

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00824

(22) Data de depozit: 29/11/2019

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

(71) Solicitant:

- INSTITUTUL NAȚIONAL PENTRU FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI - INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409, MĂGURELE, IF, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA MATERIALELOR- INCDFM, STR. ATOMIȘTILOR NR. 405 A, MĂGURELE, IF, RO;
- INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU", SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- GONCEARENCO EVGHENII, STR. FIZICIENILOR, NR. 1-9, BL. G5, SC. 1, ET. 4, AP. 411, MĂGURELE, IF, RO;
- DUTU ELENA, CALEA FERENTARI NR. 15, BL. 95, SC. 4, PARTER, AP. 100, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;

- FLEACA CLAUDIU, ALEEA POIANA CERNEI, NR. 4, BL. E4, SC. A, ET. 7, AP. 37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- MORJAN IULIANA, STR. CĂRĂMIDARII DE JOS NR. 1, BL. 76, SC. B, ET. 8, AP. 79, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- GAVRILĂ FLORESCU LAVINIA, STR. FOCSANI, NR. 4, BL. M183, SC. 1, AP. 200, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
- SCARISOREANU MONICA, STR. VOINICULUI, NR. 5, MĂGURELE, IF, RO;
- MORJAN ION, STR. CĂRĂMIDARII DE JOS NR. 1, BL. 76, SC. B, ET. 8, AP. 79, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- TEODORESCU VALENTIN, STR. DOAMNA GHICA, NR. 8, BL. 2, SC. E, AP. 180, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- SPĂTARU NICOLAE, B-DUL MAREȘAL AVERESCU NR. 11, BL. 6, SC. B, AP. 25, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- BALINT IOAN, STR. BABEȘTI, NR. 8, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A NANOPARTICULELOR DE TiO₂ DOPAT CU VANADIU PENTRU APLICAȚII FOTOCATALITICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere, într-o singură etapă, a unor nanopulberi pe bază de TiO₂ dopate cu vanadiu, utilizate ca fotocatalizatori în procesele de depoluare sau de producere de energie. Procedul conform invenției constă în obținerea nanoparticulelor de TiO₂ cu fază anatas majoritară cuprinsă între 67...94,9% și dimensiuni nanometrice de 18...61 nm, conținând vanadiu în proporții variabile cuprinse între 0,37...19,51 at. %, nanoparticulele de TiO₂ sunt obținute prin piroliză laser plecând de la precursorii lichizi volatili de TiCl₄ și VOCl₃ astfel încât să se obțină un grad optim de dopare cu V de 1,02%, procedul utilizând următorii parametri: p = 450 mbar, Phi_{C₂H₄}...VOCl₃ = 5 sccm, P_L = 450 W, Phi_{TiCl₄} = 150 sccm, Phi_{Ar confinare} = 1500 sccm pentru care se obține viteza de formare a CO₂ de 3,59 μmol h⁻¹ în testarea proprietăților fotocatalitice pentru fotomineralizare a CH₃OH.

Revendicări: 1
Figuri: 6

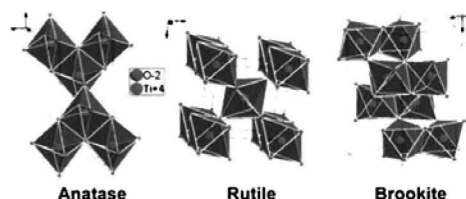


Fig. 1



DESCRIEREA INVENTIEI

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2019 0824
Data depozit	29-11-2019

TITLUL INVENTIEI

PROCEDEU DE OBTINERE A NANOPARTICULELOR DE TiO_2 DOPAT CU VANADIU PENTRU APLICATII FOTOCATALITICE

DOMENIUL TEHNIC

Inventia face parte din domeniile tehnice ale ingineriei si tehnologiei si se incadreaza in subdomeniile de ingineria materialelor, nano-tehnologie, inginerie chimica.

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a unor nanomateriale, nanopulberi pe baza de TiO_2 , utilizate ca fotocatalizatori in procese de depoluare sau de producere de energie. Procedeu conform inventiei consta in aceea ca utilizeaza metoda pirolizei laser aplicata prin folosirea simultana a precursorilor lichizi si gazei pentru obtinerea de nanopulberi de TiO_2 cu continut de vanadiu. Reactantii ajung in zona de reactie a unui laser cu CO_2 (CW, $\lambda=10.6 \mu\text{m}$) patrundand in incinta de lucru prin intermediul unui injector si al unui sistem de reglare controlata a presiunii de lucru. Precursorii utilizati sunt: gaze si vapori (prin barbotarea unor precursori lichizi cu presiune de vapori la temperatura camerei).

STADIUL TEHNICII

TiO_2 este cunoscut ca cel mai eficient fotocatalizator in lumina UV fiind utilizat intr-o gama larga de aplicatii existand un interes major in acest domeniu; astfel, compania U.S. Research Nanomaterials (us-nano.com) furnizeaza nanoparticule de TiO_2 utilizand o gama larga de dopanti printre care si $\text{TiO}_2\text{-W}$ (1-3wt%) avand dimensiunile in intervalul 10-30 nm la pretul de 358\$/5g; firma Alroko (alroko.de) furnizeaza nanoparticule de TiO_2 cu diametrul cuprins intre 10-30 nm iar firma Titanos furnizeaza cantitati mari, de ordinul tonelor pentru industria pigmentilor in cadrul Titanium dioxide manufactures associations (TDMA-tdma.info).

Nguyen si altii [Duong Quoc Van, Le Thi Hong Hai, *Nanomater. nanotechnol.*, Vol.2, Art.14:2012 (2012)] raporteaza dopajul nanoparticulelor de TiO_2 cu ioni de V^{4+} pentru degradarea fotocatalitica in vizibil a fenolului, folosind metoda hidrotermala, necesitand doua etape, gradul de dopare fiind mai mic de 1%. Hidrosaruri de V- TiO_2 cu continut diferit de dopant utilizand nanoparticule de TiO_2 in faza anatas au fost studiate evaluand rolul solventului (apa sau acid oleic cu etanol) in morfologia si dimensiunea particulei [LIU Jianhua, YANG Rong, LI Songmei, *Rare Metals*, Vol. 25, 6, 636-642 (2006)]. Utilizand metode chimice, plecand de la solutii de TiO_2 si V_2O_5 (raport optim $\text{TiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5=10:1$) au fost obtinute materiale compozite cu proprietati catalitice (PANI)n/ $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, aceste materiale cu banda interzisa ingusta prezinta absorbtie in vizibil in cadrul testelor de decolorare a solutiilor de albastru de metil. Imbunatatirea proprietatilor TiO_2 prin doparea cu V^{4+} si V^{5+} a fost dovedita ca fiind optima pentru procentul de dopare 1%, ionii de vanadiu servind ca centrii de fotogenerare a electronilor ce initiaza procesul fotocatalitic [Tong Wang, Tao Xu, *Ceramics International*,

43, 1558–1564 (2017)]. Printre efectele cresterii gradului de dopare cu vanadiu in retea TiO_2 a putut fi observata si o modificare a dimensiunii de cristalit a acestuia (scadere, urmata de o crestere in intervalul: 12-16nm), precum si o mai buna dispersie a nanoparticulelor de TiO_2 . A fost raportata deasemenea si depunerea prin metoda „sputtering” filme multistrat de $\text{TiO}_2/\text{VO}_2/\text{TiO}_2$ [**Masahide Takahashi, Kaori Tsukigi, Enkhtuvshin Dorjpalam, Yomei Tokuda, Toshinobu Yoko, J. Phys. Chem. B, 107, 13455-13458 (2003)**] precum si filme de VO_2 utilizate ca materiale cu proprietati termocromice pentru acoperirea inteligenta a ferestrelor [**Yamei Li, Shidong Ji, Yanfeng Gao, Hongjie Luo, Minoru Kanehira, Scientific Reports, 3 : 1370, DOI: 10.1038/srep01370 (2013)**].

Particule sferice ultrafine de oxizi metalici au fost obtinute din descompunere într-o incinta a unor precursori vaporizabili ai acestora sub influenta temperaturilor inalte urmata de o racire foarte rapida [**Inoue Hakuai, Komiyama Hiroshi US4842832 (A) (1989)**]

Metoda obtinere de pulberi (ultra)fine de oxizi metalici sub forma de nano sau (sub)microparticule bazata pe piroliza laser a fost pe larg investigata si perfectionata de firma americana NANOGRAM, cercetatorii din cadrul acesteia brevetand tehnologiile de sinteza prin acest procedeu a unei game largi de oxizi in forma fin divizata cum ar fi CeO_2 [**Kambe Nobuyuki, Bi Xiangxin US8048523 (B2) (2011)**], V_xO_y (V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 , V_6O_{13}) cristalin sau amorf [**Reitz Hariklia Dris, James Buckley, US6391494 (B2) (2002)** si **US6749966 (B2) (2004)**], [**Kraig Horne, Sujeet Kumar US6225007 (B1) (2001)** si **US7722787 (B2) (2010)**], [**Bi Xiangxin, Kambe Nobuyuki, Sujeet Kumar, James T. Gardner US6130007 (A) (2000)**], [**Kambe Nobuyuki, Sujeet Kumar, James T. Gardner, Bi Xiangxin US6106798 (A) (2000)**], ZnO folosind un injector multitubular [**Reitz Hariklia Dris, Sujeet Kumar US7507382 (B2) (2009)**], Mn_xO_y (incluzand oxizi mici de Mn si Li) [**Sujeet Kumar, James Garner US6680041 (B1) (2004)** si **US6506493 (B1) (2003)**], SnO_x [**Sujeet Kumar, Bi Xiangxin US6200674 (B1) (2001)**] Al_2O_3 [**Sujeet Kumar, Reitz Hariklia Dris, Bi Xiangxin, Kambe Nobuyuki US0132659 (A1) (2005)**] sau Fe_xO_y [**Kambe Nobuyuki, Bi Xiangxin US6080337 (A) (2000)**]. Particule nanometrice fotocatalitice sau absorbante ale radiatiei ultraviolet pe baza de TiO_2 (dar si CeO_2 sau ZnO) au fost de asemenea raportate ca fiind obtinute prin piroliza laser din precursori precum TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (sau din $\text{Ce}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ sau ZnCl_2) [**Kambe Nobuyuki, Bi Xiangxin WO9923687 (A1) (1999)**]. Alta categorie de nanoparticule obtinute prin aceasta tehnica folosind si o duza cu sectiune dreptunghiulara aplatizata au fost cele de tip nanocompozit de $\text{TiO}_2\text{-C}$ (cu posibilitatea obtinerii de faza anatas pura sau amestec anatas si rutil) sau $\text{SiO}_2\text{-C}$; in aceste cazuri pe langa precursorul metalic/semimetalic (TiCl_4 sau SiH_4) fiind folosita si etilena cu dublu rol: donor de carbon si senzitivant [**Bi Xiangxin, Sujeet Kumar, Kambe Nobuyuki US6387531 (B1) (2002)**]. Tot piroliza laser a fost folosita si de cercetatori germani pentru a obtine pornind de la precursori volatili (TiCl_4 , VOCl_3 , CrO_2Cl_2) si folosind SF_6 ca agent de transfer al energiei provenite de la fasciculul laser (agent senzitivant) o serie de nanoparticule oxidice simple sau mixte in sistemul $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ folosite drept catalizatori pentru dehidrogenarea hidrocarburilor saturate [**Bernhard Scramm, Jurgen Herd, Harald Schwahn, August-Wilhelm Preuss, Klaus Gottlieb, Hartmutter**

Bruderreck US5053580 (A) (1991)]. De asemenea, tot în ceea ce privește nanoparticulele de dioxid de titan (titania), cercetătorii italieni au depus o cerere de brevet în care au descris utilizarea pirolizei laser și a precursorilor sub formă de vapori de halogenuri – de exemplu TiCl_4 în amestec cu izopropanol, reușind să obțină și oxizi miciști de tip $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ în cazul folosirii amestecului de vapori de TiCl_4 , VOCl_3 și izopropanol [**Stefano Mallogi, Mariacristina Casale, Franco Curcio, Mirella Musci, Maurizio Notaro [EP 0776862 (A1) (2002) (1996)]**. Un alt brevet al unui cercetător francez [**Dominique Poterat US8097233 (B2) (2010)**] descrie o instalație versatilă de piroliza laser capabilă să folosească și vapori de precursori greu volatili cum este TTIP ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) pentru a obține nanoparticule de TiO_2 dar și de tip TiCO sau TiON , precum și nanoparticule de tip SiCN , SiCO , ZrCO , AlO folosind în aceste ultime cazuri precursori în fază de vapori din familia silazanilor, siloxanilor sau alcoxizi de Zr sau Al. Trebuie menționat în acest domeniu și brevetul OSIM [**Popovici E., Morjan I., Alexandrescu R., Voicu I., Gavrila L., Luculescu R.C., Dumitrache F., Sandu I., Fleaca C.T., Scarisoreanu G.M., Dutu E., Barbut A.D. RO126660-B1**] ce descrie o instalație integrată de piroliza laser ce este alimentată controlat cu precursor lichid transformat apoi în vapori la o temperatură sub cea de descompunere cu ajutorul unui vaporizator cu tevi și introdus în final în zona de reacție, instalație ce a permis obținerea de diverse nanopulberi pe baza de TiO_2 pornind de la TTIP.

PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENTIA O REZOLVA

Obținerea de nanoparticule cu proprietăți fotocatalitice prin doparea TiO_2 cu V a fost raportată până în prezent doar prin utilizarea de metode chimice. Aceste metode prezintă următoarele neajunsuri: implică mai multe etape, necesitând timp, pe de altă parte în timpul acestor procedee se pot produce contaminări iar cantitatea de produși obținuți prin aplicarea acestei metode este limitată. Prin utilizarea pirolizei laser sunt eliminate toate aceste dezavantaje, obținerea de nanoparticule de TiO_2 dopate cu vanadiu având loc într-o singură etapă, produsele rezultate fiind de o înaltă puritate și fără limitări cantitative, nefiind raportată până în prezent în literatura de specialitate, atât pe plan național cât și internațional. Pragul optim de dopare, modul de patrundere al ionilor de vanadiu în structura TiO_2 (substituțional, interstițial, sub formă V^{4+} sau V^{5+}) sunt factori determinanți în obținerea de nanomateriale cu proprietăți fotocatalitice. Elaborarea tehnologiei de a obține noi fotocatalizatori ținând cont de factorii anteriori în cel mai versatil mod, reprezintă interconectarea cunoștințelor din domeniile fizică și chimie cu cele din nanostiință.

EXPUNEREA INVENTIEI

Instalația de sinteză a fotocatalizatorilor de TiO_2 cu conținut de V se bazează pe experiența în obținerea de nanomateriale utilizând tehnici laser, concretizată prin următoarele cereri de brevet de invenție/invenții acordate: RO126660, RO128367, RO129669, RO130505, RO131389, RO131386, RO131387, RO131436, RO131631, RO131729, RO131728, RO131969. Unele

elemente definitorii din structura instalatiei de piroliza laser se regasesc ca si componente de baza in obtinerea fotocatalizatorilor de TiO_2 dopat cu V. Formele cristaline ale TiO_2 anatas, rutil si brookit sunt prezentate in Fig.1, DOI: 10.1039/C5NR03395K. In urma procesului de piroliza laser este obtinut in general un amestec de faza anatas si rutil in proportii variabile, ajungand pana la 100% faza anatas prin variatia parametrilor de sinteza. Nanoparticulele TiO_2 obtinute prin aceasta metoda sunt majoritatea sferice, usor aglomerate, cu dimensiuni situate in intervalul 20-30nm. Ionii de vanadiu pot intra in structura TiO_2 ca dopant sau pot forma una dintre fazele oxidice ale acestuia VO , VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 . Doparea nanoparticulelor de TiO_2 cu $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ este benefica atat pentru imbunatatirea absorbtiei in vizibil cat si in cadrul proceselor fotocatalitice ce implica degradarea poluantilor organici sau producerea de H_2 . Structura cristalina a celor mai intalniti oxizi de vanadiu este prezentat in Fig.2, DOI: 10.1039/C1JM11523E, VO_2 este un material cu proprietati termocromice ceea ce il face un aliat ideal alaturi de TiO_2 in domeniul acoperirilor inteligente.

Pentru obtinerea nanomaterialelor de TiO_2 cu continut de V destinate aplicatiilor fotocatalitice au fost folositi precursorii prezentati mai jos, utilizati la temperatura camerei, la presiuni mai mici decat presiunea atmosferica.

TiCl_4 -precursor pentru atomii de Ti

Formulă: TiCl_4

Masă molară: 189,679 g/mol

Densitate: 1,73 g/cm³

Punct de fierbere: 136 °C

Punct de topire: -24 °C

Presiunea de vapori: 9.6 mmHg (20 °C)

VOCl_3 -precursor pentru atomii de V

Formulă: VOCl_3

Masă molară: 173.300 g/mol

Densitate: 1.826 g / cm³

Punct de fierbere: 126.7 °C

Punct de topire: -76.5 °C

Presiunea de vapori: 1.84 kPa (20 °C)

In Fig.3. este prezentata schema instalatiei experimentale pentru obtinerea nanoparticulelor de TiO_2 cu continut de vanadiu. Pe langa cei 2 precursori, in camera de reactie(CR) sunt introduse si urmatoarele gaze, monitorizate riguros prin sistemul de control al gazelor (SCG): Aer sintetic-precursor pentru atomii de O, Ar-cu rol de confinare/curatare/gaz purtator si C_2H_4 –jucand rol de

senzitivant in procesul de piroliza laser, utilizand laserul cu CO_2 in unda continua ($\lambda=10.6\mu\text{m}$). In caz de avarie SCG asigura izolarea si oprirea in siguranta a sistemului. Patrunderea precursorilor in camera de reactie se realizeaza prin intermediul unui injector cu 3 duze concentrice - INJ(Fig.4). Sectiunile injectorului au fost proiectate pentru a asigura curgerea laminara a gazelor/vaporilor, numarul de canale permite patrunderea separata a precursorilor in camera de reactie CR pentru a nu reactiona inainte de a intalni radiatia laser. Astfel, prin canalul C1 a fost introdus precursorul de vanadiu, prin C2 a fost introdus amestecul de gaze(AG) format din precursorul de titan impreuna cu etilena si aerul, iar prin canalul exterior- C3-argonul cu rol de confinare a gazelor reactive. Radiatia emisa de sistemul laser SL patrunde focalizata in camera de reactie CR, cu ajutorul unei lentile de focalizare LF din ZnSE, controlul fiind realizat prin intermediul sistemului de masurarea a puterii SMP. In urma interactiei dintre laser si precursori se formeaza particulele de dimensiuni nanometrice ce sunt colectate pe un filtrul ceramic F. Gazele rezultate in urma reactiei sunt evacuate din incinta prin intermediul sistemului de reglare a presiunii SRP. Cunoscand gradul de toxicitatea al precursorilor, se impune respectarea procedurilor de manevrare a sistemului. Au fost obtinute probe de TiO_2 cu continut diferit de vanadiu prin variatia parametrilor de sinteza: presiunea in camera de reactie (450-850mbar), debitul de VOCl_3 , natura (Aer/ C_2H_4) si cantitatea gazului purtator pentru vaporii de vanadiu (0.5-30 sccm). De mentionat ca in toate sintezele restul parametrilor de experiment au fost pastrati constanti $P_L=450\text{W}$, $\Phi_{\text{Ar} \rightarrow \text{TiCl}_4}=150 \text{ sccm}$, $\Phi_{\text{Ar}} \text{ confinare}=1500 \text{ sccm}$).

Caracterizarea structurala TEM la scara nanometrica (Fig.5) a vizat analiza morfologica si structurala a pulberilor rezultate din piroliza laser, privind variatia raportului V/Ti si a parametrilor procesului de piroliza laser. Din punct de vedere microscopic probele se impart in doua categorii, functie de continutul de vanadiu. Probele cu un continut mic de vanadiu au un aspect morfologic asemanator cu pulberea de oxid de titan pur. Cresterea continutului de vanadiu prin variatia parametrilor de proces conduce la modificari morfologice si de cristalinitate importante. Proba de referinta este formata din pulbere de TiO_2 realizata prin piroliza laser fara aditie de vanadiu (Fig.5a)). In Fig. 5 b) se observa cristalitele de anatas, care sunt partial fatetate si mai mult sferoidale, fapt ce constituie o caracteristica morfologica specifica pentru pulberile obtinute prin piroliza laser. Se observa (Fig. 5d)) doua morfologii de particule: cele majoritare (A), de dimensiuni mai mici (10 – 20 nm) si unele mai mari (30 - 50 nm), sferoidale. Forma si dimensiunea nanoparticulelor sunt controlate prin monitorizarea parametrilor de sinteza(putere laser, raporturi de gaze reactive, presiunea in camera de reactie. Analiza TEM, EDX si SAED prezinta aspecte structurale caracteristice pentru probele care contin vanadiu, fiind similare morfologic.

Testarea proprietatilor fotocatalitice in ceea ce priveste activitatea de fotomineralizare a CH_3OH , care este relevanta pentru procesele de depoluare este prezentata in Fig. 6. Se poate observa ca (i) procesul de fabricare al nanoparticulelor de TiO_2 prin piroliza laser imbunatateste activitatea fotocatalitica de productie a CO_2 si (ii) adaugarea unei cantitati mici de vanadiu la matricea de TiO_2 (1.02 at.%) are un impact pozitiv asupra activitatii catalitice. Viteza cea mai mare de formare a CO_2 de $3,59 \mu\text{mol h}^{-1}$ a fost masurata pe proba care are cel mai mic continut de V

dintre toate probele analizate (1.02 at.%). In concluzie, adaugarea de vanadiu la matricea de TiO_2 poate ajuta la (i) imbunatatirea absorbtiei radiatiei luminoase prin extinderea acesteia in domeniu vizibil, (ii) separarea electronilor si golurilor generate foto la interfata domeniilor cristaline, (iii) adsorbtia CH_3OH si a intermediarilor de degradare formati (formaldehida si acidul formic).

PREZENTAREA AVANTAJELOR INVENTIEI IN RAPORT CU STADIUL TEHNICII

In raport cu stadiul actual al acestor tehnici, inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- 1- obtinerea nanopulberilor de TiO_2 dopat cu V se realizeaza intr-o singura etapa (treapta)
- 2- reactia are loc in camera de reactie, eliminand posibilele contaminari.
- 3- precursorii utilizati pot fi atat gaze cat si lichide cu presiune de vapori la temperatura camerei.
- 4- metoda utilizata este de tipul „bottom up”, nanoparticulele se formeaza plecand de la atomii rezultati in urma disocierii in procesul de piroliza
- 5- prin utilizarea acestei metode se pot obtine cantitati mari de nanopulberi (fara limita) – reactia avand loc in flux continuu de gaz/vapori
- 6- datorita controlului riguros al parametrilor experimentali metoda este reproductibila
- 7- folosirea unui injector cu 3 duze concentrice permite realizarea de geometrii diferite de patrundere a gazelor in incinta realizand morfologii diferite (nanoparticule simple, dopate, de tipul miez-invelis)
- 8- parametrii importanti in procesul de obtinere sunt: presiunea in camera de reactie, viteza de curgere a gazelor, timpul de rezidenta, temperatura in flacara de piroliza, densitatea de putere laser.
- 9- este o metoda versatila, prin variatia parametrilor experimentali se obtin nanoparticulele cu proprietatile morfo-structurale dorite.

PREZENTAREA FIGURILOR DIN DESENE

Fig. 1 Formele cristaline ale TiO_2 . Faza rutil a TiO_2 este o o faza stabila, usor de obtinut, care trece ireversibil la temperaturi mari in faza anatas. Faza brookite este o faza mai rar intalnita obtinuta la valori mari de temperatura si presiune.

Fig. 2 Formele cristaline ale principalilor oxizi de vanadiu.

Fig. 3 Instalatiei de sinteza a nanoparticulelor de TiO_2 dopat cu V. Reprezentarea schematica faciliteaza intelegerea procedului fiind evitate confuziile.

Fig. 4 Injectorul cu 3 canale utilizat pentru obtinerea nanopulberilor de TiO_2 dopat cu V. Schema este necesara si utila pentru precizarea geometriei de patrundere a gazelor in camera de reactie.

Fig. 5 Imagini TEM /HRTEM /EDX asupra nanopulberilor cu continut variabil de Ti:V. Imagini TEM pe cristalite de TiO_2 anatas pe proba de oxid de titan fara vanadium -a) si b); imagini TEM pe un agregat de particule din proba de TiO_2 cu 1% at. grad de dopare cu V-c) si d); EDX pe particula sferica amorfa, care contine 84%V si 16% Ti - e); Imaginea de HRTEM indica o particula sferica amorfa si un cristalit de V_2O_5 cristalizat- f). Spectrul EDX- g) si imaginea de difractie de electroni SAED -h), realizate pe un agregat de particule similar celui prezentat in c)

si d) pentru proba cu dopaj 1 % at.V-care indica reflexii ale structurii de TiO₂ anatas si unele urme de rutil (TiO₂).

Fig. 6 Evaluarea activitatii fotocatalitice a probelor TV preparate prin piroliza laser in comparatie cu materialele de referinta TiO₂ (preparat prin pirolia laser) si proba comerciala TiO₂-P25 (Degussa). Imaginea prezinta: Cantitatea de CO₂ degajata in timp (stanga) si Vitezele comparative de formare a CO₂ (dreapta). Conditii experimentale: sursa de lumina: lumina simulata solara AM 1.5 (1000 W/m²), m_{cat} = 0.05 g, T_{reactie} = 18 °C, catalizatorii au fost dispersati intr-un ameste H₂O (114 mL)-CH₃OH (6 mL).

PREZENTAREA IN DETALIU A UNUI MOD DE REALIZARE CU REFERIRE LA DESENE

Prezenta inventie reprezinta o continuare a investigatiilor realizate de inventatori in domeniul nanomaterialelor. Tinand cont de drepturile de proprietate intelectuala se poate realiza instalatia de sinteza a fotocatalizatorilor pe baza de TiO₂ cu continut de vanadiu, urmarind detaliile constructive prezentate in Fig. 3. Realizarea instalatiei de sinteza a nanomaterialelor cu continut de vanadiu destinate aplicatiilor fotocatalitice se bazeaza pe elaborarea sintezei de NP/NS din precursori lichizi – RO 126660 - Instalatie de sinteza de nanoparticule prin piroliza laser, RO128367 – Filtru electrostatic recuperator de pulberi nanostructurate, RO129669 - Generator de vapori din substante solide pe cale termica pentru obtinerea de nanoparticule compozite prin piroliza laser, RO130505 - Instalatie de sinteza de nanostructuri prin piroliza laser din precursori solizi, RO131389 - Sistem versatil complex de injectare a precursorilor in stare gazoasa/vapori, utilizat in piroliza laser, pentru obtinerea de nanoparticule, RO131386 - Transfer energetic prin particule solide in zona de sinteza in piroliza cu laser de nanoparticule, RO131387 - Sistem de injectie versatil de precursori lichizi in stare gazoasa si/sau de vapori in sinteza de nanoparticule cu piroliza cu laser, RO131436 - Metode de geometrii optice pentru sinteza de nanopulberi prin piroliza laser CO₂/micrometric, cu si fara precursor solid, RO131631 - Procedeu de obtinere a dioxidului de titan prin piroliza laser, pentru aplicatii fn fotocataliza, RO131729 - Sinteza de nano SiC cu piroliza laser cu aprindere in volum, RO131728 - Sinteza de nano SiC cu piroliza laser cu aprindere liniara, RO131969 -Generator de vapori cu US pentru sinteza de NP/NS prin piroliza laser.

MODUL IN CARE SE POATE APLICA INDUSTRIAL

Instalatia de sinteza a fotocatalizatorilor pe baza de TiO₂ cu continut de V ofera avantaje privind aplicarea sa la nivel industrial prezentand avantaje net superioare celorlalte metode existente in acest moment. Asigurarea puritatii nanomaterialului obtinut coroborata cu posibilitatea obtinerii

acestuiua fara limita cantitativa, la un cost mic, reprezinta avantajele scalarii la nivel industrial.

Pentru aplicarea acesteia la acest nivel trebuie cunoscute urmatoarele:

- 1) Scopul este realizarea de sinteze pentru obtinerea de fotocatalizatori pe baza de TiO_2 cu continut de vanadiu.
- 2) Metoda are un potential de scalare foarte bun si permite obtinerea nanomaterialelor cu proprietatile vizate datorita versatilitatii.
- 3) Aplicarea la scala industrială se realizeaza in principal prin cresterea fluxurilor de reactanti, prin modificarea sectiunilor injectorului (dar, cu pastrarea vitezei de curgere constanta a fiecarui component gazos), prin cresterea puterii laser (dar, pastrand aceeasi densitate de putere), conform capitolului:” Prezentarea in detaliu a unui mod de realizare cu referire la desene”
- 4) Cunostintele necesare aplicarii industriale sunt cunostinte generale in domeniu putand fi reproduse de persoanele care utilizeaza si drepturile de proprietate intelectuala, prezentate mai sus.
- 5) Modul in care se aplica industrial trebuie sa tina cont de reglementarile nationale/internationale privind manipularea sistemelor laser.

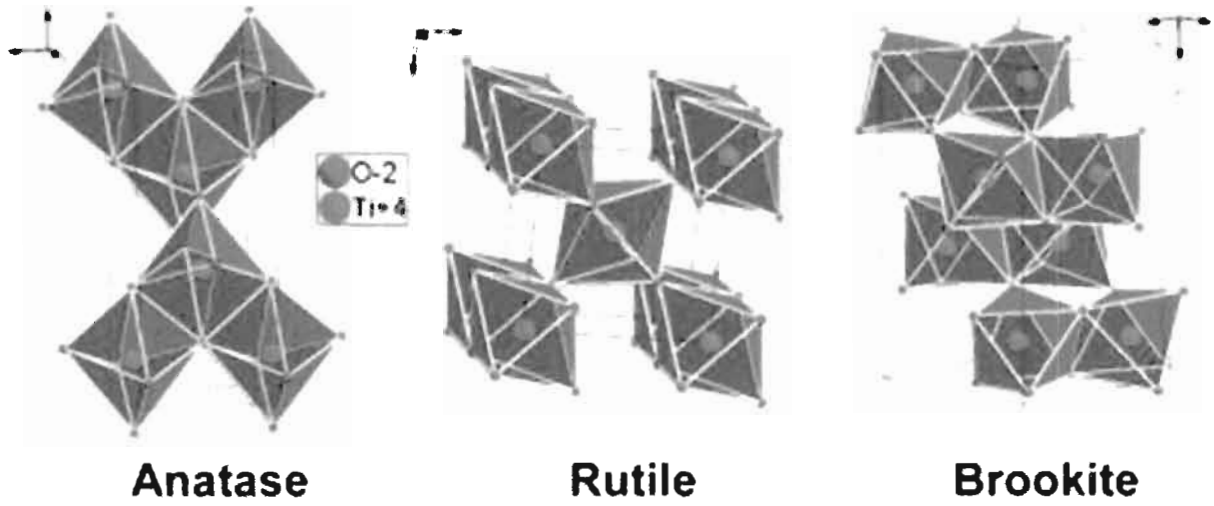
REVENDICARILE

Stadiul tehnicii privind obtinerea de fotocatalizatorilor de TiO_2 dopat cu vanadiu descrie procedee care se realizeaza in mai multe etape, necesitand timp, existand limitari cantitative precum si posibilitatea contaminarii probelor.

Prin prezenta inventie, se revendica procedeul de obtinere a nanoparticulelor de TiO_2 dopat cu vanadiu caracterizat prin aceea ca:

- asigura obtinerea de nanoparticule de puritate inalta;
- asigura dopajul nanoparticulelor direct in sinteza (o singura etapa) prin piroliza laser;
- asigura obtinere a nanoparticulelor de TiO_2 dopat cu V pentru urmatoorii parametrii de sinteza: presiunea in camera de reactie (450-850mbar), debitul de VOCl_3 , natura (Aer/ C_2H_4) si cantitatea gazului purtator pentru vaporii de vanadiu (0.5-30 sccm), $P_L=450\text{W}$, $\varnothing_{\text{Ar} \rightarrow \text{TiCl}_4}=150\text{ sccm}$, $\varnothing_{\text{Ar confinare}}=1500\text{ sccm}$);
- asigura obtinerea gradului optim de dopare cu V de 1.02% utilizand parametrii: $p=450\text{mbar}$, $\varnothing_{\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{VOCl}_3}=5\text{ sccm}$, $P_L=450\text{W}$, $\varnothing_{\text{Ar} \rightarrow \text{TiCl}_4}=150\text{ sccm}$, $\varnothing_{\text{Ar confinare}}=1500\text{ sccm}$) pentru care se obtine viteza de formare a CO_2 de $3,59\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}$ in testarea proprietatilor fotocatalitice pentru fotomineralizare a CH_3OH ;
- asigura obtinerea acestor fotocatalizatori fara limitari cantitative.

DESENE

Fig. 1 Formele cristaline ale TiO₂

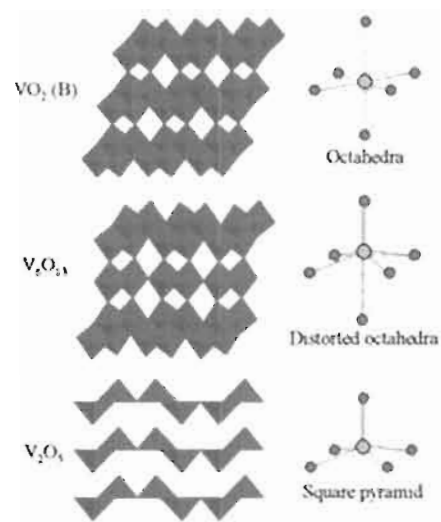


Fig. 2 Formele cristaline ale principalilor oxizi de vanadiu.

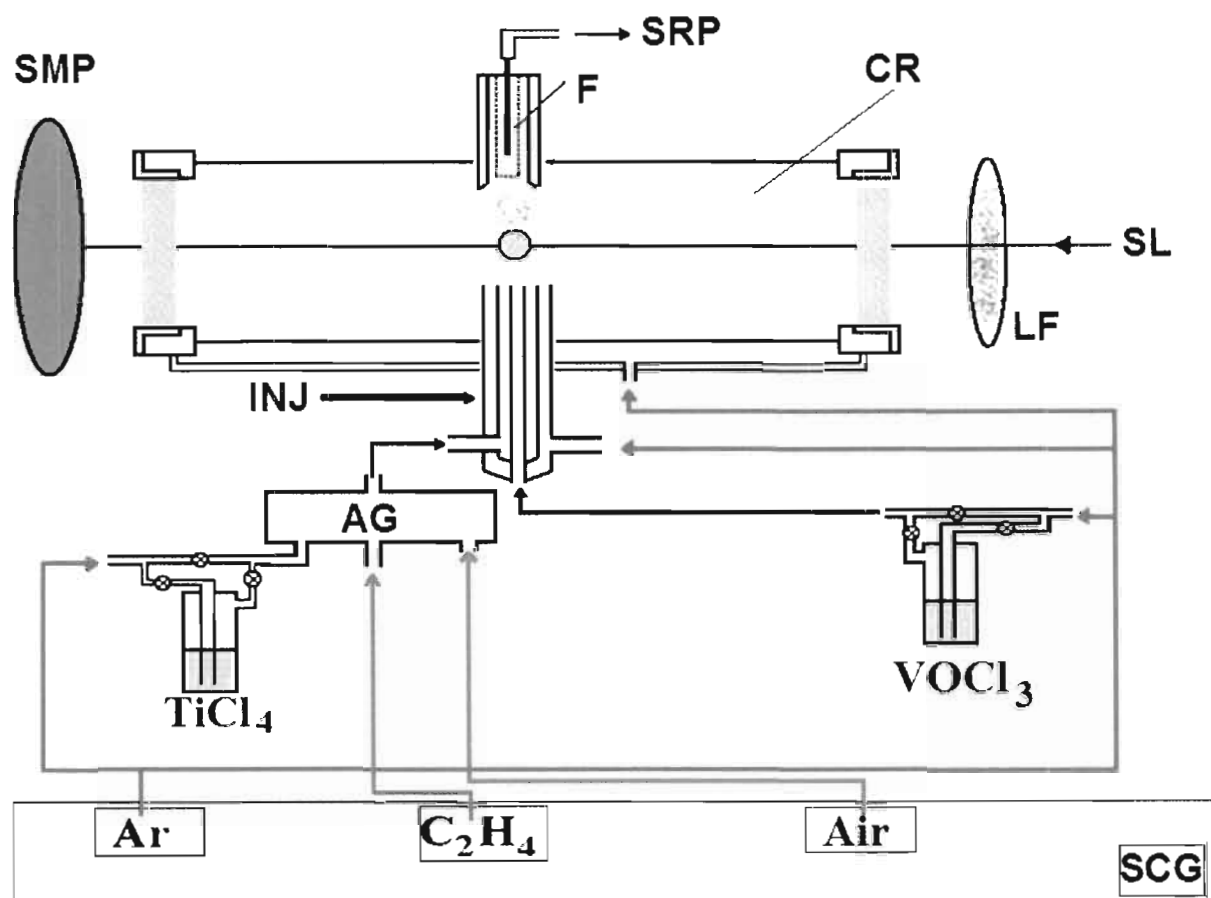


Fig. 3 Instalatiei de sinteza a nanoparticulelor de TiO₂ dopat cu V

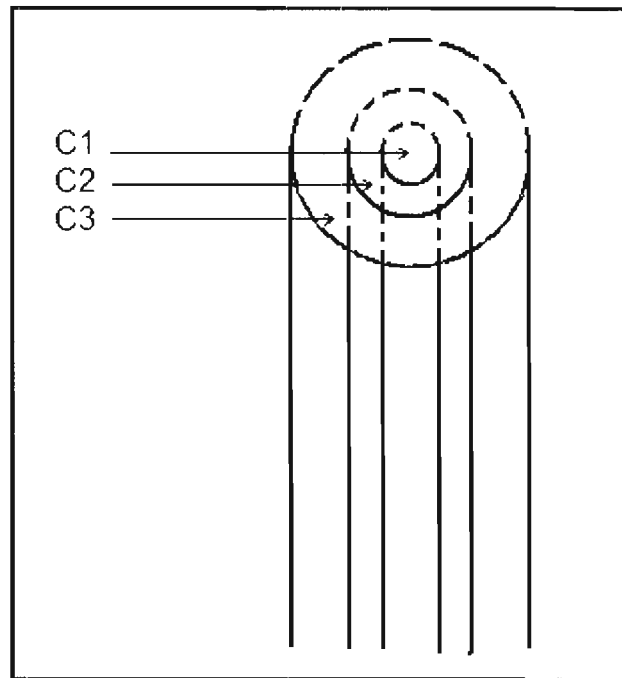


Fig. 4 Injectorul cu 3 canale utilizat pentru obtinerea nanopulberilor de TiO_2 dopat cu V.

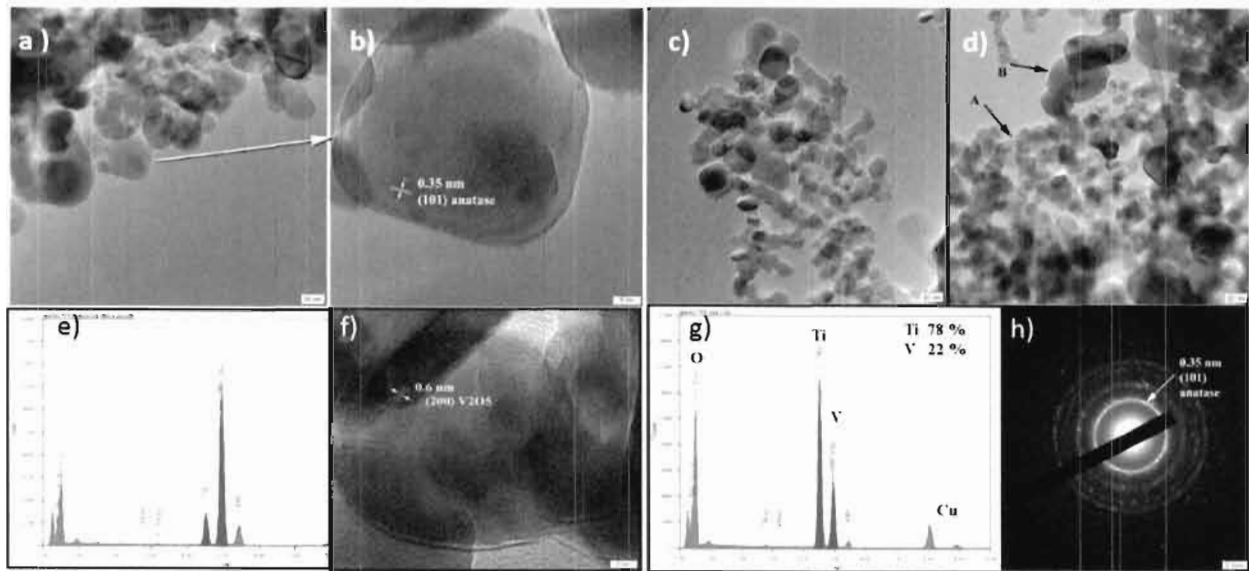


Fig. 5 Imagini TEM /HRTEM /EDX asupra nanopulberilor cu continut variabil de Ti:V.

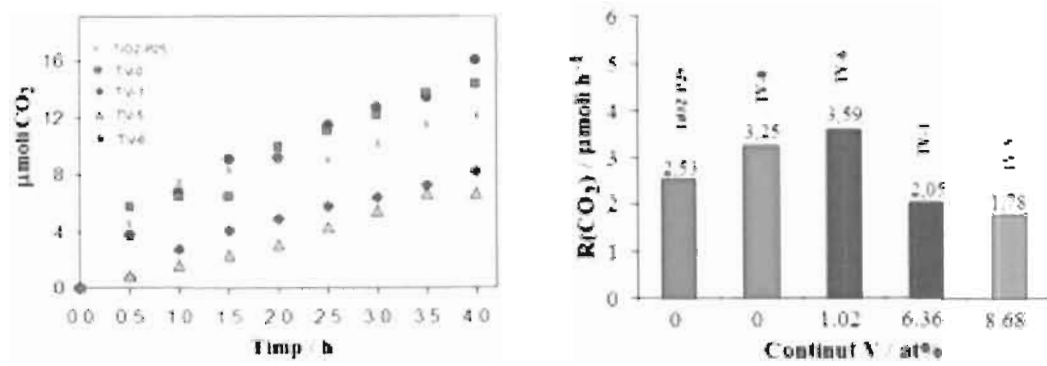


Fig. 6 Evaluarea activitatii fotocatalitice nanomaterialelor obtinute comparativ cu proba comerciala P25 -Degussa