



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2019** BOPI nr. **10/2019**

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

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

(72) Inventatori:
• **CÂRJĂ 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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
P. BENITO, F. M. LABAJOS, J. ROCHA, V. RIVES, "INFLUENCE OF MICROWAVE RADIATION ON THE TEXTURAL PROPERTIES OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES", **MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, VOL. 94, ISSUES 1-3, PP. 148-158, 2006;** **RUIRU SI, JUNFENG LIU, KAI YANG, XUN CHEN, WENXIN DAI, XIANZHI FU,** "TEMPERATURE- PROGRAMED SURFACE REACTION STUDY OF CO OXIDATION OVER Au/TiO₂ AT LOW TEMPERATURE: AN INSIGHT INTO NATURE OF THE REACTION PROCESS", **JOURNAL OF CATALYSIS, VOL. 311, PP. 71-79, 2014**

(54) **NANOPARTICULE DE OXIZI DE COBALT ASAMBLATE CU HIDROXIZI DUBLU LAMELARI, ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA**



RO 132424 B1

1 Inventția se referă la un material nanocompozit obținut prin autoasamblarea
nanoparticulelor de oxizi de cobalt cu matrice poroase de tip hidroxizi dublu lamelari, cât și
3 la aplicații ale acestora, pentru captarea și, respectiv, reducerea fotocatalitică a dioxidului de
carbon.

5 Sunt cunoscute, din articolul **"Influence of microwave radiation on the textural
properties of layered double hydroxides"**, P. Benito, F. M. Labajos, J. Rocha, V. Rives,
7 **Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 94, Issues 1-3, 8 September 2006,
pp. 148-158**, compozite pe bază de hidroxizilor dublu lamelari cu compoziția Mg, Al-CO₃ și
9 Mg, Cr-CO₃, care au fost preparate prin tratament cu microunde, și un tratament hidrotermic
la o temperatură de îmbătrânire de 125°C.

11 De asemenea, este cunoscut, din articolul **"Temperature-programed surface
reaction study of CO oxidation over Au/TiO₂ at low temperature: An insight into nature
13 of the reaction process"**, Ruiru Si, Junfeng Liu, Kai Yang, Xun Chen, Wenxin Dai,
Xianzhi Fu, **Journal of Catalysis, Vol. 311, March 2014, pp. 71-79**, comportamentul
15 oxidului de carbon față de Au/TiO₂, un sistem fotocatalitic performant în procesul de reducere
fotocatalitică a CO₂ folosind apa ca reductant.

17 Nanoarhitectura de tip nanoparticule de oxizi de cobalt autoasamblate pe matrice
de tip hidroxizi dublu lamelari a fost fabricată prin exploatarea manifestării efectului de
19 memorie structurală a hidroxizilor dublu lamelari (LDHs) în soluții apoase, diluate, ale unor
săruri de cobalt (de exemplu, sulfat de cobalt). Procesul de reconstrucție a matricei de tip
21 LDHs are loc la temperatura mediului ambiant, și nu implică utilizarea de surfactanți sau
stabilizatori pentru obținerea, stabilizarea și dispersia nanoparticulelor de oxid de cobalt.
23 Caracterizarea morfologico-structurală arată că nanoarhitectura de tip oxid de
cobalt/hidroxid dublu lamelari (Co₂O₃/LDHs) este formată din nanoparticule de oxizi de cobalt
25 dispersate pe nanoparticulele largi de hidroxizi dublu lamelari. Nanoparticulele de oxizi de
cobalt au un diametru mediu (Dm1) de 7 nm, în timp ce diametrul mediu al nanoparticulelor
27 largi de hidroxid dublu lamelar (Dm2) este de 140 nm. Proprietățile nanoarhitectonicii de tip
oxid de cobalt/hidroxizi dublu lamelari combină astfel proprietățile foto/catalitice ale
29 nanoparticulelor de oxizi de cobalt cu proprietățile de adsorbție și cele foto/catalitice al
matricei de tip LDHs. Proprietățile menționate permit utilizarea unui astfel de material în
31 procesul de adsorbție a CO₂ și, respectiv, în reducerea sa fotocatalitică. Comparativ cu
sistemele clasice de stocare și reducere fotocatalitică a CO₂, se propune combinarea acestor
33 două etape folosind într-o primă etapă ca adsorbant, și în a doua etapă ca și catalizator un
singur material Co₃O₄/LDHs. Mai mult, diversitatea compozițională a matricei de tip LDHs -
35 ca o rezultată a diversității naturii cationilor Me²⁺ și Me³⁺ în straturile de LDHs - poate
permite obținerea de randamente ridicate în procesul reducerii catalitice. Hidroxizii dublu
37 lamelari LDHs sunt matrice de argile anionice poroase, cu o structură stratificată
asemănătoare brucitului. Cu o formulă compozițională descrisă prin [Me(II)_{1-x} Me(III)_x ·
39 (OH)₂]^{x+}(Aⁿ⁻)_{x/n} · mH₂O, matricea poroasă a LDHs prezintă o flexibilitate compozițională care
poate fi optimizată, diversificând astfel natura cationilor din straturi, sau pe cea a anionilor
41 dintre straturi.

Sunt cunoscute formulări compoziționale bazate pe LDHs care au proprietăți de
43 adsorbție a CO₂ sau/și de reducere foto/catalitică a acestuia [W. Ye, J. Yu, Y. Zhou, D. Gao,
D. Wang, C. Wang, D. Xue, **Appl. Catal. B 181 (2016), 371-378**, J. Perez-Ramirez, S.
45 Abello, N.M. van der Pers, **J. Phys. Chem. C 111 (2007), 3642-3650**].

RO 132424 B1

Principalele dezavantaje ale adsorbanților/fotocatalizatorilor folosiți în adsorbția/reducerea CO ₂ , studiați până în prezent, sunt:	1
- adsorbția și reducerea CO ₂ sunt tratate ca procedee separate, și utilizează două sisteme compoziționale diferite: unul folosit la adsorbția CO ₂ , și altul la reducerea sa fotocatalitică;	3
- capacitatea de adsorbție diminuată a CO ₂ în prezența apei, în condițiile în care apa se adsorbe odată cu CO ₂ pe adsorbanți poroși [E. M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. De Witte, G.V. Tendeloo, P. Cool E. F. Vansant, <i>Microporous Mesoporous Mater.</i> 113 (2008), 296-304];	5
- stabilitatea micro-morfologică și structurală scăzută a adsorbanților microporoși;	7
- în prezența amestecului de CO ₂ și H ₂ O poate duce la descompunerea materialului adsorbant [C. Gomes Silva, Y. Bouzizi, V. Fornes, H. Garcia, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 131 (2009), 13833-13839];	9
- procedeele de obținere a compozitului fotocatalizator/adsorbant au un grad de complexitate mediu/ridicat, reflectat în costurile de fabricație scăzute;	11
- eficiența moderată și toxicitatea ridicată a materialelor folosite ca și fotocatalizatori.	13
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui nanocompozit de tip oxid de cobalt/hidroxizi dublu lamelari, ce are atât proprietățile de adsorbție ale matricelor de tip hidroxizilor dublu lamelari (LDHs), cât și proprietățile catalitice ale nanoparticulelor de oxid de cobalt, dar și proprietățile fotoreductive ale hidroxizilor dublu lamelari substituiți.	15
Formula compozițională, conform invenției, de tip Co ₂ O ₃ /LDHs, poate fi utilizată atât în procedeul de adsorbție a CO ₂ , cât și drept catalizator eficient în procesul de reducere fotocatalitică a CO ₂ .	17
Cele mai asemănătoare compozite având proprietăți similare cu compozitul propus sunt realizate folosind matrice de tip LDHs cu diverse formule compoziționale, conținând de exemplu: Zn, Ga sau Cr ca și cationi de strat [Y. Wanga, F. Wanga, Y. Chena, D. Zhanga, B. Li, S. Kang, X. Li, L. Cuia, <i>Appl. Cat. B: Env.</i> 147 (2014), 602-609]. De asemenea, sunt descrise în literatură exemple ce valorifică proprietățile fotoreductoare ale unor oxizi metalici sau ale amestecurilor de oxizi. De fapt, literatura de specialitate consemnează un număr redus de materiale care sunt capabile să adsorbă CO ₂ din gazele umede, și care să îi reducă apoi fotocatalitic, folosind apa ca agent reducător. Fotocataliza utilizând nanomateriale semiconductoare a început să fie intens studiată în ultimii ani. Astfel, este cunoscut cuplajul Fe-CeO ₂ ca și un catalizator performant al CO ₂ în prezența H ₂ O, sub iradiere solară. De asemenea, este cunoscut Au/TiO ₂ ca un sistem fotocatalitic performant în procesul de reducere fotocatalitică a CO ₂ folosind apa ca reductant.	19
Ansamblul nanocompozit Co ₂ O ₃ /LDHs poate fi folosit atât în procesul de adsorbție/stocare a CO ₂ , cât și în procedeul de reducere fotocatalitică a acestuia. Mai mult, H ₂ O adsorbită odată cu CO ₂ pe matricea de LDHs va fi folosită ca agent reducător în procesul de reducere fotocatalitică a CO ₂ .	21
Prin procedeul de obținere a nanocompozitului, conform invenției, se formează direct pe nanoparticulele relativ mari ale LDHs, în mediu apos, la temperatura ambiantă, și constă în formarea nanoarhitectonicii de tip nanoparticule de Co ₂ O ₃ /LDHs fără a utiliza un compus organic cu rol surfactant sau stabilizator al nanoparticulelor de Co ₂ O ₃ . Mai precis, procesul de obținere a nanoparticulelor de tip Co ₂ O ₃ /LDHs folosește manifestarea proprietății de memorie structurală a LDHs în soluție apoasă de Co ₂ (SO ₄) ₃ . În timpul manifestării memoriei structurale a LDHs în soluția apoasă de Co ₂ (SO ₄) ₃ , oxizii micști rezultați în urma calcinării	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 132424 B1

1 LDHs reface structura stratificată a LDHs prin introducerea ionilor SO_4^{2-} între straturile de
argilă, în timp ce ionii de cobalt ai soluției apoase sunt luați din soluția apoasă și organizați
3 ca nanoparticule de Co_2O_3 pe suprafața matricei de LDHs reconstruite.

Nanoarhitectura astfel obținută a fost caracterizată prin microscopie TEM (fig. 1)
5 și apoi supusă testelor de adsorbție și reducerii fotocatalitice a unui amestec gazos format
din CO_2 îmbogățit cu vapori de H_2O .

7 Principalele avantaje ale invenției sunt:

- folosirea unui singur material realizat prin autoasamblarea nanoparticulelor de
9 Co_2O_3 și LDHs atât ca adsorbant CO_2 , cât și drept catalizator pentru procesul de reducere
a CO_2 ;

11 - fezabilitatea obținerii nanoparticulelor de Co_2O_3 și autoasamblarea lor pe matricea
de argilă în mediu apos, fără a folosi niciun compus organic ca surfactant;

13 - manipularea diversității compoziționale a matricei de argilă, prin introducerea de
cationi diverși de tip Me^{2+} sau Me^{3+} (de exemplu, $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$, Mg^{2+} , Fe^{2+} , $\text{Me}^{3+} = \text{Al}^{3+}$, Cr^{3+} ,
15 Ga^{3+}) în matricea stratificată de tip LDHs, permite optimizarea eficienței catalizatorului
 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{LDHS}$;

17 - toxicitatea redusă a nanocompozitului fabricat, în condițiile în care argila de tip
LDHs e biocompatibilă, iar în procesul de fabricație nu se folosesc solvenți organici sau
19 stabilizatori de nanoparticule.

Procedul de obținere nanocompozitului de tipul $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{hidroxizi dublu lamelari}$ și
21 adsorbție/reducere fotocatalitică a CO_2 , conform invenției, are loc într-o instalație descrisă
în fig. 2.

23 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**)
25 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
27 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
29 intervale de timp regulate se iau probe **6** care se analizează la gaz cromatograful **7**.

În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției în vederea obținerii
31 nanocompozitului pe bază 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.

33 Se introduce în vasul cu vapori de apă CO_2 cu un debit de 10 ml/min, care se trec mai
apoi în vasul de adsorbție **3** care conține 2 g de compozit $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{LDHS}$. Se închide fluxul de
35 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,
37 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
39 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{LDHs}$ se supune iradierii cu simulatorul solar. După iradiere se iau probe care se
analizează cu ajutorul termogravimetrului **4** și cu ajutorul gaz cromatografului **7**, pentru a
41 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 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{LDHs}$, $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, $\text{Me}^{3+} = \text{Al}^{3+}$)
43 (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
45 redus CO_2 adsorbit în proporție de 47%.

RO 132424 B1

Revendicări

1. Nanocompozit de tipul Co_2O_3 /hidroxizi dublu lamelari, **caracterizat prin aceea că** formula compoziției matricei este $[\text{Me(II)}_{1-x} \text{Me(III)}_x (\text{OH})_2]_x + (\text{A}^n)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (unde $\text{Me}^{2+}:\text{Zn}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, iar $\text{Me}^{3+} = \text{Al}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$), nanoparticulele de Co_2O_3 au un diametru mediu de 7 nm, iar nanoparticulele de hidroxizi dublu lamelari au un diametru de 140 nm. 3 5
2. Procedeu de obținere a nanocompozitului definit în revendicarea 1, pentru adsorbția și reducerea fotocatalitică a dioxidului de carbon din gaze umede, **caracterizat prin aceea că** va conține etapele de dispersie și stabilizare a nanoparticulelor de Co_2O_3 pe nanoparticule de matrice poroase de hidroxizi lamelari, sinteza realizându-se în soluții diluate ale unor săruri de cobalt de tip sulfat de cobalt la temperatura mediului ambiant, rezultând un nanocompozit de tip oxid de cobalt/hidroxizi dublu lamelari, 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%. 7 9 11 13

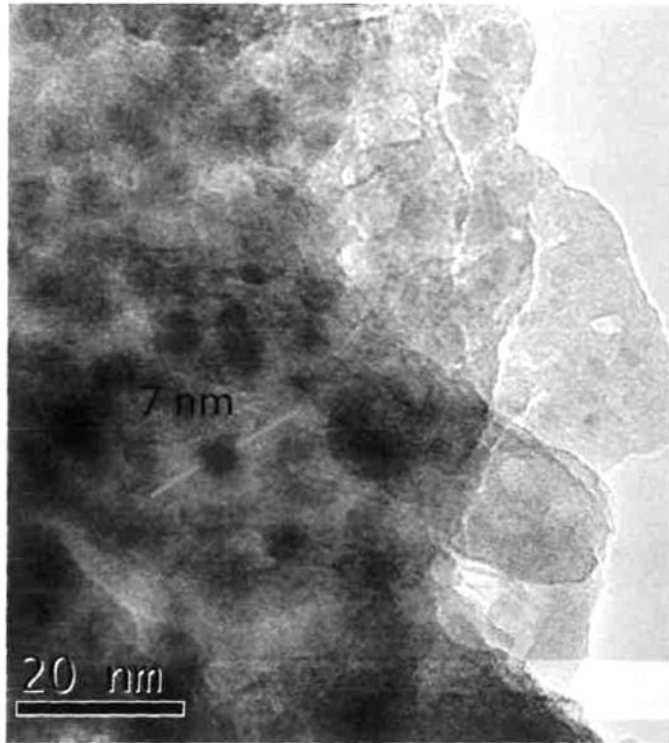


Fig. 1

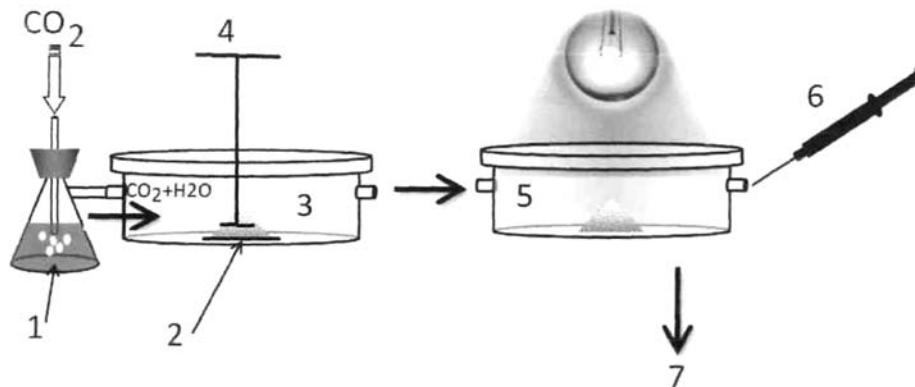


Fig. 2