



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

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

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

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

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIAȚIEI, 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, CL. 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**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A DIOXIDULUI DE TITAN PRIN
PIROLIZA LASER, PENTRU APLICAȚII ÎN FOTOCATALIZĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a dioxidului de titan prin piroliză laser, pentru aplicații în fotocataliză. Procedeu conform invenției constă în procesarea termică a precursorului de bază, ca sursă de titan în fază lichidă, de tip TTIP (tetraizopropoxid de titan)- $C_{12}H_{28}O_4Ti$, sinteză prin piroliză cu laser cu CO_2 de nanopulberi de TiO_2 cu structură sintetizată, care

prezintă 71,7% în greutate anatas, o suprafață specifică de minimum $50 m^2/g$, pentru aplicații fotocatalitice în domeniul dimensiunilor de până la 30 nm.

Revendicări: 1
Figuri: 6



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRC
Cerere de brevet de invenție
Nr. 2015.00534
Data depozit 23-07-2015

42

DESCRIEREA INVENTIEI

TITLUL INVENTIEI

PROCEDU DE OBTINERE A DIOXIDULUI DE TITAN PRIN PIROLIZA LASER, PENTRU APLICATII IN FOTOCATALIZA

DOMENIUL TEHNIC

Inventia face parte din domeniul tehnic al nanotehnologiilor, tehnologiei laser, nanomaterialelor fotocatalitice, chimiei si metodelor de caracterizare a materialelor nanostructurate. Nanotehnologiile reprezinta obtinerea, procesarea si aplicatiile nanoparticulelor / nanostructurilor obtinute pe cale artificiala la scara moleculara cu ordine de dimensionalitate nanometrica, conventional in limitele 1-100 nm. Tehnologiile laser reprezinta un domeniu atotcuprinzator al metodelor de obtinere a fasciculului/radiatiei laser, al transportului si prelucrarii lui, al interactiunii radiatiei cu materia si al aplicatiilor radiatiei laser in toate domeniile de activitate cum ar fi cele sociale, tehnice, medicale, comerciale, etc.

STADIUL TEHNICII

Obtinerea industrială a nanoparticulelor / nanostructurilor (NP/NS) de TiO_2 cu efecte fotocatalitice este realizată pe cale chimică, ceea ce este caracteristic pentru stadiul tehnicii. Prin sinteza chimică se obțin NP de TiO_2 de tipul P25: AEROXIDE® TiO_2 P25, în conformitate cu standardul fotocatalitic P25, sub formă de pulbere, uscată în fază de anatas/rutil, cu dimensiunea medie a particulelor de 21 ± 5 nm (TEM sau altele), și caracterizat prin suprafața specifică de 50 ± 10 (15) m^2/g (BET), densitate ca. 130 g / l, puritate după calcinare > 99,5 %, umiditate < 1,5 %, impurități Al_2O_3 < 0,3 %; SiO_2 < 0,2 %, Fe_2O_3 < 0,01, HCl < 0,3, reziduu solid (45 pm) / DIN EN ISO 787/18 < 0,05 %, puritate: Al≤17 ppm, Mg≤65 ppm, Si≤120 ppm, C≤75 ppm, S≤130 ppm, Nb≤80 ppm). Având în vedere reziduurile inerente datorate procesului de producere se pot ușor decela metodele utilizate, vezi Al, Si, Cl, F, Fe, etc. TTIP (titanium tetraisopropoxide) 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. O rezolvare generală privind sinteza de NP/NS a fost rezolvată prin elaborarea principiului de preprocesare a precursorilor în fază lichidă 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: faza lichid/vapori în fază de gaz, cu toate consecințele negative asupra sintezei, RO126660, US 8097233¹⁻³³. Aplicații datorită fotoactivității ridicate datorate în parte suprafeței specifice foarte mari și a structurii cristaline mixte de anatas/rutil: în tratarea apelor uzate, reducerea NOx în gazele de esapament, și fabricarea de anti-bacteriene, auto-curățare sau suprafețe antifogging.

REFERINTE

1. PlasmaChem-General_Catalogue_Nanomaterials -2015-2-nd editon
2. PlasmaChem - TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN
3. PlasmaChem Material Safety Data Sheet PL-TiO-P25
4. PlasmaChem Material Additional product information PL-TiO-P25
5. Sigma-Aldrich Product Specification- 718467
6. Titanium(IV) oxide 718467 Aldrich
7. Chapter 5. Preparation of Nanoparticles, Handbook of Metal Physics 01/2008; DOI: 10.1016/S1570-002X(08)00205-X
8. Yvonne Traa, Chapter 2.10: Further Methods for the Synthesis of Nanomaterials, University of Stuttgart, Institute of Chemical Technology, 6.12.2012

9. Zhang Jinhui, Li Si, Chen Long, Pan Yi, Yang Shuangchun, The progress of TiO₂ photocatalyst coating, ISSN: 2250-3021 Volume 2, Issue 8 (August 2012), PP 50-53
10. Photocatalytic effect with AEROSIL® fumed silica, <http://www.aerosil.com/product/aerosil/en/effects/photocatalyst/pages/>
11. IFA-CEA (C1-07): TiO₂-based nanoparticles for applications in photovoltaic cells or bactericide elements (NanoPhoB)
12. Advanced Nanopowder Nanoparticles Graphene from US Research Nanomaterials Inc
13. Nano TiO₂ Titanium Dioxide Nanoparticle, <http://www.jianghutio2.com/eproducts/103.html>
14. US Research Nanomaterials, Inc., <http://us-nano.com/home>
15. US3500-Titanium Oxide Nanoparticles (TiO₂, anatase/rutile, 99+%, 20 nm), US Research Nanomaterials, Inc.
16. Jiehua Liu, Xue-Wei Liu, Xiangfeng Weng, Method of preparing a tiO₂ nanostructure, US 2013/0084239
17. Dominique Porterat, Synthesis of nanoparticles by laser pyrolysis, US 8,097,233/2012
18. Gary W. Rice, Laser synthesis of refractory, oxide powders, US4,548,798/1985
19. Nathalie Berlin, Bruno Pignon, Hicham Maskrot, Method for the synthesis of TiCON, TiON and TiO nanoparticles by laser pyrolysis, US 2010/0308286
20. TIPE-Leading Nano Products Manufacturer, <http://www.tipe.com.cn/>
21. TIPE-What is photocatalyst, <http://www.tipe.com.cn/library/kb2501.htm>
22. James T. Gardner, Sujeet Kumar, Ronald M. Cornell, Ronald J. Mosso, Xiangxin Bi, reactant delivery apparatuses, US 6,193,936/2001
23. Peisheng Liu, Weiping Cai, Ming Fang, Zhigang Li, Haibo Zeng, Jinlian Hu, Xiangdong Luo, Weiping Jing, Room temperature synthesized rutile TiO₂ nanoparticles induced by laser ablation in liquid and their photocatalytic activity, Nanotechnology 20 (2009) 285707 (6pp), doi:10.1088/0957-4484/20/28/285707
24. Framcois Tenegal, Benoit Guizard, System and method for continuous flow production of nanometric or sub-micrometric powders by the action of laser pyrolysis, US 9,005,511/2015
25. B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test, Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo 001-0021, Japan, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 216(2-3): 179-182, <http://hdl.handle.net/2115/44837>
26. XiuzhenWei, Guangfeng Zhu, Jinfeng Fang, and Jinyuan Chen, Synthesis, Characterization, and Photocatalysis of Well-Dispersible Phase-Pure Anatase TiO₂ Nanoparticles, International Journal of Photoenergy, Volume 2013, Article ID 726872, 6 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/726872>
27. Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, Kojiro Tokieda, Michio Matsumura, Teruhisa Ohno, Koji Sarukawa, Kojiro Tokieda, Michio Matsumura, Journal of Catalysis, Volume 203, Issue 1, 1 October 2001, Pages 82–86
28. Ju Don Yoon , Kyun Young Park & Hee Dong Jang (2003) Comparison of Titania Particles Between Oxidation of Titanium Tetrachloride and Thermal Decomposition of Titanium Tetraisopropoxide, Aerosol Science and Technology, 37:8, 621-627, DOI: 10.1080/02786820300907, <http://dx.doi.org/10.1080/02786820300907>
29. RO126660
30. RO128367
31. Titanium(IV) isopropoxide 546-68-9, China Titanium(IV) isopropoxide Suppliers, China Titanium(IV) isopropoxide Manufacturers, <http://www.chemnet.com/Suppliers/16352/>
32. S. Chiruvolu, W. Li, M. Ng, K. Du, N. K. Ting, W. E. McGovern, N. Kambe, R. Mosso, K. Drain, Laser pyrolysis - a platform technology to produce nanoscale materials for a range of product applications, NanoGram Corporation, 2911 Zanker Road, San Jose CA 95134
33. Tae Jeong Kim, Wha Jung Kim, Sun Woo Kim, Production method of titanium dioxide (TiO₂) photocatalyst and TiO₂ photocatalyst produced by the same, US 7,851,407/2010

PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENTIA O REZOLVA

Prezenta inventie de sinteza de nanopulberi TiO₂ fotocatalitice prin piroliza cu laser cu CO₂ cu precursor lichid rezolva urmatoarele probleme tehnice:

- i. posibilitatea de sinteza de NP/NS de TiO₂ in cantitati industriale/comerciale convenabile economic prin piroliza cu laser;
- ii. vaporizarea in faza gazoasa se realizeaza printr-o metoda de transfer energetic convectiv cu inertie termica redusa si mare stabilitate temporala si termica;

- iii. asigurarea unui inalt grad de coerenta si/sau repetabilitate sintezei/procesului si produsului;
- iv. asigura potentialul de scalare industriala pentru sinteza de cantitati comerciale;
- v. elaboreaza si dezvolta metode si formate de testare/standardizare pentru materiale, caiet de sarcini;
- vi. dezvolta produse in domeniul nanomaterialelor care sa raspunda cerintelor noilor aplicatii, tine cont de interdependenta materiale – aplicatii;
- vii. asigura continuitatea procesului prin elaborarea unui sistem de alimentare non - stop atat cu precursor lichid cat si recuperarea continua a produsului sintezei;
- viii. garanteaza puritatea NP/NS de TiO_2 fotocatalitice obtinute intrucat in aceasta sinteza sunt alimentate numai substante directe componente a TTIP- $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, unde singurul element in faza solida care nu intra in compozitia produsului este C;
- ix. elaboreaza o formula de optimizare intre debite, sectiunile injectorului si interactiunea fascicul laser materie;
- x. aplica masuri de evitare a instabilitatii de faza fizica a precursorilor si se are in vedere eliminarea posibilitatii aparitiei fenomenului de condensare;
- xi. asigura un control a dimensionalitatii in limite foarte largi de ordinul nm si pana la peste 200 nm acoperand domenii cum sunt aplicatiile fotocatalitice si cele de pigment; in domeniul de dimensionalitate de < 30 nm TiO_2 este transparent cu proprietati fotocatalitice deosebite;
- xii. structura sintetizata pentru aplicatii fotocatalitice prezinta 80-90 % anatas si rutil, suprafata specifica mare- aproximativ de min. $50 \text{ m}^2/\text{g}$ si
- xiii. prin calcinare -functie de temperatura- raportul anatas rutil se mai poate ajusta;
- xiv. asigura conditiile ca interactiunea fascicul - material sa aiba loc in faza gazoasa, eliminand complet transformarea de faza fizice a precursorilor si influenta termica asupra procesului chimic;
- xv. asigura controlul dimensionalitatii-prin parametri cum ar fi presiunea, timpul de rezidenta, temperatura, racirea produselor, caracteristicile temporale, spatiale si energetice al fasciculului;
- xvi. considerand proprietatile produsului AEROXIDE® TiO_2 P25 ca fiind o referinta acceptata in domeniu, metoda asigura toate proprietatile respective;
- xvii. este adaptabil pentru sinteza de NP/NS dopate cu substante in stare de agregare atat gazoasa cat si lichida sau solida.

EXPUNEREA INVENTIEI

Inventia prezinta o posibilitate de obtinere la scala extinsa a unei game largi de NP/NS de TiO_2 . Aplicatiile tintite sunt in domeniul fotocatalitic. Precursorul de baza -ca sursa de Ti si partial/total de O este TTIP, care are proprietati fizice speciale, cu referire la temperatura de topire de 17-19 °C, temperatura de fierbere de 239-242 °C.

Asa cum este prezentat si in studiile de specialitate [1], TiO_2 poate fi redus termic in prezenta carbonului si in absenta azotului pana la stadiul de TiC , urmand o secventa de tipul : $\text{TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-Ti(CO)-TiC}$. Este de asemenea cunoscut faptul ca TiO nu este suficient de stabil ca sa existe in prezenta carbonului, deoarece acesta din urma difuzeaza foarte usor in structura oxidului pentru a forma Ti(CO) mult mai stabila si avand aceeaasi structura. In consecinta Ti(CO) s-ar putea forma direct numai din Ti_2O_3 in timpul reducerii si intr-un astfel de proces prezenta TiO nu poate fi pusa in evidenta. P25 are cel mai scazut continut de oxigen la suprafata si cel mai mic numar de grupe OH pe suprafata [2]. Continutul scazut de oxigen fata de stoechiometric si din spectrele EDAX confirma reducerea partiala a Ti(IV) la Ti(III) , ioni care migreaza de la suprafata in masa unde ocupa spatiile interstitiale, prezenta ionilor adiacenti de Ti (IV) si Ti(III) fiind responsabila si de culoarea albastruie a pulberii [3].

Asa cum se observa si din analiza termogravimetrica efectuata pe proba obtinuta prin piroliza laser si pe P25, in atmosfera de aer, este similara, ambele prezentand o crestere in greutate de 1,34%, respectiv de 1,37% datorata absorbtiei de oxigen din aer, compusii fiind deficienti in oxigen. Conform datelor de literatura aceasta comportare este strans legata de prezenta grupelor OH pe suprafata particulelor de TiO_2 si in corelatie cu proprietatile fotocatalitice ale produselor.

Mecanismul probabil al formarii TiO_2 din TTIP prin piroliza laser in atmosfera de argon/etilena, presupune intr-o prima etapa eliminarea beta de propena, urmata de condensare cu eliminarea de alcool izopropilic care intr-o etapa ulterioara se deshidrateaza la propena [4,5]. Chiar daca pe parcursul reactiei de piroliza, propena ce se formeaza poate da reactii secundare de ciclizare la ciclopropan, disproportionare in acetilena si metan sau

formare de carbon si etan, niciunul dintre produsii secundari de reactie nu poate conduce la formarea TiC, in conditiile de operare stabilite in urma experimentarilor.

Cinetica formarii TiC in timpul procesului de obtinere a TiO₂ prin piroliza laser este conditionata in principal de temperatura de reactie, apoi de raportul molar TiO₂/C, dimensiunea particulelor de TiO₂ formate compozitia atmosferei de lucru si timpul de contact. Lipsa TiC din produsele de reactie nu poate fi pe deplin explicata, datele experimentale din literatura fiind contradictorii, una dintre concluziile cele mai interesante fiind aceea ca atmosfera reducatoare conduce la formarea Ti₂O₃ in detrimentul TiC [6].

Temperatura in zona de reactie aflata in afara intervalului necesar reducerii TiO₂ cu C (1700-2100 grade C), existenta atmosferei de argon care inhiba reactia de reducere, lipsa reductorilor energici (H₂, CO) si timpul de contact foarte scurt conduc la concluzia ca in cazul acestui procedeu nu sunt indeplinite conditiile necesare formarii TiC.

Metoda utilizeaza principiul separarii transformarilor de faza fizice prin nesuprapunerea cu reactiile chimice dintre elementele rezultate din descompunere. Transformarea fizica de faza lichid / vapori si respectiv vapori / gaz sunt separate de zona de interactiune fascicul laser - materie, unde sub o forma foarte bine controlata au loc transformari fizice sub forma generica de transfer de energie (radiatie laser) -materie si reactii chimice de descompunere si recombinaire a substantelor de baza. Transformarile de faza sunt realizate prin transfer de caldura pe cale convectiva cu avantaje majore privind stabilitatea procesului de vaporizare, viteza de reactie, de control a temperaturii-esentiale in asigurarea reproductibilitatii procesului-, si a controlului dinamicii temporale a procesului de vaporizare. Transferul de energie pe cale convectiva are avantaje fata de sistemul cu sursa de energie in infrarosu IR care necesita automatizare complexa, este influentata de inertia termica a sistemului si este caracterizata de neomogenitatea procesului de vaporizare. Rezolvarea cu solutii tehnice industriale a problemei de procesare a precursorului lichid face inventia aplicabila cu efecte tehnice si economice majore. Prin piroliza laser in domeniul gazos se poate realiza cu mare precizie NP/NS de TiO₂ cu caracteristici predictibile. Cercetarea si explorarea mai generala a acestei metode, se poate realiza sistematic prin personalizarea metodei pentru aplicatii tintite. Inventia prin metode constructive si tehnologice asigura eliminarea fenomenului de condensare pe tot ciclul de procesare. Sintetic, principiul este prezentat in diagrama zonala si de temperatura, vezi fig. 1. Pozitia fiecarui precursor este precizata si caracterizata functie de zona de procesare si functie de temperatura / nivelului energetic ocupat. Zonele de procesare sunt sistemele de alimentare-SA, procesarea termica-PT, sistemul de injectare-SI, zona de sinteza / interactiune fascicul-laser-materie-ZS/IFL-M si respectiv zona de colectare. Precursorii procesati sunt precursorii lichizi-PL, precursorii gazosi-PG, gaz de confinare-DC si gazul de protectie-GP. Culorile simbolizeaza nivelul lor energetic in diferite faze de procesare si curba albastra reprezinta temperaturile precursorilor in zonele de procesare. Prin configurarea sectiunii transversale a fasciculului, in forma rectangulara, se produce o omogenizare a conditiilor de sinteza, mai precis a densitatii de putere specifica raportata la volum, in zona de reactie si permite scalarea dimensionala/industriala cu buna reproductibilitate a parametrilor in toate zona de sinteza. Inventia rezolva utilizarea metodei/sistemului atat in conditii de laborator, experimentale cat si in conditii de utilizare/aplicare industriala prin elaborare de instalatii de aplicatii tipizate in domeniu. In figura 2 este reprezentata o instalatie de sinteza, care functioneaza aplicand metoda in conformitate cu inventie propusa, ca aplicatie. Pozitia 1, 12 reprezinta compartimentul de generare a fasciculului laser, pozitia 2 este camera de reactie, pozitiile 4-8 alimentarea cu precursori; pozitia 3 reprezinta generatorul de energie convectiva; pozitia 11 reprezinta sistemul de alimentare a precursorului lichid si pozitiile 9, 10 respectiv filtrul si trapa din sistemul de colectare. Inventia ofera o noua cale de sinteza de NP/NS de TiO₂ si sugereaza realizarea injectorului in figura 3, in care pentru evitarea fenomenului de condensare este circulata, dupa cum se vede si in figura 1, gazul de confinare preincalzit. Sistemul de alimentare cu precursor lichid a carui schema principiala este prezentata in figura 4a asigura alimentarea rezervorului poz. 2 si contine TTIP poz. 3 presurizata de gaz neutru Ar, cu rolul de a asigura alimentarea fortata si nu gravitacionala a sintezei cu TTIP. Separatorul poz. 5 asigura separarea fazei lichide de cea gazosa in timpul procedurilor de purjare si alimentare cu TTIP a rezervorului poz. 2. Debitmetrul poz. 10 este purjat de gaze, inclusiv supapa electromagnetica poz. 9 prin sistemul de valve. In figura 4b-4e sunt prezentate sugestiv cateva proceduri de utilizare a circuitelor. Recuperarea pulberilor NP/NS se face prin sistemul cu filtre paralele atat electrostatice cat si prin filtre mecanice. Filtrele electrostatice prezinta avantajul sortarii pe criterii dimensionale a pulberilor, realizand o ingustare a benzii de dispersie.

Referinte:

1. H. Kwon, S. Kang, J.Am.Ceram.Soc., 92(1), 272-275, (2009)
2. H. Jensen, A. Soloviev, Z. Li, E.G. Sogaard, Appl.Surf.Sci., 246, 239-249, (2005)
3. P. Ctibor, V. Stengl, I. Pis, T. Zahoranova, V. Nehasil, Ceram.Int., 38, 3453-3458, (2012)

4. K.Y. Park, M. Ullmann, Y.J. Suh, S.K. Friedlander, J. Nanopart.Res., 3, 309-319, (2001)
5. Y. Wang, P. Liu, J. Fang, W-N. Wang, P. Biswas, J. Nanopart.Res., 17, 147 (2015)
6. M.A.R. Dewan, G. Zhang, O. Ostrovski, Metallurgical and Mater. Trans. B, 62(40B), 62-69 (2009)

PREZENTAREA AVANTAJELOR INVENTIEI IN RAPORT CU STADIUL TEHNICII

In raport cu stadiul tehnicii inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- i. este adaptabila pentru sinteza de NP/NS dopate cu substante in stare de agregare atat gazoasa cat si lichida sau solida;
- ii. considerand proprietatile produsului AEROXIDE® TiO P25 ca fiind o referinta acceptata in domeniu, metoda asigura toate proprietatile respective si suplimentar avantaje care rezida in puritatea produsului si flexibilitatea in controlul parametral;
- iii. metoda asigura conditiile ca interactiunea fascicul - material sa aiba loc in faza gazoasa, eliminand complet transformarile de faza fizice, ale starii de agregare a precursorilor si influenta lor termica asupra procesului chimic;
- iv. ofera o metoda de sinteza prin piroliza cu laser de NP/NS de TiO₂ din precursor lichid TTIP, cu proprietati imbunatatite in cantitati industriale/comerciale, convenabile economic;
- v. asigurarea unui inalt grad de coerenta si/sau repetabilitate a sintezei/procesului si produsului prin procesele elaborate;
- vi. asigura un potential de scalare industriala pentru sinteza de cantitati comerciale;
- vii. permite elaborarea si dezvoltarea de metode si formate de testare/standardizare pentru materialele nano realizate, prin caracterizarile propuse pentru NP/NS realizate;
- viii. puritatea NP/NS de TiO₂ fotocatalitice si nu numai, este ridicata intrucat prin aceasta metoda de sinteza sunt alimentate numai substante directe componente a TTIP- C₁₂H₂₈O₄Ti, unde singurul element in faza solida care nu intra in compozitia produsului finit este C;
- ix. este elaborata o formula de optimizare intre debite, sectiunile injectorului si interactiunea fasciculului laser cu materia;
- x. structura sintetizata prezinta pentru aplicatii fotocatalitice 80-90% anatas si rutil, mare suprafata specifica aproximativ de min. 50 m²/g, continut redus de impuritati si dimensionalitate variabila;
- xi. metoda asigura continuitatea procesului prin elaborarea unui sistem de alimentare non - stop atat cu precursor lichid cat si recuperarea continua a produsului sintezei;
- xii. sunt aplicate masuri de evitare a instabilitatii de faza fizica a precursorilor, se are in vedere eliminarea posibilitatii aparitiei fenomenului de condensare prin sistemul de vaporizare cu limite de debit si temperaturi extinse functie de scalare, cu temperaturi stabilizate din 10 in 10 grade si cu limita uzuala de 700 °C;
- xiii. metoda asigura un control a dimensionalitatii in limite foarte largi de ordinul nm si pana la peste 200 nm acoperand domenii cum sunt aplicatiile fotocatalitice si cele de pigment, in domeniul de dimensionalitate de < 30 nm TiO₂ este transparent cu proprietati fotocatalitice remarcabile;
- xiv. controlul dimensionalitatii este asigurat prin parametri cum ar fi presiunea, timpul de rezidenta, temperatura, racirea produselor, caracteristicile temporale, spatiale si energetice al fasciculului;
- xv. prin calcinare functie de temperatura raportul anatas rutil se mai poate ajusta, pentru eliminarea impuritatilor de carbon se poate aplica o temperatura de max. 500 °C;
- xvi. dezvoltare de produse in domeniul nanomaterialelor care sa raspunda cerintelor noilor aplicatii, tinand cont de interdependenta materiale – aplicatii.

PREZENTAREA FIGURILOR DIN DESENE

Fig. 1. Diagrama zonala si de temperatura, in care este precizata pozitia fiecarui precursor participant la sinteza, spatial si temporal si caracterizata functie de zona de procesare si functie de temperatura / nivelului energetic ocupat. Liniile de referinta verticale delimiteaza zonele de procesare si cele orizontale delimiteaza precursorii din camera de reactie, contactul sau lipsa contactului dintre ele. Zonele de procesare sunt sistemele de alimentare-SA, procesarea termica-PT, sistemul de injectare-SI, zona de sinteza / interactiune fascicul-laser-materie-ZS/IFL-M si respectiv zona de colectare. Precursorii procesati sunt precursorii lichizi-PL, precursorii gazosi-PG, gaz de confinare-DC si gazul de protectie-GP. Culorile simbolizeaza nivelul lor energetic in diferite faze de procesare si curba albastra reprezinta temperaturile precursorilor in zonele de procesare. In zona de sinteza / interactiune fascicul-laser-materie are loc o sinteza, din punct de vedere fizic, in faza de gaz.

Fig. 2. Schita principiala a unei instalatii de sinteza de nano TiO₂ fotocatalitic din TTIP prin piroliza laser care functioneaza pe baza acestei metode inventive. Pozitia 1, 12 reprezinta compartimentul de generare a fasciculului laser cu CO₂ in componenta caruia intra tot sistemul de control fascicul, particularizat pentru aplicatia data, pana la interactiunea cu materia in zona de sinteza; pozitia 2 este camera de reactie cu toate componentele caracteristice descrise si precizate in RO126660; pozitiile 4-8 alimentarea cu precursori gazosi, care contin si gaze cu substante de dopaj, daca este cazul; pozitia 3 este generatorul de energie convectiva cu caracteristici tehnice in limitele de max. 700 °C, debit min. de 250 m³/h, cu precizia de setare a temperaturii in trepte de 10 °C, stabilitate temporală etc.; pozitia 11 sistemul de alimentare cu precursor lichid, care cuprinde si sistemele de alimentare de sustante/materiale de dopaj in stare de agregare atat gazoasa cat si lichida sau solida, adaptabil pentru sinteza de NP/NS dopate si pozitiile 9, 10 respectiv filtrul si trapa din sistemul de colectare, si cu rol de sortare pe baza de dimensionalitate a NP/NS sintetizate.

Fig. 3. Configuratie posibila pentru sistemul de injectie, inventia ofera o noua cale de sinteza de NP/NS de TiO₂ in care rolul injectorului este important sub aspectul realizarii parametrilor de curgere precum si cele termice si sugereaza o varianta de realizare a injectorului, in care pentru evitarea fenomenului de condensare este circulata, dupa cum se vede si in in figura 1, gazul de confinare preincalzit. Aceasta varianta ofera un potential de scalare considerabil. Dimensiunile (*) sunt diametre si respectiv cele (X) sectiuni.

Fig. 4. Sistem de alimentare cu precursor lichid si proceduri de utilizare. Schema principiala prezentata in figura 4a asigura alimentarea rezervorului poz. 2 care contine TTIP poz. 3, presurizata cu un gaz neutru, Ar poz. 1, cu rolul de a asigura alimentarea forzata si nu gravitacionala a sintezei cu TTIP, acest sistem face posibila amplasarea ansamblului fara conditionari fata de nivelul relativ de amplasare in cadrul instalatiei precum si a elementelor sale una fata de alta. Elimina in acelasi timp si efectele aparitiei variatiilor de presiune in procesul de vaporizare. Separatorul poz. 5 asigura separarea fazei lichide de cea gazoasa in timpul procedurilor de purjare si alimentare cu TTIP a rezervorului poz. 2 precum si a debitmetrului de lichide in ansamblu poz. 10 si a supapei electromagnetice poz. 9. Debitmetrul poz. 10 este purjat de gaze, inclusiv supapa electromagnetica poz. 9 prin actionarea sistemului de valve. In figura 4b-4e sunt prezentate sugestiv cateva proceduri de utilizare a circuitelor: alimentare in functionare normala, purjare supapa electromagnetica, purjare debitmetru, alimentare cu TTIP.

Fig. 5. Prezinta difractograma de raze X (Anod Cu K α) a probei obtinuta prin piroliza laser.

Rafinarea Rietveld si equatia Scherer releva urmatoarea compozitie de faza si dimenisune de cristalit :

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

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

Parametrii de retea sunt :

Anataza : a = 3.7864 Å ; c = 9.4950 Å

Rutil : a = 4.5879 Å ; c = 2.9561 Å

Pentru comparatie Pordusul Degussa P25 are urmatoarea structura de faze:

Anataza : 83,1 % greutate ; dimensiune cristalit ~ 33 nm

Rutil : 16,9 % greutate ; dimensiune cristalit ~ 71 nm

Parametrii de retea sunt:

Anataza : a = 3.7891 Å ; c = 9.5165 Å

Rutil : a = 4.5977 Å ; c = 2.9598 Å.

Fig. 6. Reprezinta grafic variatia in timp a absorbantei albastrului de metil sub actiunea fotocatalizatorului TiO₂ (piroliza laser) in sub iradiere UV (368nm). Curbele sunt ridicate pe testerul fotocatalitic PCC-2 ULVAC-Japonia Filme subtiri din TiO₂ obtinut prin piroliza laser si Degussa P25 au fost realizate prin « dip coating », iradiate in UV pentru curatire, apoi imersate in albastru de metil, uscate si in final introduse in testerul fotocatalitic. Absorbanta ABS este definita ca $\ln(V_0/V_n)$ unde V₀ este voltajul cu sensorul orientat in mediu (Reflectanta 0) si V_n is the voltajul la momentul t in cursul masuratorii. Se observa ca absorbanta prezentata de fotocatalizatorul TiO₂ sa comporta similar ca forma (dezintegrare exponentiala) cu aceea a Degussa P25, dar este chiar sensibil mai buna (valori negative mai mari in ABS inseamna activitate fotocatalitica superioara).

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

Pe baza diagramei zonale si de temperatura, (vezi fig.1), unde sunt precizate in ordine spatiaza compartimentele de procesare precum si parcursul precursorilor activi si pasivi se poate executa un proiect tehnic care sa tina cont de datele privind caracteristicile cantitative si calitative a NP/NS fotocatalitice propuse de a fi obtinute. In fig. 2 sunt prezentate detalii constructive care supuse unei scalari corespunzatoare pot fi baza/tema unui proiect de executie. Desenele contin date tehnice indispensabile realizarii unei procesari pe baza acestei metode inventive. Configurarea sistemului de injectare a precursorilor (fig. 3) este importanta intrucat face legatura intre calitatea si cantitatea de NP/NS tintite si capacitatea de iradiere a sistemului de generare a fasciculului laser si necesita utilizarea unor cunostinte in domeniul gazodinamic. Pentru realizarea sistemului de alimentare cu precursor lichid (fig. 4) este prezentata o schema functionala detaliata si sunt prezentate proceduri de utilizare privind executarea diferitelor faze de procesare a precursorului lichid. In cazul dopajului prin precursor lichid circuitele corespunzatoare de alimentare sunt similare si paralele. Pentru curgerea precursorilor si continuitatea alimentarii, sectiunile de trecere vor fi adoptate in mod corespunzator. Sistemul de alimentare cu precursori lichizi este presurizat prin utilizarea unui gaz neutru de puritate corespunzator si filtrat, eventual si uscat, avand in vedere cerintele fata de NP/NS.

MODUL IN CARE SE POATE APLICA INDUSTRIAL

Avand in vedere stadiul tehnicii, aplicatia industriala este tinta urmarita intrucat aceasta metoda ofera avantaje privind calitatea NP/NS produse. Metoda corespunde conditiilor unei utilizari industriale. Cerintele care sunt satisfacute sunt urmatoarele:

- i. potential de scalare foarte bun si de adaptabilitate la sintezele de NP/NS propuse;
- ii. scopul final este sinteza TiO_2 pentru aplicatii in fotocataliza si in domeniul acoperirilor avansate (civil si industrial);
- iii. aplicatia industriala este avantajoasa datorita polivalentei in exploatare si a realizarii prin tehnologii clasice, dar cu componente de tehnologii de varf;
- iv. aplicarea industriala se face urmarind capitolul 'prezentarea in detaliu a unui mod de realizare cu referire la desene.
- v. cunostintele sunt necesare aplicarii industriale, datorita prezentarii in detaliu a instalatiei de sinteza sunt cunostinte generale.
- vi. Modul in care se aplica industrial trebuie sa tina cont de reglementarile nationale si in lipsa acestora de reglementarile internationale privind producerea si manipularea materialelor nanoscalate.
- vii. se recomanda in cazul unei aplicatii sub o anumita scara sa fie integrata metoda intr-un sistem tehnologic care are capacitate radianta disponibila / neutilizata si care poate contribui la reducerea costurilor investitionale.

REVENDICARILE

Este revendicata metoda de sinteza de NP/NS de TiO_2 cu proprietati fotocatalitice cu / fara dopaj prin piroliza cu laser cu CO_2 , compusa din zonele de procesare principale: sistemele de alimentare, procesarea termica, sistem de injectare, zona de sinteza / interactiune fascicul-laser-materie, zona de colectare, care proceseaza precursori lichizi, precursori gazosi, gaz de confinare, gazul de protectie, caracterizata prin aceea ca, materialele procesate in zona de sinteza sunt in stare de agregare gazoasa dupa procesarea precursorului / precursorilor lichizi la temperaturi depasind temperaturile de fierbere procesare realizata, eliminand complet transformarile de faza fizice a precursorilor si influenta termica asupra procesului chimic, puritatea NP/NS de TiO_2 fotocatalitice realizate din punct de vedere chimic este absoluta, intrucat in aceasta sinteza sunt alimentate numai substante directe componente a TTIP- $C_{12}H_{28}O_4Ti$, unde singurul element in faza solida care nu intra in compozitia produsului este C, singura metoda industriala mentionata de productie de TiO_2 pe cale de sinteza prin piroliza cu laser in conditii de calitate si cantitate mai bune decat prin metode chimice, metoda asigura un control a dimensionalitatii in limite foarte largi de ordinul nm si pana la peste 200 nm acoperand domenii cum sunt aplicatiile fotocatalitice si cele de pigmentare, in domeniul de dimensionalitate de < 30 nm TiO_2 este transparent cu proprietati fotocatalitice, controlul dimensionalitatii este asigurat prin parametri cum ar fi presiunea, timpul de rezidenta, temperatura, racirea produselor, caracteristicile temporale, spatiale si energetice ale fasciculului.

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

Pe baza diagramei zonale si de temperatura, (vezi fig.1), unde sunt precizate in ordine spatiaza compartimentele de procesare precum si parcursul precursorilor activi si pasivi se poate executa un proiect tehnic care sa tina cont de datele privind caracteristicile cantitative si calitative a NP/NS fotocatalitice propuse de a fi obtinute. In fig. 2 sunt prezentate detalii constructive care supuse unei scalari corespunzatoare pot fi baza/tema unui proiect de executie. Desenele contin date tehnice indispensabile realizarii unei procesari pe baza acestei metode inventive. Configurarea sistemului de injectare a precursorilor (fig. 3) este importanta intrucat face legatura intre calitatea si cantitatea de NP/NS tintite si capacitatea de iradiere a sistemului de generare a fasciculului laser si necesita utilizarea unor cunostinte in domeniul gazodinamic. Pentru realizarea sistemului de alimentare cu precursor lichid (fig. 4) este prezentata o schema functionala detaliata si sunt prezentate proceduri de utilizare privind executarea diferitelor faze de procesare a precursorului lichid. In cazul dopajului prin precursor lichid circuitele corespunzatoare de alimentare sunt similare si paralele. Pentru curgerea precursorilor si continuitatea alimentarii, sectiunile de trecere vor fi adoptate in mod corespunzator. Sistemul de alimentare cu precursori lichizi este presurizat prin utilizarea unui gaz neutru de puritate corespunzator si filtrat, eventual si uscat, avand in vedere cerintele fata de NP/NS.

MODUL IN CARE SE POATE APLICA INDUSTRIAL

Avand in vedere stadiul tehnicii, aplicatia industriala este tinta urmarita intrucat aceasta metoda ofera avantaje privind calitatea NP/NS produse. Metoda corespunde conditiilor unei utilizari industriale. Cerintele care sunt satisfacute sunt urmatoarele:

- i. potential de scalare foarte bun si de adaptabilitate la sintezele de NP/NS propuse;
- ii. scopul final este sinteza TiO_2 pentru aplicatii in fotocataliza si in domeniul acoperirilor avansate (civil si industrial);
- iii. aplicatia industriala este avantajoasa datorita polivalentei in exploatare si a realizarii prin tehnologii clasice, dar cu componente de tehnologii de varf;
- iv. aplicarea industriala se face urmarind capitolul 'prezentarea in detaliu a unui mod de realizare cu referire la desene.
- v. cunostintele sunt necesare aplicarii industriale, datorita prezentarii in detaliu a instalatiei de sinteza sunt cunostinte generale.
- vi. Modul in care se aplica industrial trebuie sa tina cont de reglementarile nationale si in lipsa acestora de reglementarile internationale privind producerea si manipularea materialelor nanoscalate.
- vii. se recomanda in cazul unei aplicatii sub o anumita scara sa fie integrata metoda intr-un sistem tehnologic care are capacitate radianta disponibila / neutilizata si care poate contribui la reducerea costurilor investitionale.

REVEDICARILE

Este revendicata metoda de sinteza de NP/NS de TiO_2 cu proprietati fotocatalitice cu / fara dopaj prin piroliza cu laser cu CO_2 , compusa din zonele de procesare principale: sistemele de alimentare, procesarea termica, sistem de injectare, zona de sinteza / interactiune fascicul-laser-materie, zona de colectare, care proceseaza precursori lichizi, precursori gazosi, gaz de confinare, gazul de protectie, caracterizata prin aceea ca, materialele procesate in zona de sinteza sunt in stare de agregare gazoasa dupa procesarea precursorului / precursorilor lichizi la temperaturi depasind temperaturile de fierbere procesare realizata, eliminand complet transformarile de faza fizice a precursorilor si influenta termica asupra procesului chimic, puritatea NP/NS de TiO_2 fotocatalitice realizate din punct de vedere chimic este absoluta, intrucat in aceasta sinteza sunt alimentate numai substante directe componente a TTIP- $C_{12}H_{28}O_4Ti$, unde singurul element in faza solida care nu intra in compozitia produsului este C, singura metoda industriala mentionata de productie de TiO_2 pe cale de sinteza prin piroliza cu laser in conditii de calitate si cantitate mai bune decat prin metode chimice, metoda asigura un control a dimensionalitatii in limite foarte largi de ordinul nm si pana la peste 200 nm acoperand domenii cum sunt aplicatiile fotocatalitice si cele de pigmentare, in domeniul de dimensionalitate de < 30 nm TiO_2 este transparent cu proprietati fotocatalitice, controlul dimensionalitatii este asigurat prin parametri cum ar fi presiunea, timpul de rezidenta, temperatura, racirea produselor, caracteristicile temporale, spatiale si energetice ale fasciculului.

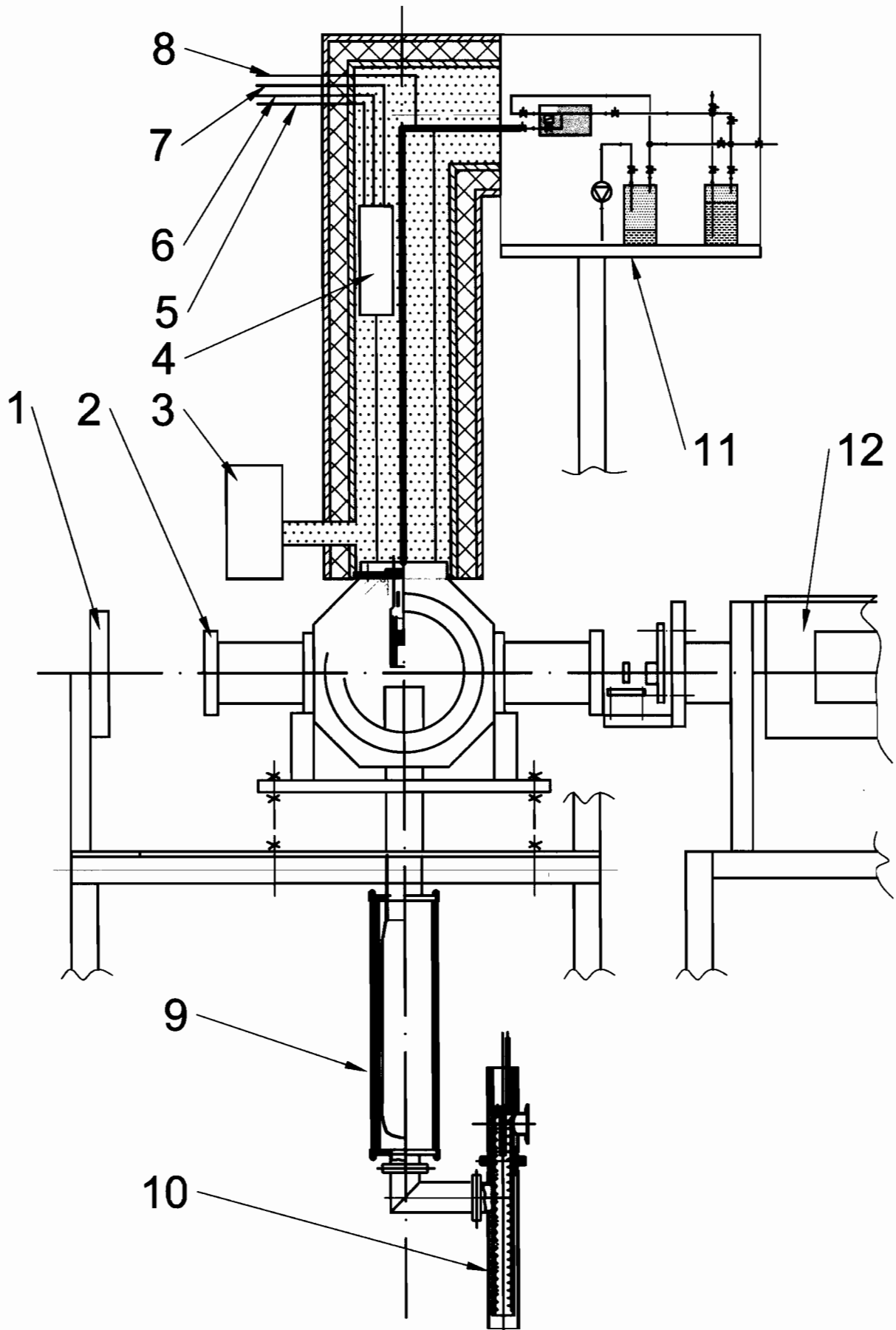


FIG. 2

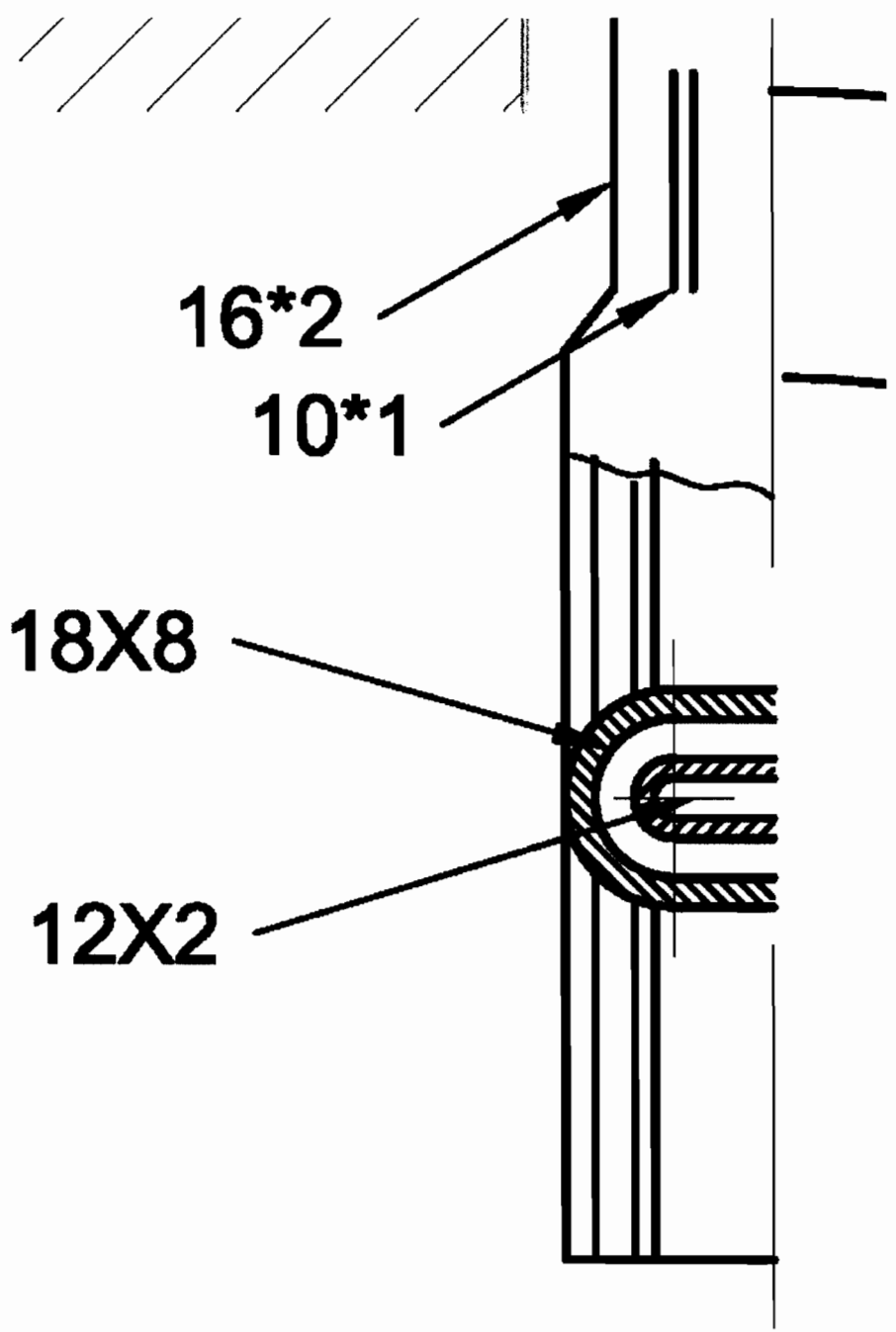


FIG. 3

23-07-2015

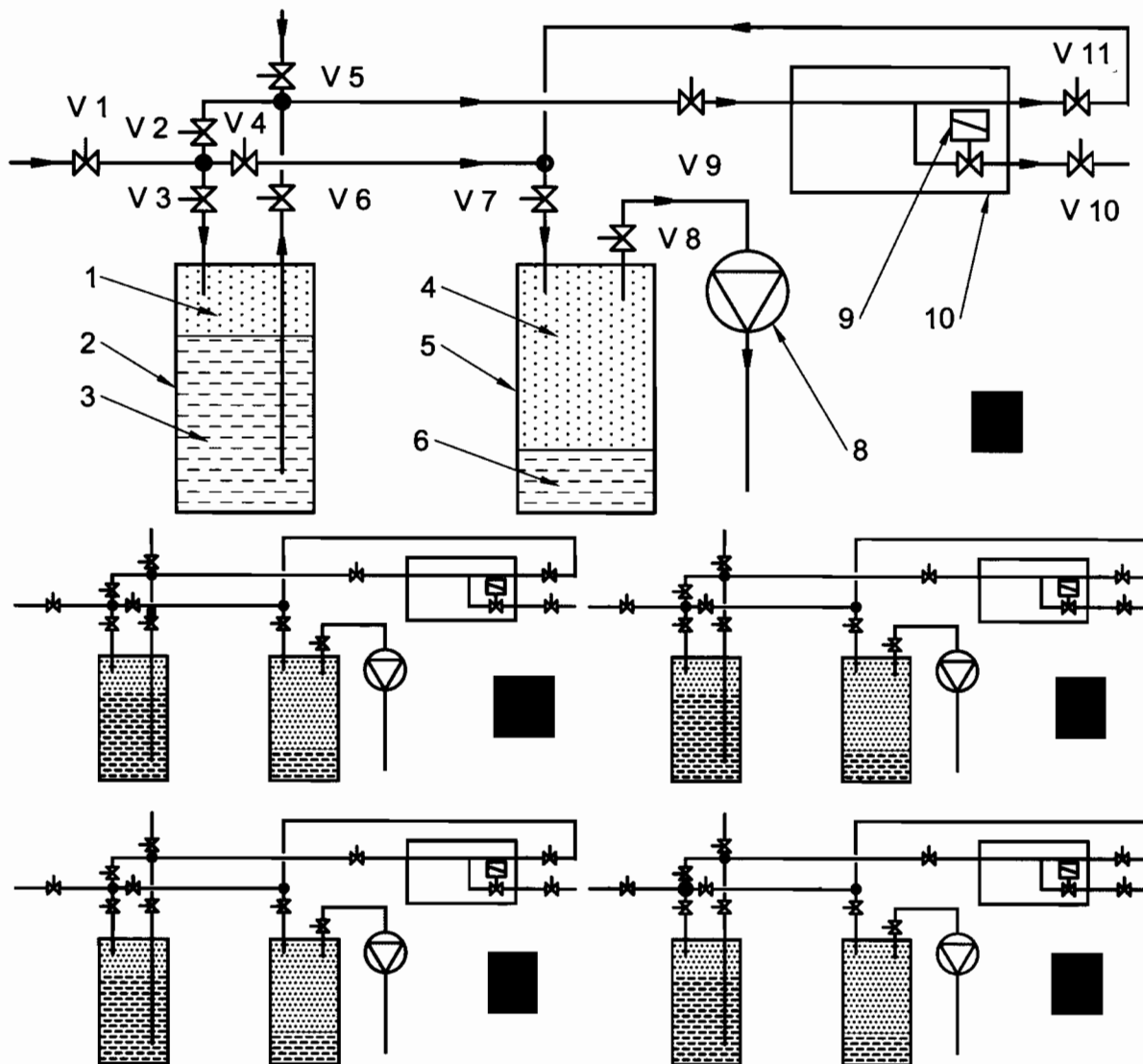


FIG. 4

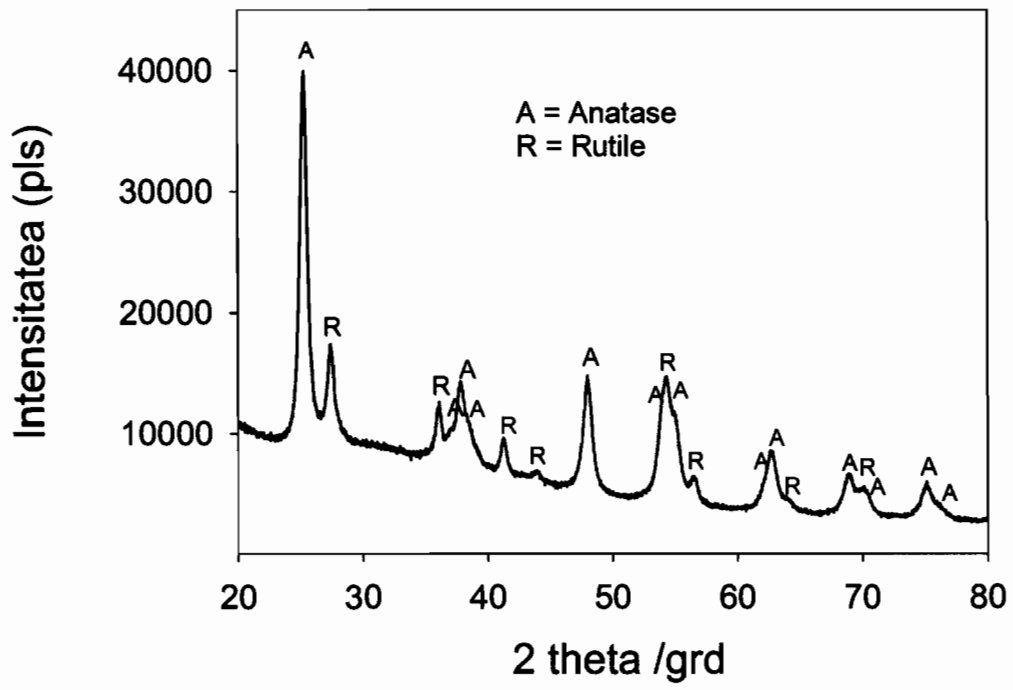


FIG. 5

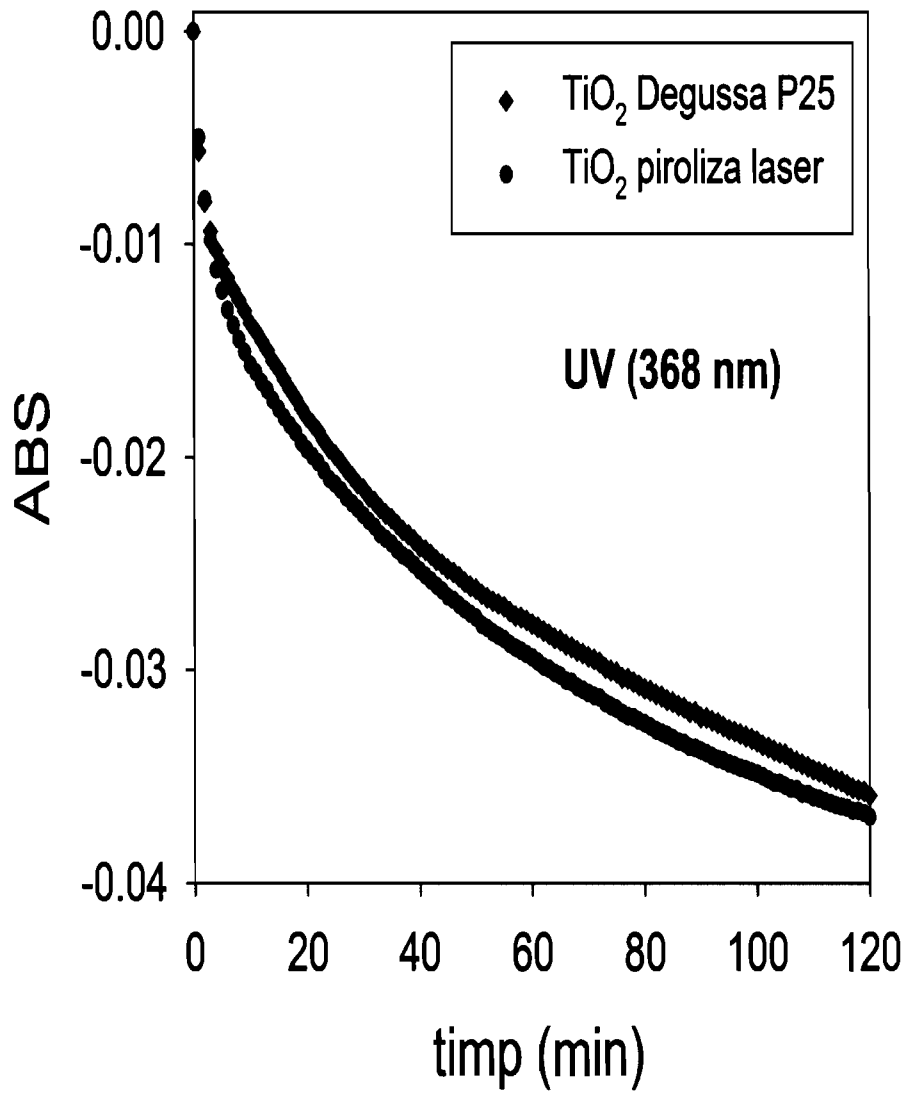


FIG. 6