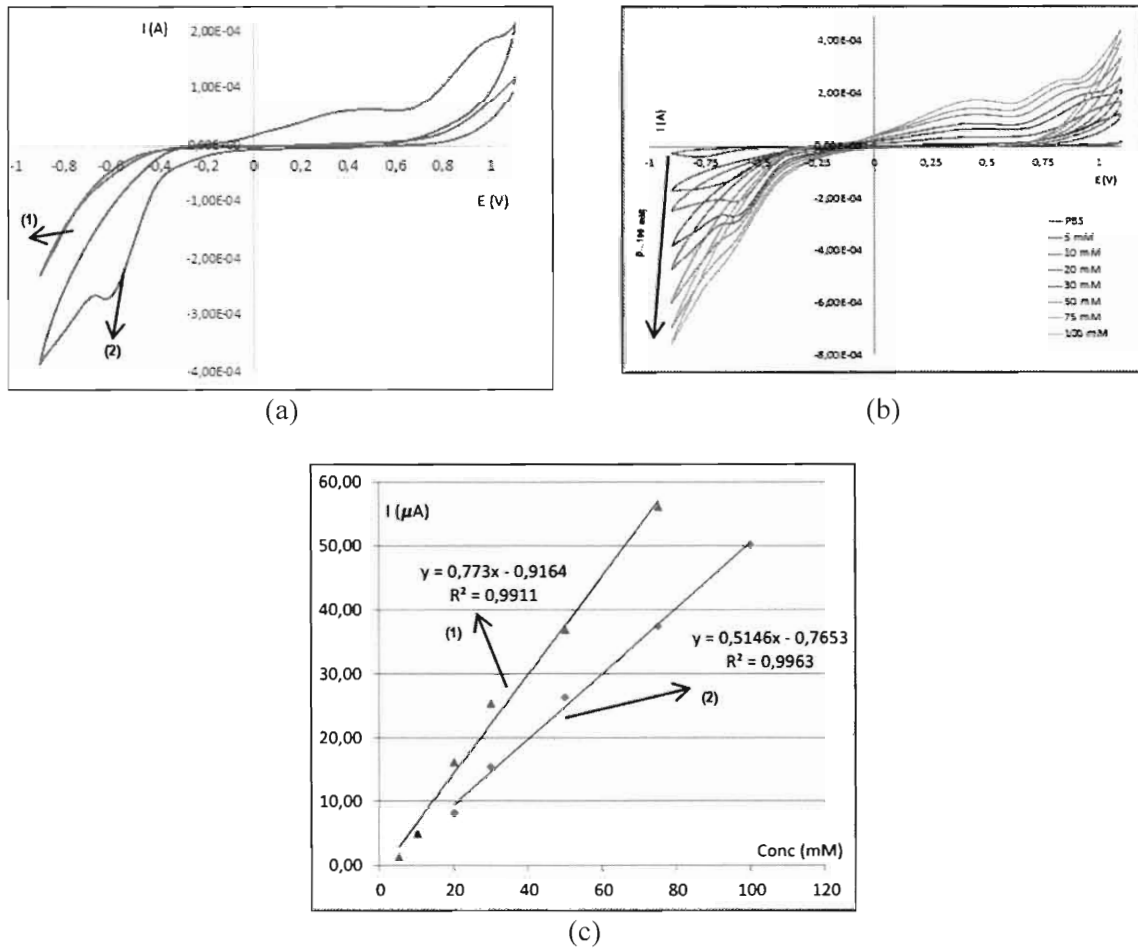


Figura 5 – (a) Voltamograme ciclice comparative pentru evidentiarea efectului electrocatalitic al nanofirelor de Bi depuse pe un electrod planar imprimat de grafit fata de procesul de reducere electrochimica al apei oxigenate avand concentratia de 20 mM in solutie tampon PBS pH=7.4 (curba 1 – electrod nemodificat; curba 2 – electrod modificat cu nanofire de Bi obtinute conform procedeeului inventiei din exemplul 1); (b) voltamograme ciclice inregistrate pe electrodul planar imprimat de grafit modificat cu nanofire de Bi conform procedeeului inventiei din exemplul 1 pentru diferite concentratii de apa oxigenata in domeniul 0-100 mM H_2O_2 ; (c) drepte de calibrare pentru doua configuratii de electrozi modificati cu nanofire de Bi: curba (1) – nanofire de Bi avand concentratia de 0.5 mg/mL si curba (2) avand concentratia de 1 mg/mL