



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2019 00716**

(22) Data de depozit: **08/11/2019**

(41) Data publicării cererii:
27/11/2020 BOPI nr. **11/2020**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR (INCDFM),
STR.ATOMIȘTILOR, NR.405A, CP.MG-7,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **NEAȚU ȘTEFAN, STR.LIVIU REBREANU,
NR.5, BL.52, SC.1, ET.10, AP.42,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **NEAȚU FLORENTINA,
STR.LIVIU REBREANU, NR.5, BL.52, SC.1,
ET.10, AP.42, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **FLOREA MIHAELA,
CALEA 13 SEPTEMBRIE, NR.226, BL.V54,
SC.1, ET.2, AP.2, SECTOR 5, BUCUREȘTI,
B, RO;**
• **TRANDAFIR MIHAELA MIRELA,
STR.1 MAI, BL.F 21, SC.2, AP.22,
TURNU MĂGURELE, TR, RO**

(54) **PROCEDEU DE REDUCERE FOTOCATALITICĂ A APEI
ÎN PREZENȚĂ DE FOTOCATALIZATORI ETEROGENI OXIZI
MICȘTI DE NICHEL, ZINC ȘI TITAN**

(57) Rezumat:

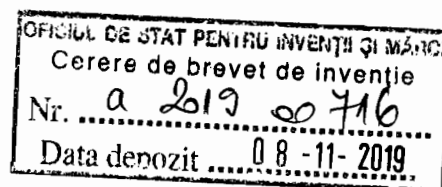
Invenția se referă la un procedeu de reducere fotocatalitică a apei. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza sistemului ternar Ni-Zn/TiO₂ prin metoda de depunere-precipitare a precursorilor de Ni și Zn pe suprafața TiO₂ în prezență de hidrazină monohidrat, stabilizare termică și reducere sub flux constant de H₂, la o temperatură de 250...450°C timp de 1...3 h, rezultând un material fotocatalitic eterogen de oxizi micști de nichel, zinc și titan, care seimersează în cantitate de 10...100 mg într-un reactor echipat adecvat care conține apă deionizată MilliQ, la temperatura de

25...50°C, sub agitare magnetică continuă și sub iradiere cu lumină UV, rezultând 20...130 μmol H₂ și 10...60 μmol O₂ formați per oră per gram material fotocatalitic, eventual, în prezența unor agenți de sacrificiu, performanțele fotocatalitice sunt cuprinse între 100 și 17000 μmol H₂ formați per oră per gram material fotocatalitic.

Revendicări: 3
Figuri: 2



PROCEDEU DE REDUCERE FOTOCATALITICĂ A APEI ÎN PREZENȚĂ DE FOTOCATALIZATORI ETEROGENI OXIZI MICȘTI DE NICHEL, ZINC ȘI TITAN



DESCRIERE

Prezenta invenție se referă la un procedeu de reducere fotocatalitică a apei în prezență de fotocatalizatori eterogeni oxizi micști de nichel, zinc și titan sintetizați prin metoda de depunere-precipitare.

În cadrul procesului fotocatalitic pe suprafețe semiconductoare, splitarea (divizarea) apei cu formare de hidrogen (proces de reducere) și oxigen (proces de oxidare) molecular este printre cele mai studiate reacții, iar TiO_2 Evonik (fosta Degussa) P25 este utilizat ca material de referință pentru o astfel de aplicație [1–3]. În timpul procesului fotocatalitic, fotocatalizatorul absoarbe lumina și generează electroni și goluri, care continuă să migreze către suprafața externă și să inițieze procese de reducere și, respectiv, de oxidare [4–6]. Pentru a menține un echilibru al sarcinilor fotogenerate în acest proces, în timpul reacției de splitare a apei, viteza de consum a electronilor și a golurilor trebuie să aibă loc în egală măsură, deoarece viteza de reacție totală este controlată de cel mai lent proces [7]. Din acest motiv, în acest domeniu, majoritatea studiilor privind generarea de hidrogen molecular sunt realizate sub un exces de agent de sacrificiu donor de electroni, în timp ce pentru a obține preponderent oxigen molecular se utilizează agenți de sacrificiu acceptori de electroni [8]. Cu toate acestea, pe lângă utilizarea unor astfel de substanțe chimice, pentru a crește eficiența procesul fotocatalitice de splitare a apei, ar trebui să se țină seama și de alți parametri. De exemplu, materialele fotocatalitice ar putea conține componente catalitice suplimentare, așa-numiții co-catalizatori, care acționează practic ca electrocatalizatori și catalizează reacțiile redox electrocatalitice care nu pot fi catalizate de materiale fotocatalitice fără co-catalizator decât dacă aceste reacții sunt reacții electrochimice reversibile [9–13].

Deoarece reacția de splitare fotocatalitică a apei implică succesiunea unor serii de procese fotofizice, fotochimice și electrocatalitice [12], scala de timp a unora dintre aceste evenimente ar putea controla viteza de reacție totală. De exemplu, scala de timp a electrocatalizei în timpul procesului de splitare fotocatalitică a apei este mai lungă decât cea a proceselor fotofizice și, astfel, întregul proces ar putea fi considerat a fi de fapt un proces electrocatalitic,

Director General INCDFM
Dr. Ionuț ENCIULESCU

în care fotocatalizatorul absoarbe lumina (absorbant de fotoni) și construiește o forță electromotoare care permite electrocataliza [13]. Astfel, reacția de splitare fotocatalitică a apei necesită absorbția fotonilor ce conduce la crearea unei diferențe de potențial chimic al electronilor sau nivelurilor Fermi și menține electrocatalizatorii încărcăți la potențialele unde au loc reacțiile redox. În consecință, construcția de sisteme fotocatalitice robuste, stabile, rentabile și eficiente pentru splitarea apei ar trebui să țină seama de prezența unui absorbant de fotoni adecvat și puternic și a unui electrocatalizator eficient, ieftin și cu o abundență mare pe Pământ pentru a efectua reacția la un nivel ridicat de conversie fotocatalitică [14,15].

Începând din momentul în care Allen J. Bard a introdus conceptul de împerechere a diferitelor materiale semiconductoare pentru realizare reacției de splitare a apei [10], s-a depus un efort considerabil pentru dezvoltarea de fotocatalizatori activi în acest scop. În această perspectivă, heterostructuri diferite de oxizi bazate pe TiO_2 , cum ar fi oxizii metalici de tip n/n (de exemplu ZnO/TiO_2) [16,17] sau oxizii metalici de tip p/n (de ex. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ sau NiO/TiO_2) [18–24], au fost proiectate. În acest proces de împerechere, semiconductorii sunt interfațați printr-o joncțiune, unde benzile de energie sunt îndoite și nivelurile Fermi sunt reglate pentru a ajunge la un nou echilibru între difuzie și migrare. În acest fel, se formează o regiune de încărcare spațială [25]. Potențialul încorporat în această regiune permite separarea eficientă a sarcinilor și, din punct de vedere fotocatalitic, acest proces îmbunătățește activitatea semiconductoarelor împerecheați [26–28]. Deși, pentru construirea fotocatalizatorilor foarte flexibili pentru separarea perechilor de electroni-goluri fotogenerați, majoritatea studiilor implică împerecherea a două materiale semiconductori. Pregătirea și optimizarea structurilor cu trei sau mai multe componente, în care una dintre componente acționează ca electrocatalizator, ar putea crea oportunități mari pentru îmbunătățirea conversiei fotocatalitice a reacției de splitare a apei. În acest sens, pare a fi de interes explorarea activității fotocatalitice a compozitelor cuprinzând diferiți oxizi metalici de tip p și n . În acest sens, în această invenție raportăm sinteza, caracterizarea și performanța fotocatalitică a unui nou sistem compus ternar $\text{Ni-Zn}/\text{TiO}_2$ pentru reacția de reducere fotocatalitică a apei.

Pentru prima dată, demonstrăm în România, conform invenției, realizarea unui procedeu de reducere fotocatalitică a apei în prezența fotocatalizatorilor eterogeni oxizi micști pe bază de nichel, zinc și titan preparați prin metoda de depunere-precipitare.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- respectă normele privind protecția mediului înconjurător, singurul solvent folosit pentru prepararea oxizilor micști este apa și reacția de reducere fotocatalitică a apei se poate

Director General INCDFM
Dr. Ionuț ENULESCU

realiza chiar și în absența vreunui agent de sacrificiu;

- aparatura utilizată atât pentru realizarea reacției de reducere fotocatalitică a apei cât și pentru prepararea oxizilor micști nu este complicată;
- prepararea materialelor fotocatalitice implică un consum energetic scăzut, oxizii micști prezentând proprietăți corespunzătoare aplicațiilor fotocatalitice doar prin tratament termic într-un interval cuprins între 400 și 600 °C;
- metoda de preparare a materialelor fotocatalitice permite controlul proprietăților structurale ale oxizilor micști, prin modificarea raportului dintre oxizii simpli componenți.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:

Exemplu 1. *Realizarea procedeului fotocatalitic de splitare a apei în prezența fotocatalizatorilor eterogeni oxizi micști pe bază de nichel, zinc și titan, fără utilizarea vreunui agent de sacrificiu.* Pentru prepararea materialelor fotocatalitice s-au utilizat următoarele substanțe chimice: azotat de Ni (II) hexahidrat (99,999 %) și azotat de zinc hidrat (99,999 %) și hidrazină monohidrat (99+ %) au fost achiziționate de la Merck. Toate substanțele chimice au fost utilizate fără alte purificări. TiO₂ P25 aeroxid a fost furnizat de Evonik Industries și folosit ca atare. Apa deionizată MilliQ a fost utilizată în toate etapele de pregătire.

Sinteza materialelor Ni-Zn/TiO₂ a implicat în primul rând prepararea nanoparticulelor Ni și Zn prin dizolvarea diferitelor raporturi dintre precursorii nichel și zinc (acestea putând fi: 1:0, 1:1, 3:1, 6:1, 9:1, 15:1, 0:1, etc.) în apă MilliQ, urmată de reducerea *in situ* a nichelului și zincului cu hidrazină monohidrat. La soluțiile rezultate s-au adăugat cantități calculate de dioxid de titan Evonik P25 pentru a atinge o încărcare metalică totală de 50% și amestecurile rezultate au fost agitate în continuare la temperatura camerei un timp cuprins între 1 și 8 ore. Materialele solide obținute au fost filtrate și spălate bine cu apă deionizată MilliQ pentru a îndepărta orice agent de reducere nereacționat. După operația de uscare efectuată la temperaturi cuprinse între 90 și 110 °C sub vid și stabilizarea termică la temperaturi cuprinse între 300 și 500 °C un timp cuprins între 3 și 7 ore, materialele au fost trecute la o a doua etapă de reducere sub un flux constant de H₂ la o temperatură cuprinsă între 250 și 450 °C un timp cuprins între 1 și 3 ore. Această ultimă etapă de pregătire este necesară pentru a obține specii de Ni reduse pe suprafața compozitului, care acționează în principal ca și co-catalizator [15,18].

Proprietățile optice, structurale, morfologice și de suprafață ale probelor solide au fost

Director General INCDFM
Dr. Ionuț ENCULESCU



cercetate prin spectroscopie UV-Vis, difracția de raze X (XRD), microscopie electronică de scanare (SEM), microscopie electronică de transmisie (TEM) și spectroscopia fotoelectronică cu raze X (XPS). Figura 1 prezintă un spectru XP reprezentativ al materialelor fotocatalitice preparate, iar Figura 2 prezintă difractogramele de raze X ale materialelor fotocatalitice cu diverse raporturi molare Ni:Zn.

Materialele fotocatalitice au fost utilizate, conform invenției, în procedeul de splitare a apei în absența vreunui agent de sacrificiu, după cum urmează:

Pentru realizarea reacției de splitare a apei, fotocatalizatorii au fost imersați într-un reactor cilindric de cuarț care conține apă MilliQ (și niciun agent de sacrificiu) și este echipat cu două supape de gaz și un manometru. Suspensiile au fost purjate cu He 6.0 un timp cuprins între 5 și 15 minute și apoi reactorul a fost presurizat cu heliu (presiuni cuprinse între 1 și 3 atm) și iradiat cu lumină UV (lampă cu descărcare în Hg) un timp cuprins între 5 și 10 ore. Probele gazoase prelevate de la supapa de evacuare a reactorului au fost injectate într-un cromatograf de gaz Shimadzu echipat cu un detector de descărcare de ionizare barieră pentru cuantificarea hidrogenului și oxigenului. Cromatograful de gaze a utilizat o coloană Restek ShinCarbon ST 100/120 (lungimea coloanei de 2 m, ID = 1 mm). Calibrarea s-a făcut prin injectarea amestecurilor de O₂ sau H₂ în Ar (Linde România) cu proporții cunoscute. Mai multe experimente au fost efectuate pentru a demonstra că producția de hidrogen și oxigen provine doar din procesul de splitare a apei. Reproducibilitatea datelor a fost verificată prin efectuarea de experimente independente de două sau mai multe ori, prin care s-au obținut rezultate consistente cu dispersii semnificativ mai mici (<5%). Performanțele fotocatalitice sunt exprimate în micromoli de H₂, respectiv O₂ formați per unitatea de timp (oră) per gram de material fotocatalitic.

În absența vreunui agent de sacrificiu donor de electroni, materialele utilizate prezintă activitate fotocatalitică pentru reacția totală de splitare a apei sub iradiere cu lumină UV, generând H₂ și O₂ în cantități aproape stoechiometrice. Astfel, în condițiile de reacție prezentate mai sus, în cadrul acestui exemplu, performanțele fotocatalitice sunt cuprinse între 20 și 130 micromoli de H₂ formați per oră per gram de material fotocatalitic și între 10 și 60 micromoli de O₂ formați per oră per gram de material fotocatalitic.

Exemplu 2. *Realizarea procedeului fotocatalitic de splitare a apei în prezența fotocatalizatorilor eterogeni oxizi micști pe bază de nichel, zinc și titan, cu utilizarea de agenți de sacrificiu donori de electroni.* Materialele fotocatalitice a căror procedură de sinteză a fost prezentată în exemplu 1 au fost utilizate, conform invenției, în procedeul de splitare a

apei în prezența unor agenți de sacrificiu donori de electroni, după cum urmează:

Pentru realizarea reacției de splitare a apei, fotocatalizatorii au fost imersați într-un reactor cilindric de cuarț care conține apă MilliQ (și agent de sacrificiu donor de electroni) și este echipat cu două supape de gaz și un manometru. Suspensiile au fost purjate cu He 6.0 un timp cuprins între 5 și 15 minute și apoi reactorul a fost presurizat cu heliu (presiuni cuprinse între 1 și 3 atm) și iradiat cu lumină UV (lampă cu descărcare în Hg) un timp cuprins între 5 și 10 ore. Probele gazoase prelevate de la supapa de evacuare a reactorului au fost injectate într-un cromatograf de gaz Shimadzu echipat cu un detector de descărcare de ionizare barieră pentru cuantificarea hidrogenului și oxigenului. Cromatograful de gaze a utilizat o coloană Restek ShinCarbon ST 100/120 (lungimea coloanei de 2 m, ID = 1 mm). Calibrarea s-a făcut prin injectarea amestecurilor de O₂ sau H₂ în Ar (Linde România) cu proporții cunoscute. Mai multe experimente au fost efectuate pentru a demonstra că producția de hidrogen și oxigen provine din doar din procesul de splitare a apei. Reproducibilitatea datelor a fost verificată prin efectuarea de experimente independente în două exemplare, prin care s-au obținut rezultate consistente cu dispersii semnificativ mai mici (<5%).

Adăugarea de agenți de sacrificiu donori de electroni ne permite să studiem procesul de reducere a apei cu formare de hidrogen în defavoarea procesul de formare a oxigenului. Când reacția de splitare a apei a fost efectuată în astfel de condiții, viteza de formare a H₂ crește.

Exemplu 2.1. *Realizarea procedurii fotocatalitice de splitare a apei în prezența fotocatalizatorilor eterogeni oxizi micști pe bază de nichel, zinc și titan, cu utilizarea de tiosulfat de sodiu drept agent de sacrificiu donor de electroni.* Pentru realizarea reacției de splitare a apei, fotocatalizatorii au fost imersați într-un reactor cilindric de cuarț care conține o soluție de tiosulfat în apă MilliQ (cu o concentrație cuprinsă între 0,5 și 1,5 % în greutate) și este echipat cu două supape de gaz și un manometru. Suspensiile au fost purjate cu He 6.0 un timp cuprins între 5 și 15 minute și apoi reactorul a fost presurizat cu heliu (presiuni cuprinse între 1 și 3 atm) și iradiat cu lumină UV (lampă cu descărcare în Hg) un timp cuprins între 5 și 10 ore. Probele gazoase prelevate de la supapa de evacuare a reactorului au fost injectate într-un cromatograf de gaz Shimadzu echipat cu un detector de descărcare de ionizare barieră pentru cuantificarea hidrogenului și oxigenului. Cromatograful de gaze a utilizat o coloană Restek ShinCarbon ST 100/120 (lungimea coloanei de 2 m, ID = 1 mm). Calibrarea s-a făcut prin injectarea amestecurilor de O₂ sau H₂ în Ar (Linde România) cu proporții cunoscute. Mai multe experimente au fost efectuate pentru a demonstra că producția de hidrogen și oxigen provine din doar din procesul de splitare a apei. Reproducibilitatea datelor a fost verificată

prin efectuarea de experimente independente în două exemplare, prin care s-au obținut rezultate consistente cu dispersii semnificativ mai mici (<5%). Performanțele fotocatalitice sunt exprimate în micromoli de H_2 formați per unitatea de timp (oră) per gram de material fotocatalitic.

În condițiile de reacție prezentate mai sus, în cadrul acestui exemplu, performanțele fotocatalitice sunt cuprinse între 100 și 550 micromoli de H_2 formați per oră per gram de material fotocatalitic.

Exemplu 2.2. *Realizarea procedurii fotocatalitice de splitare a apei în prezența fotocatalizatorilor eterogeni oxizi micști pe bază de nichel, zinc și titan, cu utilizarea de metanol drept agent de sacrificiu donor de electroni.* Pentru realizarea reacției de splitare a apei, fotocatalizatorii au fost imersați într-un reactor cilindric de cuarț care conține un amestec de apă și metanol (raport volumetric cuprins între 3:1 și 5:1) și este echipat cu două supape de gaz și un manometru. Suspensiile au fost purjate cu He 6.0 un timp cuprins între 5 și 15 minute și apoi reactorul a fost presurizat cu heliu (presiuni cuprinse între 1 și 3 atm) și iradiat cu lumină UV (lampă cu descărcare în Hg) un timp cuprins între 5 și 10 ore. Probele gazoase prelevate de la supapa de evacuare a reactorului au fost injectate într-un cromatograf de gaz Shimadzu echipat cu un detector de descărcare de ionizare barieră pentru cuantificarea hidrogenului și oxigenului. Cromatograful de gaze a utilizat o coloană Restek ShinCarbon ST 100/120 (lungimea coloanei de 2 m, ID = 1 mm). Calibrarea s-a făcut prin injectarea amestecurilor de O_2 sau H_2 în Ar (Linde România) cu proporții cunoscute. Mai multe experimente au fost efectuate pentru a demonstra că producția de hidrogen și oxigen provine din doar din procesul de splitare a apei. Reproducibilitatea datelor a fost verificată prin efectuarea de experimente independente în două exemplare, prin care s-au obținut rezultate consistente cu dispersii semnificativ mai mici (<5%). Performanțele fotocatalitice sunt exprimate în micromoli de H_2 formați per unitatea de timp (oră) per gram de material fotocatalitic.

În condițiile de reacție prezentate mai sus, în cadrul acestui exemplu, performanțele fotocatalitice sunt cuprinse între 200 și 17000 micromoli de H_2 formați per oră per gram de material fotocatalitic.

Director General INCDFM
Dr. Ionuț ENCUZESCU

REVENDICĂRI

1. Procedeu de splitare fotocatalitică a apei, **caracterizat prin aceea că**, se realizează fără utilizarea vreunui agent de sacrificiu în prezență de fotocatalizatori oxizi micști de nichel, zinc și titan preparați prin metoda de depunere-precipitare într-o anumită cantitate, de exemplu între 10 și 100 mg, la diferite temperaturi (cuprinse între 25 și 50 °C), sub agitare magnetică continuă și sub iradire cu lumină UV;
2. Procedeu de reducere fotocatalitică a apei, **caracterizat prin aceea că**, se realizează cu utilizarea de diverși agenți de sacrificiu donori de electroni, de exemplu tiosulfat de sodiu sau metanol, în prezență de fotocatalizatori oxizi micști de nichel, zinc și titan preparați prin metoda de depunere-precipitare într-o anumită cantitate, de exemplu între 10 și 100 mg, la diferite temperaturi (cuprinse între 25 și 50 °C), sub agitare magnetică continuă și sub iradire cu lumină UV;
3. Procedeu de preparare a oxizilor micști de fotocatalizatori oxizi micști de nichel, zinc și titan, **caracterizat prin aceea că**, se realizează prin metoda de depunere-precipitare a precursorilor de Ni și Zn aflați în diverse raporturi, de exemplu 1:0, 1:1, 3:1, 6:1, 9:1 și 0:1, pe suprafața TiO₂ prin utilizarea hidrazinei monohidrat, uscare efectuată la temperaturi cuprinse între 90 și 110 °C sub vid, stabilizare termică la temperaturi cuprinse între 300 și 500 °C un timp cuprins între 3 și 7 ore și reduse sub un flux constant de H₂ la o temperatură cuprinsă între 250 și 450 °C un timp cuprins între 1 și 3 ore.

FIGURI

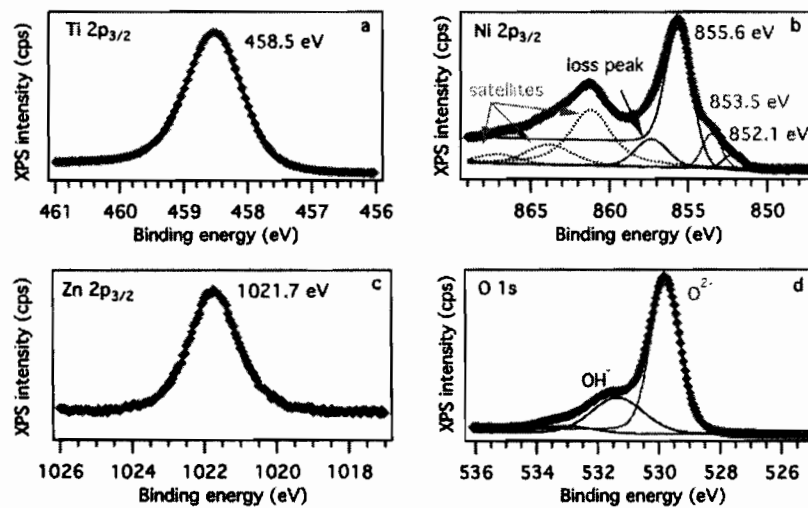


Figura 1. Spectrul XP tipic al materialelor fotocatalitice Ni-Zn/TiO₂ în regiunea: a) Ti 2p, b) Ni 2p, c) Zn 2p și d) O 1s.

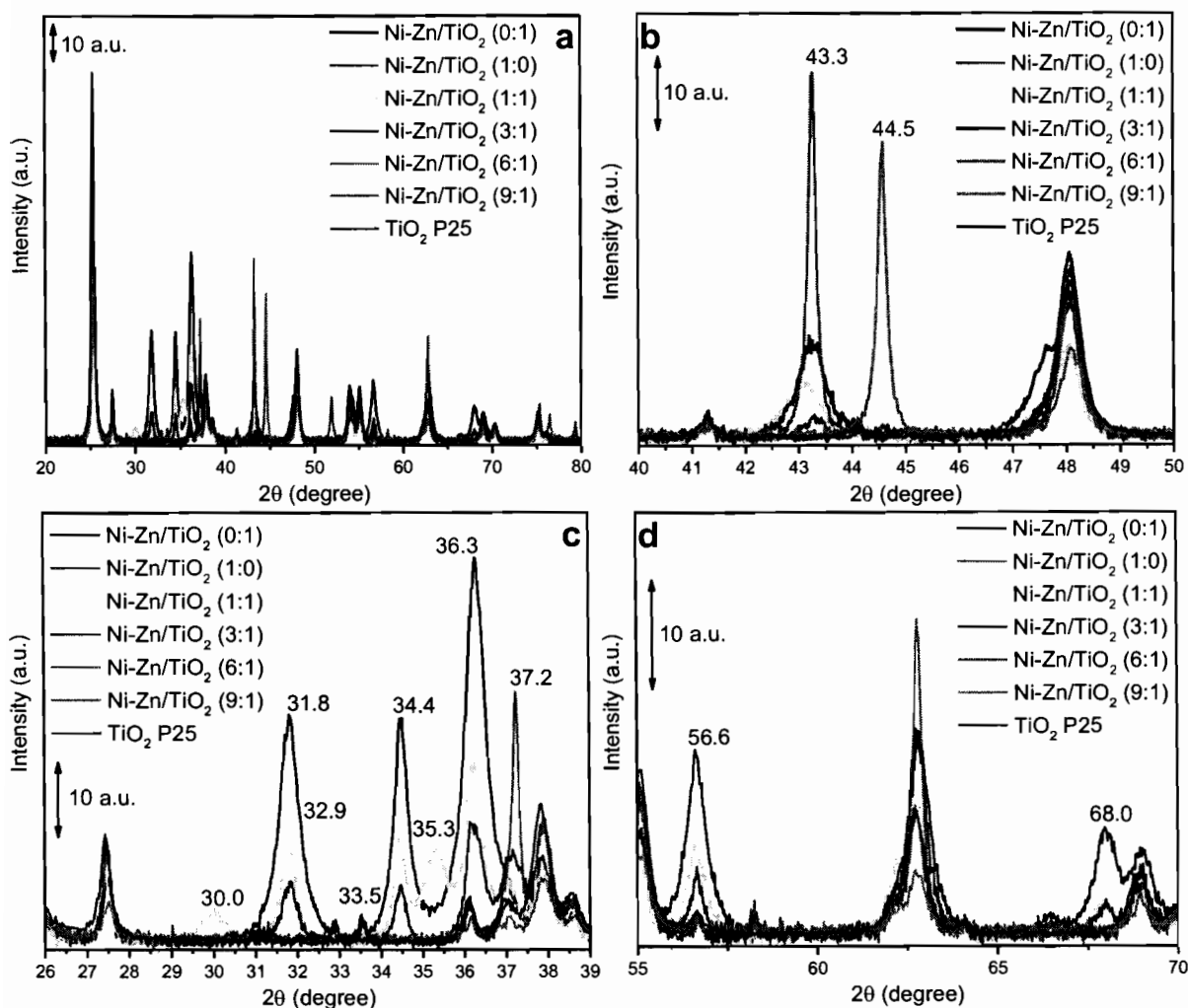


Figura 2. Difractogramele XRD în intervalul 2θ : a) $20-80^\circ$, b) $40-50^\circ$, c) $26-39^\circ$ și d) $55-70^\circ$ pentru probele Ni-Zn/TiO_2 preparate prin metoda de depunere-precipitare.