



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00534**

(22) Data de depozit: **23/07/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2018** BOPI nr. **3/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/01/2017** BOPI nr. **1/2017**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI  
RADIĂȚIEI, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409,  
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:  
• **GAVRILĂ-FLORESCU CARMEN LAVINIA,  
STR. FOCȘANI NR. 4, BL. M183, SC. 1,  
AP. 200, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **POPOVICI ERNEST, ALEEA REȘIȚA D  
NR. 7, BL. A 5, SC. B, ET. 3, AP. 26,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **MORJAN ION,  
STR. CĂRĂMIDARII DE JOS NR. 1, BL. 76,  
SC. B, ET. 8, AP. 79, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **DIAMANDESCU LUCIAN CONSTANTIN,  
STR. DRUMUL TABEREI NR. 89, BL. R1,  
SC. A, ET. 5, AP. 23, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **RADITOIU VALENTIN,  
STR. PETRE ANTONESCU NR. 5, BL. T3C,  
ET. 3, AP. 18, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO;**  
• **RADITOIU ALINA,  
STR. PETRE ANTONESCU NR. 5, BL. T3C,  
ET. 3, AP. 18, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO;**  
• **WAGNER LUMINIȚA EUGENIA,  
STR. ROTUNDĂ NR. 4BIS, BL. H19B, SC. B,  
ET. 2, AP. 31, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO;**  
• **BADOI ANCA DANIELA, STR. NOVACI  
NR. 4, BL. S9, SC. B, ET. 4, AP. 54,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **MIRON DAN, STR. MĂRĂȘEȘTI NR. 12,  
BL. B4, SC. 1, ET. 3, AP. 10, MĂGURELE,  
IF, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 2010308286 (A1); RO 126660 (A0);  
US 2010092367 (A1)**

(54) **METODĂ DE SINTEZĂ DE  
NANOPARTICULE/NANOSTRUCTURI DE TiO<sub>2</sub>  
PRIN PIROLIZĂ CU LASER CU CO<sub>2</sub>**



Invenția face parte din domeniul tehnic al nanotehnologiilor, tehnologiei laser, nanomaterialelor fotocatalitice, chimiei și metodelor de caracterizare a materialelor nanostructurate. Nanotehnologiile reprezintă obținerea, procesarea și aplicațiile nanoparticulelor/nanostructurilor obținute pe cale artificială la scară moleculară cu ordine de dimensionalitate nanometrică, convențional în limitele 1...100 nm. Tehnologiile laser reprezintă un domeniu atotcuprinzător al metodelor de obținere a fasciculului/radiației laser, al transportului și prelucrării lui, al interacțiunii radiației cu materia și al aplicațiilor radiației laser în toate domeniile de activitate, cum ar fi cele sociale, tehnice, medicale, comerciale, etc.

Este cunoscută, din cererea de brevet **US 2010308286 (A1)**, o sinteză a unor nanoparticule care conțin oxigen, titan și azot prin piroliza laser prin creșterea temperaturii peste 500°C a unui precursor care conține titan, oxigen, azot, utilizând amoniacul ca sursă de azot.

Este cunoscută, din brevetul **RO 126660 (B1)**, o sinteză de nanostructuri din precursori lichizi prin vaporizarea termică cu obținerea fazei gazoase cu control automat precis și riguros al temperaturii.

De asemenea, din cererea de brevet **US 2010092367 (A1)**, este cunoscută o sinteză de nanoparticule prin hidroliză cu laser cu un precursor care interacționează cu un fascicul laser într-un reactor de piroliză pentru producerea de nanoparticule.

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția, conform descrierii, constă în obținerea de nanomateriale fotocatalitice prin piroliza laser.

Obținerea industrială a nanoparticulelor/nanostructurilor (NP/NS) de  $\text{TiO}_2$  cu efecte fotocatalitice este realizată pe cale chimică, ceea ce este caracteristic pentru stadiul tehnicii. Având în vedere reziduurile inerente datorate procesului de producere, se pot ușor decela metodele utilizate, vezi Al, Si, Cl, F, Fe, etc. TTIP (tetraisopropoxid de titan) este delimitat ca faze fizice de temperaturile caracteristice: de topire, de 17...19°C, și de fierbere, de 232...239°C, cu impuritățile posibile. În domeniul pirolizei cu laser, există metode de productivitate mică, cum ar fi cele prin barbotare, care în esență nu sunt reproductibile și dau rezultate aleatorii, fără o perspectivă de aplicare industrială sau economică. Utilizarea purtătorului de energie radiantă, în cazurile în care temperatura de reacție este sub 700...800°C nu este justificată dacă nu asigură avantaje exclusive. Principiul de preprocesare privind sinteza de NP/NS cu precursori în faza lichidă a fost rezolvată astfel încât în zona de reacție să se desfășoare numai o reacție chimică bine determinată și cu elementele chimice în raport stoichiometric, cantitativ foarte bine controlate. Prin preprocesarea precursorului lichid, se elimină o transformare de fază de natură fizică: fază lichid/vapori în fază de gaz, cu toate consecințele negative asupra sintezei. Aplicații din cauza fotoactivității ridicate, datorate în parte suprafeței specifice foarte mari și a structurii cristaline mixte de anatas/rutil: în tratarea apelor uzate, reducerea  $\text{NO}_x$  în gazele de eșapament, și fabricarea de anti-bacteriene, autocurățare sau suprafețe antifogging.

Sinteza de nanopulberi  $\text{TiO}_2$  fotocatalitice prin piroliza cu laser cu  $\text{CO}_2$ , cu precursor lichid, conform invenției, rezolvă următoarele probleme:

- posibilitatea de sinteză de NP/NS de  $\text{TiO}_2$  în cantități industriale/comerciale convenabile economic, prin piroliza cu laser;
- vaporizarea în faza gazoasă se realizează printr-o metodă de transfer energetic convectiv cu inerție termică redusă și mare stabilitate temporală și termică;
- asigurarea unui înalt grad de coerență și/sau repetabilitatea sintezei/procesului și produsului;
- asigură potențialul de scalare industrială pentru sinteza de cantități comerciale;
- elaborează și dezvoltă metode și formate de testare/standardizare pentru materiale, caiet de sarcini;

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| - dezvoltă produse în domeniul nanomaterialelor, care să răspundă cerințelor noilor aplicații, ținând cont de interdependența materiale - aplicații;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1  |
| - asigură continuitatea procesului prin elaborarea unui sistem de alimentare non-stop atât cu precursor lichid, cât și recuperarea continuă a produsului sintezei;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 3  |
| - garantează puritatea NP/NS de $\text{TiO}_2$ fotocatalitice obținute, întrucât în această sinteză sunt alimentate numai substanțe directe componente a TTIP - $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ , unde singurul element în faza solidă care nu intră în compoziția produsului este C;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 5  |
| - elaborează o formulă de optimizare între debite, secțiunile injectorului și interacțiunea fascicul laser materie;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 7  |
| - aplică măsuri de evitare a instabilității de fază fizică a precursorilor și se are în vedere eliminarea posibilității apariției fenomenului de condensare;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 9  |
| - asigură un control al dimensionalității în limite foarte largi, de ordinul nm, și până la peste 200 nm, acoperind domenii cum sunt aplicațiile fotocatalitice și cele de pigment; în domeniul de dimensionalitate de < 30 nm, $\text{TiO}_2$ este transparent, cu proprietăți fotocatalitice deosebite;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 11 |
| - structura sintetizată pentru aplicații fotocatalitice prezintă 80...90% anatas și rutil, suprafața specifică mare - aproximativ de minimum 50 $\text{m}^2/\text{g}$ , și                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 13 |
| - prin calcinare, în funcție de temperatură, raportul anatas rutil se mai poate ajusta;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 15 |
| - asigură condițiile ca interacțiunea fascicul - material să aibă loc în faza gazoasă, eliminând complet transformările de fază fizice a precursorilor și influența termică asupra procesului chimic;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 17 |
| - asigură controlul dimensionalității prin parametri, cum ar fi presiunea, timpul de rezidență, temperatura, răcirea produselor, caracteristicile temporale, spațiale și energetice al fasciculului;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 19 |
| - este adaptabil pentru sinteza de NP/NS dopate cu substanțe în stare de agregare atât gazoasă, cât și lichidă sau solidă.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 21 |
| Invenția prezintă o posibilitate de obținere la scală extinsă a unei game largi de NP/NS de $\text{TiO}_2$ . Aplicațiile țintite sunt în domeniul fotocatalitic. Precursorul de bază - ca sursă de Ti și parțial/total de O este TTIP (tetraisopropoxid de titaniu), ce are proprietăți fizice speciale, cu referire la temperatura de topire de 17...19°C și temperatura de fierbere de 239...242°C.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 23 |
| Conform studiilor de specialitate, $\text{TiO}_2$ poate fi redus termic în prezența carbonului și în absența azotului până la stadiul de TiC, urmând o secvență de tipul: $\text{TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-Ti(CO)-TiC}$ . Este, de asemenea, cunoscut faptul că TiO nu este suficient de stabil ca să existe în prezența carbonului, deoarece acesta din urmă difuzează foarte ușor în structura oxidului pentru a forma Ti (CO) mult mai stabilă și având aceeași structură. În consecință, Ti(CO) s-ar putea forma direct numai din $\text{Ti}_2\text{O}_3$ în timpul reducerii și, într-un astfel de proces, prezența TiO nu poate fi pusă în evidență. Conținutul scăzut de oxigen față de stoechiometric și din spectrele EDAX confirmă reducerea parțială a Ti(IV) la Ti(III), ioni care migrează de la suprafață în masa unde ocupă spațiile interstițiale, prezența ionilor adiacenți de Ti(IV) și Ti(III) fiind responsabilă și de culoarea albăstruie a pulberii. | 25 |
| Din analiza termogravimetrică efectuată pe proba obținută prin piroliza laser și pe P25, în atmosfera de aer, aceasta este similară, ambele prezentând o creștere în greutate de 1,34%, respectiv de 1,37%, datorată absorbției de oxigen din aer, compușii fiind deficienți în oxigen. Conform datelor de literatură, această comportare este strâns legată de prezența grupelor OH pe suprafața particulelor de $\text{TiO}_2$ și în corelație cu proprietățile fotocatalitice ale produselor.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 27 |

Mecanismul probabil al formării  $\text{TiO}_2$  din TTIP prin piroliza laser în atmosferă de argon/etilenă, presupune, într-o primă etapă, eliminarea beta de propenă, urmată de condensare cu eliminarea de alcool izopropilic care, într-o etapă ulterioară, se deshidratează la propenă. Chiar dacă, pe parcursul reacției de piroliză, propena care se formează poate da reacții secundare de ciclizare la ciclopropan, disproporționare în acetilenă și metan sau formare de carbon și etan, niciunul dintre produșii secundari de reacție nu poate conduce la formarea  $\text{TiC}$ , în condițiile de operare stabilite în urma experimentărilor.

Cinetica formării  $\text{TiC}$  în timpul procesului de obținere a  $\text{TiO}_2$  prin piroliza laser este condiționată, în principal, de temperatura de reacție, apoi de raportul molar  $\text{TiO}_2/\text{C}$ , dimensiunea particulelor de  $\text{TiO}_2$  formate, compoziția atmosferei de lucru și timpul de contact. Lipsa  $\text{TiC}$  din produsele de reacție nu poate fi pe deplin explicată, datele experimentale din literatură fiind contradictorii, una dintre concluziile cele mai interesante fiind aceea că atmosfera reducătoare conduce la formarea  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  în detrimentul  $\text{TiC}$ .

Temperatura în zona de reacție aflată în afara intervalului necesar reducerii  $\text{TiO}_2$  cu C ( $1700\ldots 2100^\circ\text{C}$ ), existența atmosferei de argon care inhibă reacția de reducere, lipsa reducătorilor energici ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ) și timpul de contact foarte scurt conduc la concluzia că, în cazul acestui procedeu, nu sunt îndeplinite condițiile necesare formării  $\text{TiC}$ .

Metoda utilizează principiul separării transformărilor de fază fizice prin nesuprapunerea cu reacțiile chimice dintre elementele rezultate din descompunere. Transformarea fizică de fază lichid/vapori și, respectiv, vapori/gaz sunt separate de zona de interacțiune fascicul laser - materie, unde sub o formă foarte bine controlată au loc transformări fizice sub forma generică de transfer de energie (radiație laser) - materie și reacții chimice de descompunere și recombinație a substanțelor de bază. Transformările de fază sunt realizate prin transfer de căldură pe cale convectivă cu avantaje majore privind stabilitatea procesului de vaporizare, viteza de reacție, de control a temperaturii - esențiale în asigurarea reproducibilității procesului, și a controlului dinamicii temporale a procesului de vaporizare. Transferul de energie pe cale convectivă are avantaje față de sistemul cu sursa de energie în infraroșu IR, care necesită automatizare complexă, este influențată de inerția termică a sistemului și este caracterizată de neomogenitatea procesului de vaporizare. Rezolvarea cu soluții tehnice industriale a problemei de procesare a precursorului lichid face invenția aplicabilă cu efecte tehnice și economice majore. Prin piroliza laser în domeniul gazos, se poate realiza cu mare precizie NP/NS de  $\text{TiO}_2$  cu caracteristici predictibile. Cercetarea și explorarea mai generală a acestei metode se poate realiza sistematic, prin personalizarea metodei pentru aplicații țintite. Invenția prin metode constructive și tehnologice asigură eliminarea fenomenului de condensare pe tot ciclul de procesare. Sintetic, principiul este prezentat în diagrama zonală și de temperatură, vezi fig. 1. Poziția fiecărui precursor este precizată și caracterizată în funcție de zona de procesare și de temperatură/nivelul energetic ocupat. Zonele de procesare sunt sistemele de alimentare - **SA**, procesarea termică - **PT**, sistemul de injectare - **SI**, zona de sinteză/interacțiune fascicul-laser-materie - **ZS/IFL-M** și, respectiv, zona de colectare. Precursorii procesați sunt precursorii lichizi - **PL**, precursorii gazoși - **PG**, gaz de confinare - **DC** și gazul de protecție - **GP**. Culoarele simbolizează nivelul lor energetic în diferite faze de procesare, iar curba albastră reprezintă temperaturile precursorilor în zonele de procesare. Prin configurarea secțiunii transversale a fasciculului, în forma rectangulară, se produce o omogenizare a condițiilor de sinteză, mai precis a densității de putere specifică, raportată la volum, în zona de reacție, și permite scalarea dimensională/industrială cu bună reproducibilitate a parametrilor în toată zona de sinteză. Invenția rezolvă utilizarea metodei/sistemului atât în condiții de laborator, experimentale, cât și în condiții de utilizare/aplicare industrială prin elaborare de instalații de aplicații tipizate în domeniu. În fig. 2 este reprezentată o

instalație de sinteză, care funcționează aplicând metoda în conformitate cu invenția propusă, ca aplicație. Pozițiile 1, 12 reprezintă compartimentul de generare a fasciculului laser, poziția 2 este camera de reacție, pozițiile 4...8, alimentarea cu precursori; poziția 3 reprezintă generatorul de energie convectivă; poziția 11 reprezintă sistemul de alimentare a precursorului lichid și pozițiile 9, 10, respectiv filtrul și trapa din sistemul de colectare. Invenția oferă o nouă cale de sinteză de NP/NS de  $\text{TiO}_2$  și sugerează realizarea injectorului în fig. 3, în care pentru evitarea fenomenului de condensare este circulată, după cum se vede și în fig. 1, gazul de confinare preîncălzit. Sistemul de alimentare cu precursor lichid a cărui schemă principală este prezentată în fig. 4a asigură alimentarea rezervorului poziția 2 și conține TTIP poziția 3 presurizată de gaz neutru Ar, cu rolul de a asigura alimentarea forțată și nu gravitațională a sintezei cu TTIP. Separatorul poziția 5 asigură separarea fazei lichide de cea gazoasă în timpul procedurilor de purjare și alimentare cu TTIP a rezervorului poziția 2. Debitmetrul poziția 10 este purjat de gaze, inclusiv supapa electromagnetică poziția 9 prin sistemul de valve. În fig. 4b...4e sunt prezentate sugestiv câteva proceduri de utilizare a circuitelor. Recuperarea pulberilor NP/NS se face prin sistemul cu filtre paralele atât electrostatice, cât și prin filtre mecanice. Filtrele electrostatice prezintă avantajul sortării pe criterii dimensionale a pulberilor, realizând o îngustare a benzii de dispersie.

Metoda conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- este adaptabilă pentru sinteza de NP/NS dopate cu substanțe în stare de agregare atât gazoasă, cât și lichidă sau solidă;
- metoda asigură toate proprietățile respective și, suplimentar, avantaje care rezidă în puritatea produsului și flexibilitatea în controlul parametral;
- metoda asigură condițiile ca interacțiunea fascicul - material să aibă loc în faza gazoasă, eliminând complet transformările de fază fizice ale stării de agregare a precursorilor și influența lor termică asupra procesului chimic;
- oferă o metodă de sinteză prin piroliza cu laser de NP/NS de  $\text{TiO}_2$  din precursor lichid TTIP, cu proprietăți îmbunătățite în cantități industriale/comerciale, convenabile economic;
- asigură unui înalt grad de coerență și/sau repetabilitate a sintezei/procesului și produsului prin procesele elaborate;
- puritatea NP/NS de  $\text{TiO}_2$  fotocatalitice, și nu numai, este ridicată, întrucât, prin această metodă de sinteză, sunt alimentate numai substanțe directe, componente a  $\text{TTIP-C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Ti}$ , unde singurul element în fază solidă care nu intră în compoziția produsului finit este C;
- este elaborată o formulă de optimizare între debite, secțiunile injectorului și interacțiunea fasciculului laser cu materia;
- structura sintetizată prezintă, pentru aplicații fotocatalitice, 80...90% anatas și rutil, cu suprafață specifică mare aproximativ de minimum  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , conținut redus de impurități și dimensionalitate variabilă;
- metoda asigură continuitatea procesului prin elaborarea unui sistem de alimentare non-stop atât cu precursor lichid, cât și recuperarea continuă a produsului sintezei;
- sunt aplicate măsuri de evitare a instabilității de fază fizică a precursorilor, se are în vedere eliminarea posibilității apariției fenomenului de condensare prin sistemul de vaporizare cu limite de debit și temperaturi extinse în funcție de scalare, cu temperaturi stabilizate din  $10$  în  $10^\circ\text{C}$ , și cu limita uzuală de  $700^\circ\text{C}$ ;
- metoda asigură un control al dimensionalității în limite foarte largi, de ordinul nm, și până la peste  $200 \text{ nm}$ , acoperind domenii cum sunt aplicațiile fotocatalitice și cele de pigment; în domeniul de dimensionalitate de  $< 30 \text{ nm}$ ,  $\text{TiO}_2$  este transparent cu proprietăți fotocatalitice remarcabile;

1 - controlul dimensionalității este asigurat prin parametri cum ar fi presiunea, timpul  
de rezidență, temperatura, răcirea produselor, caracteristicile temporale, spațiale și energice  
3 al fasciculului;

- prin calcinare, în funcție de temperatură, raportul anatas rutil se mai poate ajusta;  
5 pentru eliminarea impurităților de carbon, se poate aplica o temperatură de maximum 500°C;  
- dezvoltare de produse în domeniul nanomaterialelor care să răspundă cerințelor  
7 noilor aplicații, ținând cont de interdependența materiale - aplicații.

Invenția este prezentată pe larg în continuare, în legătură și cu fig. 1...6.

9 Fig. 1, diagrama zonală și de temperatura, în care este precizată poziția fiecărui precursor  
participant la sinteză, spațial și temporal, și caracterizată în funcție de zona de procesare  
11 și în funcție de temperatura/nivelului energetic ocupat. Liniile de referință verticale delimitează  
zonele de procesare și cele orizontale delimitează precursorii din camera de reacție,  
13 contactul sau lipsa contactului dintre ele. Zonele de procesare sunt sistemele de alimentare -  
**SA**, procesarea termică - **PT**, sistemul de injectare - **SI**, zona de sinteză/interacțiune fascicul-  
15 laser-materie - **ZS/IFL-M** și, respectiv, zona de colectare. Precursorii procesați sunt precursorii  
lichizi - **PL**, precursorii gazoși - **PG**, gaz de confinare - **DC** și gazul de protecție - **GP**.  
17 Culoarele simbolizează nivelul lor energetic în diferite faze de procesare și curba albastră  
reprezintă temperaturile precursorilor în zonele de procesare. În zona de sinteză/interacțiune,  
19 fascicul-laser-materie are loc o sinteză, din punct de vedere fizic, în faza de gaz.

Fig. 2, schița principală a unei instalații de sinteză de nano  $\text{TiO}_2$  fotocatalitic din TTIP  
21 prin piroliza laser, care funcționează pe baza acestei metode. Pozițiile **1**, **12** reprezintă  
compartimentul de generare a fasciculului laser cu  $\text{CO}_2$ , în componența căruia intră tot sistemul  
23 de control fascicul, până la interacțiunea cu materia în zona de sinteză; poziția **2** este  
camera de reacție, pozițiile **4...8**, alimentarea cu precursori gazoși, care conțin și gaze cu  
25 substanțe de dopaj, dacă este cazul; poziția **3** este generatorul de energie convectivă cu  
caracteristici tehnice în limitele de maximum 700°C, debit minimum de 250 m<sup>3</sup>/h, cu precizia  
27 de setare a temperaturii în trepte de 10°C, stabilitate temporală, etc.; poziția **11**, sistemul de  
alimentare cu precursor lichid, care cuprinde și sistemele de alimentare de substanțe/materiale  
29 de dopaj în stare de agregare atât gazoasă, cât și lichidă sau solidă, adaptabil pentru  
sinteza de NP/NS dopate, și pozițiile **9**, **10**, respectiv, filtrul și trapa din sistemul de colectare,  
31 și cu rol de sortare pe bază de dimensionalitate a NP/NS sintetizate.

Fig. 3, configurație posibilă pentru sistemul de injecție, invenția oferă o nouă cale de  
33 sinteză de NP/NS de  $\text{TiO}_2$ , în care rolul injectorului este important sub aspectul realizării  
parametrilor de curgere, precum și cele termice, și sugerează o variantă de realizare a injectorului,  
35 în care, pentru evitarea fenomenului de condensare, este circulat, după cum se vede  
și în fig. 1, gazul de confinare preîncălzit. Această variantă oferă un potențial de scalare  
37 considerabil. Dimensiunile (\*) sunt diametre și, respectiv, cele (X) sunt secțiuni.

Fig. 4, sistem de alimentare cu precursor lichid și proceduri de utilizare. Schema  
39 principală prezentată în fig. 4a asigură alimentarea rezervorului poziția **2** care conține TTIP  
poziția **3**, presurizată cu un gaz neutru, Ar poziția **1**, cu rolul de a asigura alimentarea forțată  
41 și nu gravitațională a sintezei cu TTIP, acest sistem face posibilă amplasarea ansamblului  
fără condiționări față de nivelul relativ de amplasare în cadrul instalației, precum și a elementelor  
43 sale una față de alta. Elimină, în același timp, și efectele apariției variațiilor de presiune  
în procesul de vaporizare. Separatorul, poziția **5**, asigură separarea fazei lichide de cea  
45 gazoasă în timpul procedurilor de purjare și alimentare cu TTIP a rezervorului, poziția **2**,  
precum și a debitmetrului de lichide în ansamblu, poziția **10**, și a supapei electromagnetice,

poziția 9. Debitmetrul, poziția 10, este purjat de gaze, inclusiv supapa electromagnetică, poziția 9, prin acționarea sistemului de valve. În fig. 4b...4e, sunt prezentate sugestiv câteva proceduri de utilizare a circuitelor: alimentare în funcționare normală, purjare supapa electromagnetică, purjare debitmetru, alimentare cu TTIP.

Fig. 5 prezintă difractograma de raze X (Anod Cu K $\alpha$ ) a probei obținute prin piroliza laser.

Rafinarea Rietveld și ecuația Scherer relevă următoarea compoziție de fază și dimensiune de cristalit:

Anataza: 71,7% greutate; dimensiune cristalit ~ 15 nm

Rutil: 28,3% greutate; dimensiune cristalit ~ 15 nm

Parametrii de rețea sunt:

Anataza:  $a = 37864 \text{ \AA}$ ;  $c = 94950 \text{ \AA}$

Rutil:  $a = 45879 \text{ \AA}$ ;  $c = 29561 \text{ \AA}$

Fig. 6 reprezintă grafic variația în timp a absorbantei albastrului de metil sub acțiunea foto catalizatorului TiO<sub>2</sub> (piroliza laser) sub iradiere UV (368 nm). Curbele sunt ridicate pe testerul fotocatalitic PCC-2 ULVAC - Japonia Filme subțiri din TiO<sub>2</sub> obținut prin piroliza laser și Degussa P25 au fost realizate prin "dip coating", iradiate în UV pentru curățire, apoi imersate în albastru de metil, uscate și, în final, introduse în testerul fotocatalitic. Absorbanta **ABS** este definită ca  $\ln(V_0/V_n)$ , unde  $V_0$  este voltajul cu sensorul orientat în mediu (Reflec-tanta 0) și  $V_n$  is the voltajul la momentul  $t$  în cursul măsurătorii. Se observă că absorbanta prezentată de fotocatalizatorul TiO<sub>2</sub> se comportă similar ca form[ (dezintegrare exponențială) cu aceea a Degussa P25, dar este chiar sensibil mai bună (valori negative mai mari în ABS înseamnă activitate fotocatalitică superioară).

În continuare, este prezentat în detaliu a unui mod de realizare cu referire la desene:

Pe baza diagramei zonale și de temperatură (fig. 1), unde sunt precizate în ordine spațială compartimentele de procesare, precum și parcursul precursorilor activi și pasivi, se poate executa un proiect tehnic care să țină cont de datele privind caracteristicile cantitative și calitative a NP/NS fotocatalitice propuse a fi obținute. În fig. 2, sunt prezentate detalii constructive care, supuse unei scalări corespunzătoare, pot fi baza/tema unui proiect de execuție. Configurarea sistemului de injectare a precursorilor (fig. 3) este importantă, întrucât face legătura între calitatea și cantitatea de NP/NS țintite și capacitatea de iradiere a sistemului de generare a fasciculului laser, și necesită utilizarea unor cunoștințe în domeniul gazodinamic. Pentru realizarea sistemului de alimentare cu precursor lichid (fig. 4), este prezentată o schemă funcțională detaliată și sunt prezentate proceduri de utilizare privind executarea diferitelor faze de procesare a precursorului lichid. În cazul dopajului prin precursor lichid, circuitele corespunzătoare de alimentare sunt similare și paralele. Pentru curgerea precursorilor și continuitatea alimentării, secțiunile de trecere vor fi adoptate în mod corespunzător. Sistemul de alimentare cu precursori lichizi este presurizat prin utilizarea unui gaz neutru de puritate corespunzătoare și filtrat, eventual și uscat, având în vedere cerințele față de NP/NS.

Această metodă oferă avantaje privind calitatea NP/NS, satisfăcând următoarele cerințe:

- potențial de scalare foarte bun și de adaptabilitate la sintezele de NP/NS propuse;
- scopul final este sinteza TiO<sub>2</sub> pentru aplicații în fotocataliză și în domeniul acoperirilor avansate (civil și industrial);
- aplicația industrială este avantajoasă datorită polivalenței în exploatare și a realizării prin tehnologii clasice, dar cu componente de tehnologii de vârf;

1

## Revendicare

3

5

7

9

11

Metodă de sinteză de nanoparticule/nanostructuri de  $\text{TiO}_2$  prin piroliză cu laser cu  $\text{CO}_2$ , **caracterizată prin aceea că** se procesează termic precursorul lichid sub formă de tetraizopropoxid de titan, la temperaturi ce depășesc temperaturile de fierbere, eliminând complet transformările fizice de fază ale precursorului; pentru a fi adus în stare gazoasă, precursorul este vaporizat, urmând apoi sinteza prin piroliză laser cu  $\text{CO}_2$ , eliminându-se carbonul prin calcinare la  $500^\circ\text{C}$ , recuperarea pulberilor de  $\text{TiO}_2$  obținute printr-un sistem de filtre paralele, rezultând în final  $\text{TiO}_2$  cu dimensiuni în limite foarte largi până la 200 nm, care prezintă 80...90% anatas și rutil, cu o suprafață specifică de minimum  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  pentru aplicații fotocatalitice.



(51) Int.Cl.

**B82B 3/00** (2006.01),

**B01J 19/08** (2006.01),

**C01G 1/04** (2006.01)

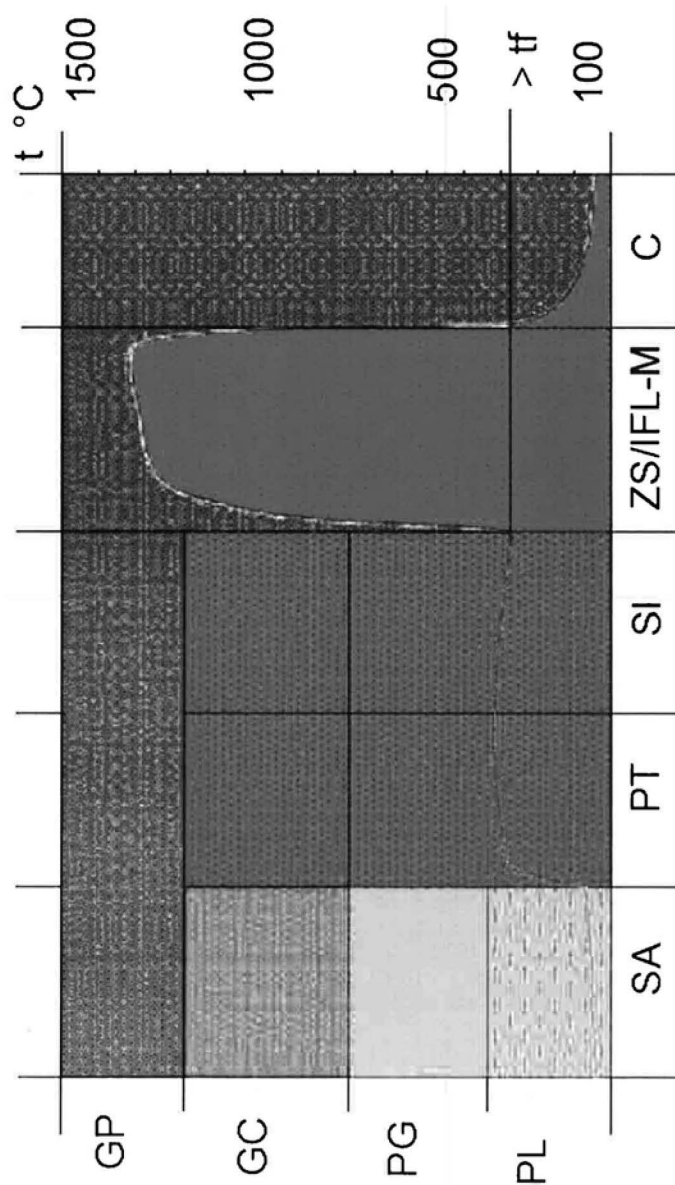


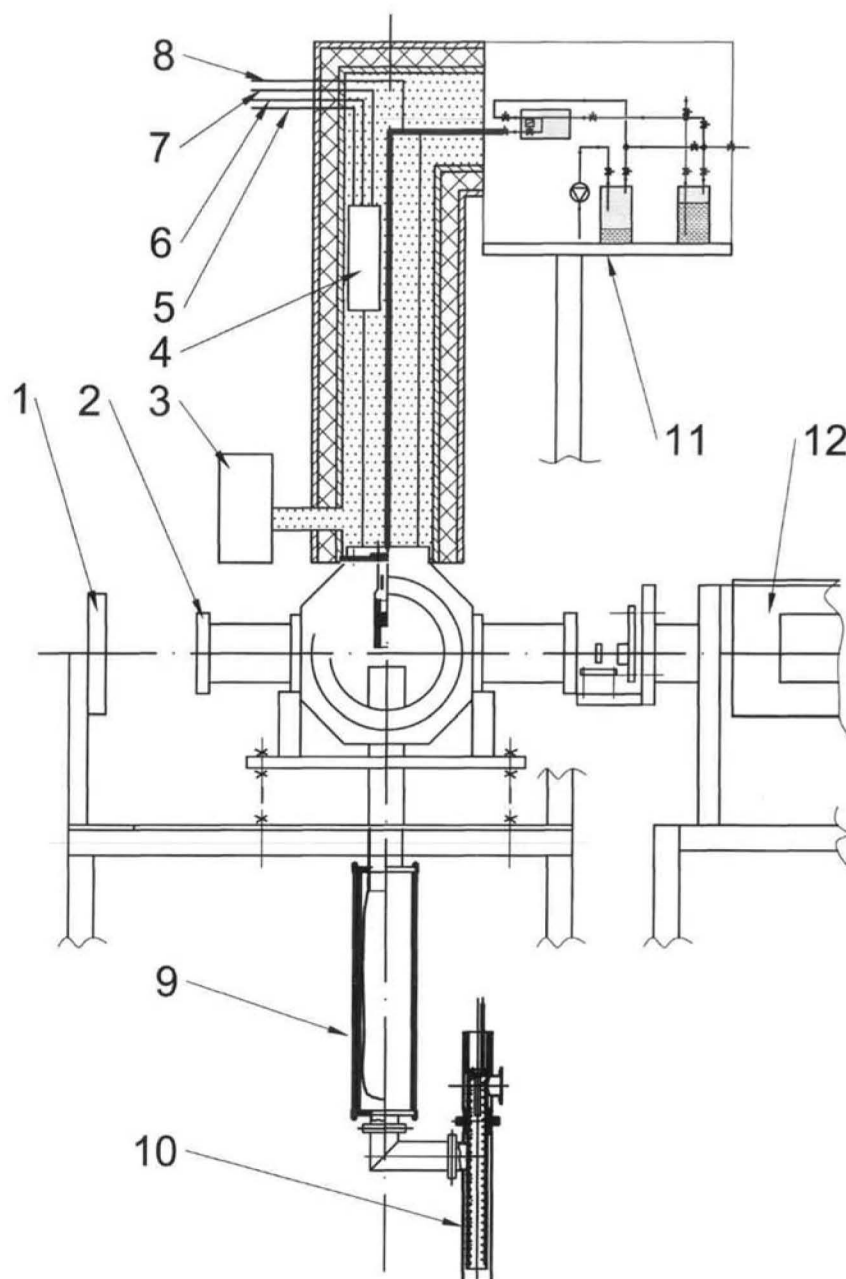
Fig. 1

(51) Int.Cl.

**B82B 3/00** (2006.01).

**B01J 19/08** (2006.01).

**C01G 1/04** (2006.01)



**Fig. 2**

(51) Int.Cl.

**B82B 3/00** (2006.01),

**B01J 19/08** (2006.01),

**C01G 1/04** (2006.01)

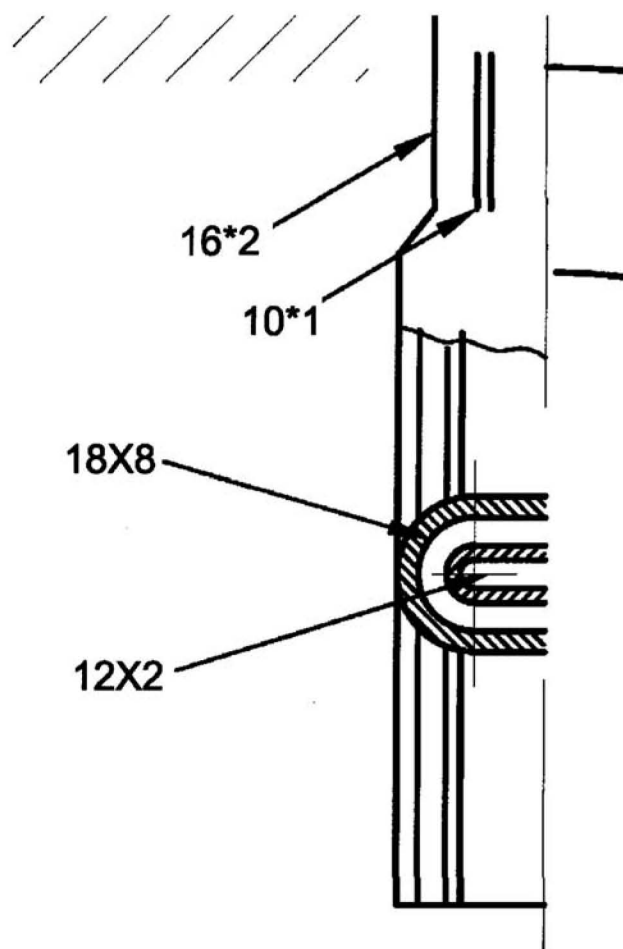


Fig. 3

(51) Int.Cl.

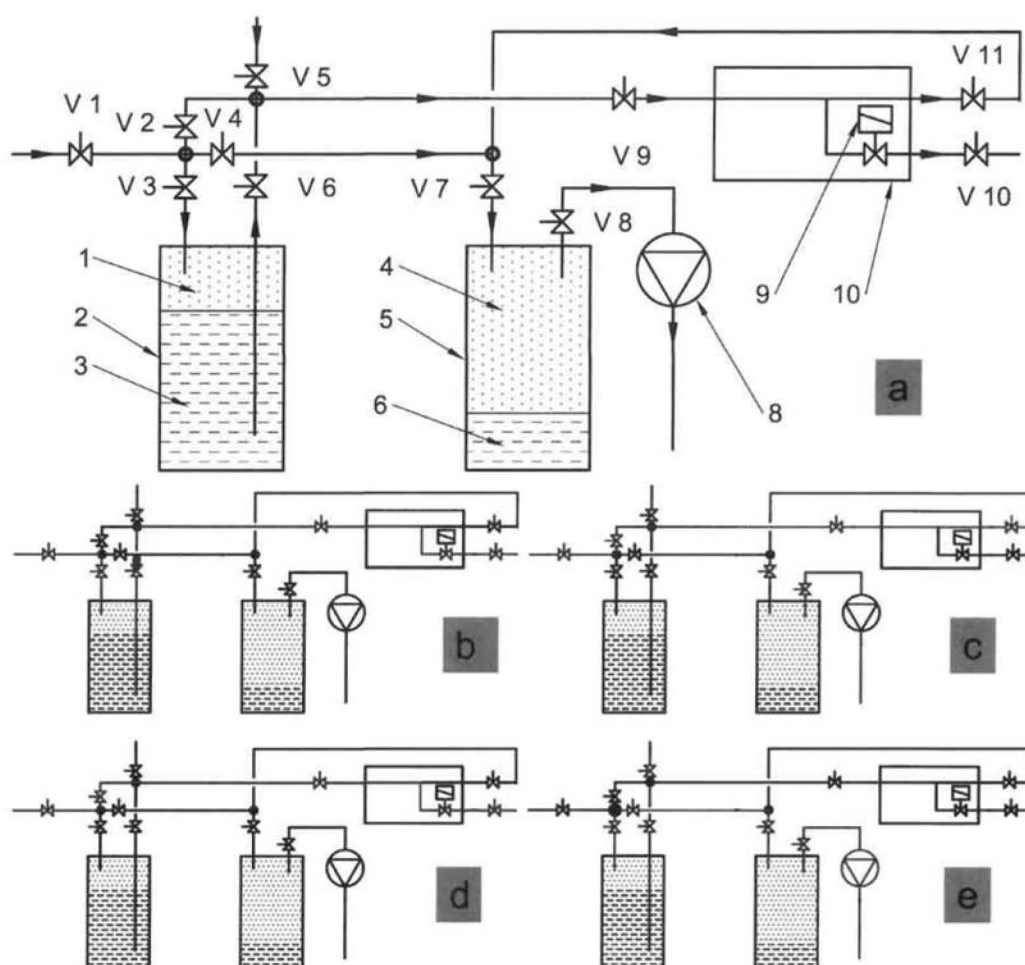
**B82B 3/00** (2006.01),**B01J 19/08** (2006.01),**C01G 1/04** (2006.01)

Fig. 4

(51) Int.Cl.

**B82B 3/00** (2006.01),

**B01J 19/08** (2006.01),

**C01G 1/04** (2006.01)

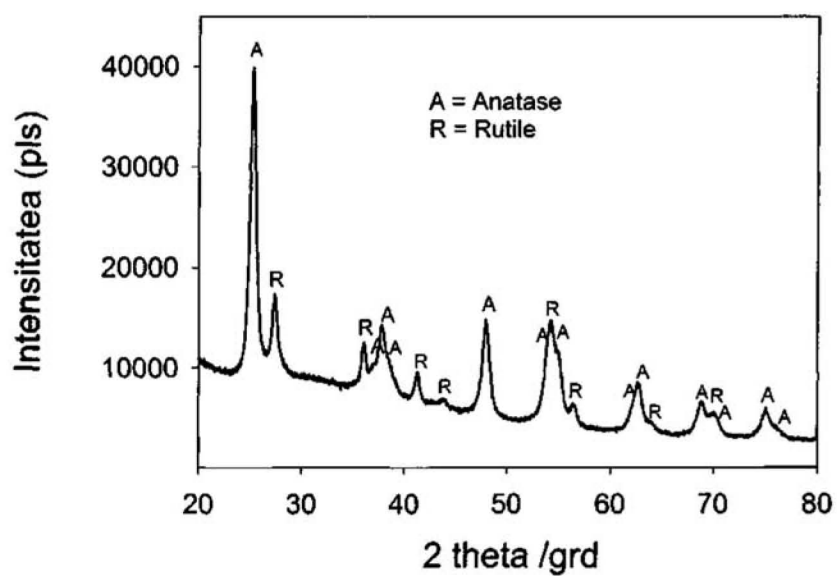


Fig. 5

(51) Int.Cl.

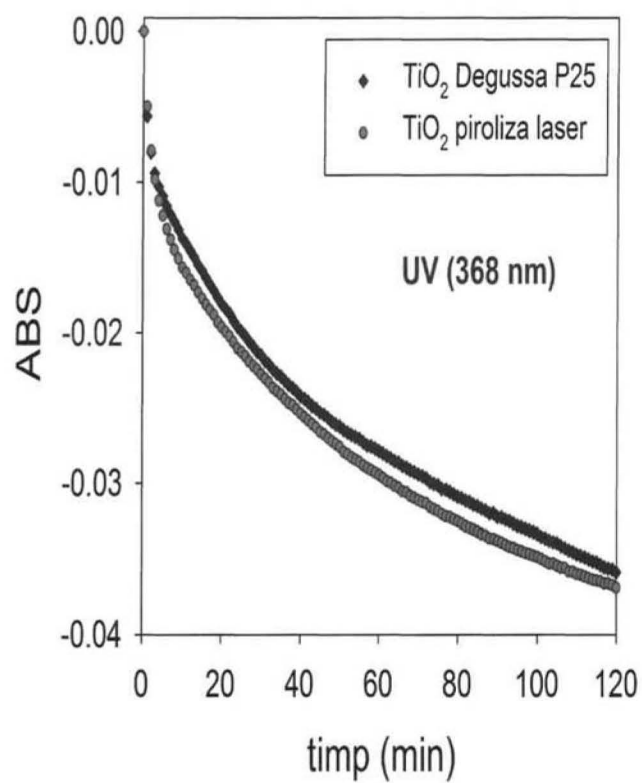
**B82B 3/00** (2006.01).**B01J 19/08** (2006.01).**C01G 1/04** (2006.01)

Fig. 6

