



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00636**

(22) Data de depozit: **14/09/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2018 BOPI nr. 3/2018

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI,
BD. PROF. DIMITRIE MANGERON NR.67,
IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• CĂRJĂ GABRIELA, STR.LT. IONESCU
NR.11, IAȘI, IS, RO;
• DARIE MIHAELA, SAT BĂCĂOANI,
COMUNA MUNTENII DE JOS, VS, RO;
• MUREȘEANU MIHAELA,
STR. NICOLAE IORGA NR. 31, BL. E1,
SC. 1, ET. 6, AP. 16, CRAIOVA, DJ, RO

(54) **NANOPARTICULE DE OXIZI DE COBALT ASAMBLATE
CU HIDROXIZI DUBLU LAMELARI, CU APLICAȚII
ÎN CAPTAREA DIOXIDULUI DE CARBON DIN GAZELE
UMEDE ȘI REDUCEREA SA FOTOCATALITICĂ**

(57) Rezumat:

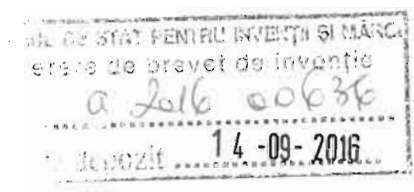
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui nanocompozit pentru adsorbția și reducerea fotocatalitică a dioxidului de carbon din gazele umede. Procedeu conform invenției constă în construcția unei nanoarhitectonici definită prin nanoparticule de Co_2O_3 cu un diametru mediu de 7 nm, dispersate și stabilizate pe nanoparticule de matrice poroase de tip hidroxizi dublu lamelari (LDHs), având un diametru mediu de 140 nm. Sinteza nanoarhitectonicii Co/LDHs s-a realizat prin

manifestarea efectului de memorie structurală a matricei LDHs în soluții diluate ale unor săruri de cobalt, de tip sulfat de cobalt, la temperatura mediului ambiant, rezultând nanoarhitectonica de tip Co_2O_3 /LDHs cu o capacitate de adsorbție de 120 mg CO_2 pe 1 g nanocompozit, și o eficiență fotocatalitică de reducere a CO_2 adsorbit de 47%.

Revendicări: 2

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





**NANOPARTICULE DE OXIZI DE COBALT ASAMBLATE CU HIDROXIZI DUBLU
 LAMELARI CU APLICATII IN CAPTAREA DIOXIDULUI DE CARBON DIN
 GAZELE UMEDE SI REDUCEREA SA FOTOCATALITICA**

Inventia se refera la un nou material nanocompozit obtinut prin auto-asamblarea nanoparticulelor de oxizi de cobalt cu matrici poroase de tip hidroxizi dublu lamelari cat si la aplicatii ale acestora pentru captarea si respectiv reducerea fotocatalitica a dioxidului de carbon.

Nanoarhitectura de tip nanoparticule de oxizi de cobalt auto-asamblate pe matrici de tip hidroxizi dublu lamelari a fost fabricata prin exploatarea manifestarii efectului de memorie structurala a hidroxizilor dublu lamelari (LDHs) in solutii apoase diluate ale unor saruri de cobalt (e.g. sulfat de cobalt). Procesul de reconstructie a matricei de tip LDHs are loc la temperatura mediului ambiant si nu implica utilizarea de surfactanti sau stabilizatori pentru obtinerea, stabilizarea si dispersia nanoparticulelor de oxid de cobalt. Caracterizarea morfologico-structurala arata ca nanoarhitectura de tip oxid de cobalt/hidroxid dublu lamelari (Co₂O₃/LDHs) este formata din nanoparticule de oxizi de cobalt dispersate pe nanoparticulele largi de hidroxizi dublu lamelari. Nanoparticulele de oxizi de cobalt au un diametru mediu (Dm1) de 7 nm in timp ce diametrul mediu al nanoparticulelor largi de hidroxid dublu lamelar (Dm2) este de 140 nm. Proprietatile nanoarhitectonicii de tip oxid de cobalt/hidroxizi dublu lamelari combina astfel proprietatile foto/catalitice ale nanoparticulelor de oxizi de cobalt cu proprietatile de adsorbție si cele foto/catalitice ale matricei de tip LDHs. Proprietatile mentionate permit utilizarea unui astfel de material atat in procesul de adsorbție a CO₂ si respectiv in reducerea sa fotocatalitica. Comparativ cu sistemele clasice de stocare si reducere fotocatalitica a CO₂ se propune combinarea acestor doua etape folosind intr-o prima etapa ca adsorbant si in a doua etapa ca si catalizator un singur material Co₃O₄/LDHs. Mai mult, diversitatea compositionala a matricei de tip LDHs - ca o rezultanta a diversitatii naturii cationilor Me²⁺ si Me³⁺ in straturile de LDHs – poate permite obtinerea de randamente ridicate in procesul reducerii catalitice. Hidroxizii dublu lamelari LDHs sunt matrici de arile anionice poroase, cu o structura stratificata asemanatoare brucitului. Cu o formula compositionala descrisa prin [Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)₂]^{x+}(Aⁿ⁻

$x/n \cdot mH_2O$, matricea poroasa a LDHs prezinta o flexibilitate compositionala care poate fi optimizata, diversificand astfel natura cationilor din straturi sau pe cea a anionilor dintre straturi.

Se cunosc formulari compositionale bazate pe LDHs care au proprietati de adsorbție a CO_2 sau/si de reducere foto/catalitica a acestuia [1-3].

Principalele dezavantaje ale adsorbantilor/fotocatalizatorilor folositi in adsorbția/reducerea CO_2 , studiatii pana in prezent sunt:

- adsorbția si reducerea CO_2 sunt tratate ca procedee separate si utilizeaza doua sisteme compositionale diferite: unul folosit la adsorbția CO_2 si altul la reducerea sa fotocatalitica;
- capacitatea de adsorbție diminuată a CO_2 in prezenta apei, in conditiile in care apa se adsoarbe odata cu CO_2 pe adsorbanti porosi [4];
- stabilitatea micro-morfologica si structurala scazuta a adsorbantilor microporosi in prezenta amestecului de CO_2 si H_2O poate duce la descompunerea materialului adsorbant [5];
- procedeele de obținere a compozitului fotocatalizator/adsorbant au un grad de complexitate mediu/ridicat reflectat în costurile de fabricație scazute;
- eficienta moderata si toxicitatea ridicata a materialelor folosite ca si fotocatalizatori.

Propunem in sa aici o formula compositionala noua de tip $Co_3O_4/LDHs$ care sa poata fi utilizata atat in procedul de adsorbție a CO_2 cat si folosit ca si catalizator eficient in procesul de reducere fotocatalitica a CO_2 .

Cele mai asemanatoare compozite avand proprietati similare cu compozitul propus sunt realizate folosind matrici de tip LDHs cu diverse formule compositionale, continand de exemplu: Zn, Ga sau Cr ca si cationi de strat [6]. De asemenea sunt descrise in literatura exemple ce valorifica proprietatile fotoreductoare ale unor oxizi metalici sau ale amestecurilor de oxizi [7]. De fapt, literatura de specialitate consemneaza un numar redus de materiale care sunt capabile sa adsoarba CO_2 din gazele umede si care sa il reduca apoi fotocatalitic, folosind apa ca agent reductor [8,9]. Fotocataliza utilizand nanomateriale semiconductoare a inceput sa fie intens studiata in ultimii ani. Astfel, s-a raportat recent cuplajul Fe- CeO_2 ca si un catalizator performant al CO_2 in prezenta H_2O , sub iradiere solara, [6]. Au/ TiO_2 a fost recent descris de cercetatorii chinezi ca un sistem fotocatalitic performant in procesul de reducere fotocatalitica a CO_2 folosind apa ca reductant [7].

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția este obtinerea unui nanocompozit ce cumuleaza proprietatile de adsorbție ale matricelor de tip LDHs cu proprietatile catalitice ale nanoparticulelor de oxid de cobalt dar si cu proprietatile fotoreductive ale LDHs substituite.

Scopul inventiei este de a folosi ansamblul nanocompozit $Co_2O_3/LDHs$ atat in procesul de adsorbție/stocare a CO_2 cat si in procedul de reducere fotocatalitica a acestuia. Mai mult, H_2O adsorbita odata cu CO_2 pe matricea de LDHs va fi folosita ca agent reductor in procesul de reducere fotocatalitica a CO_2 .

Se propune un procedeu de fabricare a acestei nanoarhitectonici in care nanoparticulele de oxid de cobalt se formeaza direct pe nanoparticulele relativ mari ale LDHs in mediu apos la temperatura ambianta.

Solutia problemei tehnice consta in formarea nanoarhitectonicii de tip nanoparticule de $Co_2O_3/LDHs$ fara a utiliza un compus organic cu rol surfactant sau stabilizator al nanoparticulelor de Co_2O_3 . Mai precis procesul de fabricare a

nanoarhitectonicii de tip $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{LDHs}$ foloseste manifestarea proprietatii de memorie structurala in solutie apoasa de $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$. In timpul manifestarii memoriei structurale a LDHs in solutia apoasa de $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ oxizii micsti rezultati in urma calcinarii LDHs refac structura stratificata a LDHs prin introducerea ionilor SO_4^{2-} intre straturile de argila in timp ce ionii de cobalt ai solutiei apoase sunt luati din solutia apoasa si organizati ca nanoparticule de Co_2O_3 pe suprafata matricei de LDHs reconstruite.

Nanoarhitectonica astfel obtinuta a fost caracterizata prin microscopie TEM (Figura 1) si apoi supusa testelor de adsorbtie si reducerii fotocatalitice a unui amestec gazos format din CO_2 imbogatit cu vapori de H_2O .

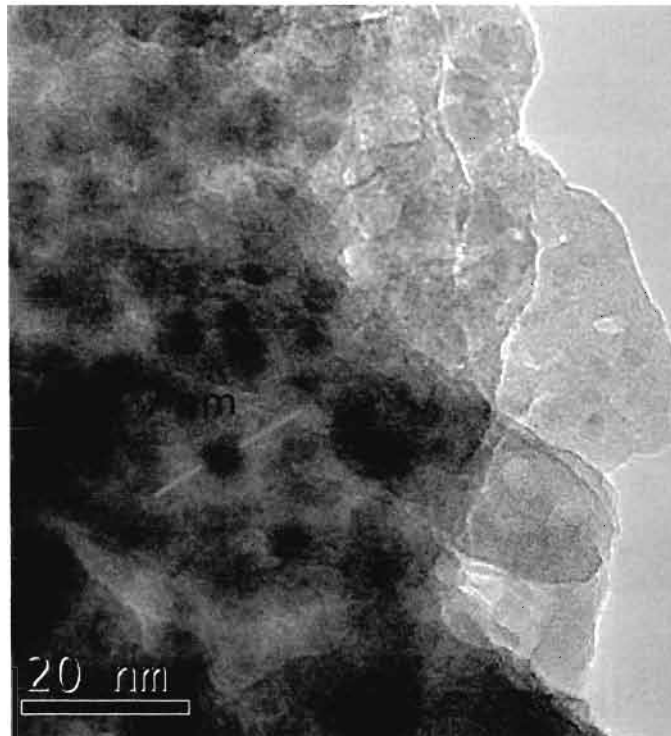


Figura 1. Imagine TEM a nanocompozitului de tip $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{ZnMgAlLDHs}$.

Principalele avantaje ale invenției propuse sunt:

- folosirea unui singur material, realizat prin auto-asamblarea nanoparticulelor de Co_2O_3 si LDHs atat ca adsorbant CO_2 cat si drept catalizator pentru procesul de reducere a CO_2 ;
- fezabilitatea obtinerii nanoparticulelor de Co_2O_3 si autoasamblarea lor pe matricea de argila in mediu apos fara a folosi nici un compus organic ca surfactant;
- manipularea diversitatii compozitionale a matricei de argila, prin introducerea de cationi diversi de tip Me^{2+} sau Me^{3+} (e.g.: $\text{Me}^{2+}=\text{Zn}^{2+}$, Mg^{2+} , Fe^{2+} , $\text{Me}^{3+} = \text{Al}^{3+}$, Cr^{3+} , Ga^{3+}) in matricea stratificata de tip LDHs, permite optimizarea eficientei catalizatorului $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{LDHs}$;
- toxicitatea redusa a nanocompozitului fabricat, in conditiile in care argila de tip LDHs e biocompatibila iar in procesul de fabricatie nu se folosesc solventi organici sau stabilizatori de nanoparticule.

Conform invenției procedeul de obținere are loc într-o instalație descrisă în Figura 2.

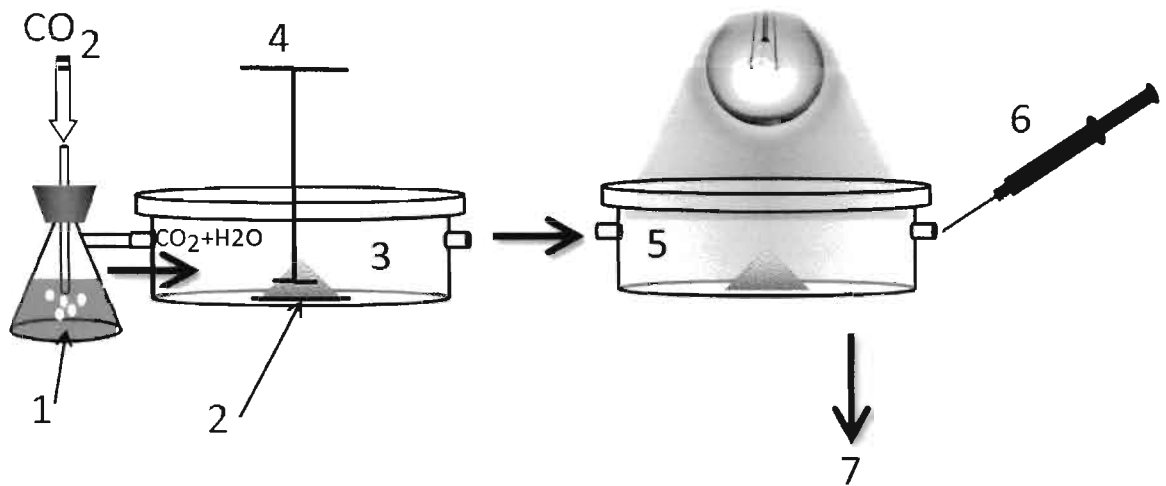


Figura 2. Schema instalației de adsorbție/reducere a CO_2 pe catalizatorul $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{LDHs}$.

CO_2 se barbotează într-un vas (1) conținând un amestec apă bidistilată și vapori de apă, iar apoi CO_2 împreună cu vapori de apă sunt trecuți peste compozitul $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{LDHs}$ (2) în vasul de adsorbție (3). Cantitatea de CO_2 și vapori de apă adsorbiți de catalizator se determină termogravimetric cu analizorul TG/DTG/DTA (4). În momentul în care s-a atins adsorbția maximă (ceea ce este marcat de masa cu valoare constantă a nanocompozitului (2)) – camera de adsorbție se supune radiației solare generată de către simulatorul solar (5). La intervale de timp regulate se iau probe (6) care se analizează la gaz cromatograf (7).

În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției în vederea obținerii nanocompozitului pe baza de nanoparticule de oxid de cobalt asamblate cu hidroxizi dublu lamelari și aplicării lor în captarea CO_2 din gazele umede și reducerea sa fotocatalitică.

Se introduce în vasul cu vapori de apă CO_2 cu un debit de 10 ml/min care se trece mai apoi în vasul de adsorbție 3 care conține 2 grame de compozit $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{LDHs}$. Se închide fluxul de CO_2 în momentul în care analizorul TG/DTG (4) indică faptul că masa nanocompozitului rămâne constantă și se determină cantitatea de CO_2 adsorbit, împreună cu vaporii de apă, pe (3). O probă de nanocompozit astfel adsorbită s-a supus testării termogravimetrice arătând faptul că amestecul gazos adsorbit conține 75% CO_2 și 25% H_2O . În continuare compozitul $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{LDHs}$ se supune iradierii cu simulatorul solar. După iradiere se iau probe ce se analizează cu ajutorul termogravimetrului (4) și cu ajutorul gaz cromatografului (7), pentru a determina eficiența catalitică. Cea mai bună valoare pentru adsorbția gazului umed de tip $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ s-a obținut pe nanocompozitul de tip $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{LDHs}$, $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, $\text{Me}^{3+} = \text{Al}^{3+}$ (120 mg CO_2 adsorbit pe 1 g de compozit) în timp ce eficiența fotocatalitică cea mai bună s-a obținut pe nanocompozitul de tipul, $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{LDHs}$, $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$, $\text{Me}^{3+} = \text{Al}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$, care a redus CO_2 adsorbit în proporție de 47%.

REVENICARI

1. Nanocompozit de tip nanoparticule de oxid de cobalt auto-asamblate pe matricea de argila LDHs descrise prin nanoarhitectura formata din nanoparticule de oxizi de cobalt dispersate pe nanoparticulele largi de hidroxizi dublu lamelari. Nanoparticulele de oxizi de cobalt au un diametru mediu (Dm_1) de 7 nm in timp ce diametrul mediu al nanoparticulelor largi de hidroxid dublu lamelar (Dm_2) este de 140 nm. Nanocompozitul $Co_2O_3/LDHs$ este obtinut prin exploatarea refacerii memoriei structurale a matricei LDHs in solutie apoasa de $Co_2(SO_4)_3$.
2. Procedeu de adsorbție/reducere a CO_2 din gaze umede folosind H_2O ca agent reductor - descris conform schemei din Figura 2. Cea mai buna valoare pentru adsorbția gazului umed de tip $CO_2 + H_2O$ s-a obtinut pe nanocompozitul de tip $Co_2O_3/LDHs$, $Me^{2+}=Zn^{2+} + Mg^{2+}$, $Me^{3+} = Al^{3+}$) (120 mg CO_2 adsorbit pe 1 g de compozit) in timp ce eficienta fotocatalitica cea mai buna s-a obtinut pe nanocompozitul de tipul $Co_2O_3/LDHs$, $Me^{2+}=Zn^{2+}$, $Me^{3+} = Al^{3+} + Cr^{3+}$, care a redus CO_2 adsorbit in proportie de 47%.