



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00615

(22) Data de depozit: 04/09/2017

(41) Data publicării cererii:  
29/03/2019 BOPI nr. 3/2019

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

(72) Inventatori:  
• FEDER MARCEL, BD.LACUL TEI  
NR.126-128, BL.17-18, SC.F, AP.231,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;

• DIAMANDESCU LUCIAN CONSTANTIN,  
STR. DRUMUL TABEREI NR. 89, BL. R1,  
SC. A, ET. 5, AP. 23, BUCUREȘTI, B, RO;  
• CERNEA MARIN, ALEEA ZARANDULUI  
NR.6, BL.469, SC.A, AP.36, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• STERIAN GHEORGHE,  
STR.CONSTANTIN TITEL PETRESCU  
NR.9, BL.C29, SC.A, AP.29, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• DUMITRESCU IULIANA,  
STR. DEALUL ȚUGULEA NR. 24-30, BL. 16,  
SC. 1, ET. 1, AP. 6, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI MATERIAL COMPOZIT  
BIOXID DE TITAN DOPAT CU FIER ȘI AZOT/OXID  
DE GRAFENĂ REDUS, CU ACTIVITATE FOTOCATALITICĂ  
EXTINSĂ ÎN DOMENIUL VIZIBIL**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material compozit bioxid de titan dopat cu fier și azot/oxid de grafenă redus, cu utilizare în degradarea fotocatalitică a poluanților chimici din mediu, activ în domeniile ultraviolet și vizibil. Procedeu conform invenției constă în prepararea  $TiO_2$  anatas dopat cu 1%  $Fe^{3+}$  și azot, pornind de la clorură de titan (III), clorură de fier și soluție de hidroxid de amoniu 25%, prin tratament hidrotermal, și apoi prepararea compozitului 98%

(dioxid de titan dopat cu 1%  $Fe^{3+}$  și azot)/2% oxid de grafenă redus prin tratament hidrotermal, folosind clorura de poli(dialildimetilamoniu) ca agent de reducere, la temperatura de 150°C, timp de 2 h, rezultând un precipitat compozit care este uscat la etuvă la temperatura de 80°C, timp de 12 h.

Revendicări: 1  
Figuri: 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. a 2017 de 615 Data depozit 04-09-2017
--

Descriere

**Procedeu de obținere a unui material compozit bioxid de titan dopat cu fier și azot / oxid de grafenă redus, cu activitate fotocatalitică extinsă în domeniul vizibil**

Prezentul brevet se referă la un procedeu de obținere a unui material compozit bioxid de titan dopat cu fier și azot / oxid de grafenă redus, sub formă de pulbere nanometrică, cu utilizare în degradarea fotocatalitică a poluanților chimici din mediu, activ în domeniile ultra-violet și vizibil.

Bioxidul de titan (TiO<sub>2</sub>) în forma polimorfă anatas prezintă activitate fotocatalitică bună în domeniul ultra-violet (lungimea de undă a radiației λ ≤ 390 nm) din spectrul luminii solare și activitate fotocatalitică scăzută în spectrul vizibil. Doparea TiO<sub>2</sub> cu fier crește semnificativ performanțele TiO<sub>2</sub> nedopat în reacțiile fotocatalitice [1]. De asemenea, doparea TiO<sub>2</sub> cu azot conduce la îmbunătățirea efectivă a absorbției luminii în domeniul vizibil și la creșterea activității fotocatalitice a bioxidului de titan [2]. Compozitele din grafenă și TiO<sub>2</sub> prezintă activitate fotocatalitică îmbunătățită față de cea a TiO<sub>2</sub>, fiind considerate o generație nouă de fotocatalizatori [3].

Datorită proprietăților lor, cum ar fi: absorbția luminii, adsorbție chimică și conductivitate electrică, pulberile de TiO<sub>2</sub> prezintă aplicații moderne în domeniile celulelor solare fotosenzitive, sistemelor fotocatalitice, senzorilor, etc. [4,5].

Materialul compozit bioxid de titan dopat cu fier și azot / oxid de grafenă redus, descris în acest brevet, are activitate fotocatalitică mult îmbunătățită față de cea a bioxidului de titan pur, datorită influenței dopanților (N, Fe) și a oxidului de grafenă redus asupra TiO<sub>2</sub>.

Conform invenției, procedeu este **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:

- a) obținerea precipitatului de oxihidroxizi de Ti<sup>4+</sup> în urma oxidării Ti<sup>3+</sup> cu oxigen din aer, prin barbotare în soluția apoasă a precipitatului ce conține cationi Ti<sup>3+</sup>;
- b) precipitarea ionilor de Fe<sup>3+</sup> din clorura ferică (FeCl<sub>3</sub>) adăugată la soluția de la etapa a) în raportul de masă Ti<sup>4+</sup> : Fe<sup>3+</sup> = 99:1;
- c) obținerea precipitatului de TiO<sub>2</sub> dopat cu Fe și N printr-un tratament hidrotermal în mediu de amoniac al amestecului precipitatelor de Ti<sup>4+</sup> și Fe<sup>3+</sup>;



d) obținerea pulberii de  $\text{TiO}_2$  dopat cu Fe și N prin spălare și calcinare la  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 ore, în aer a precipitatului obținut anterior;

e) prepararea dispersiei în apă a pulberii de  $\text{TiO}_2$  dopat cu Fe și N la care se adaugă agentul reducător (clorura de poli(dialildimetilamoniu) PDDA);

f) adăugarea oxidului de grafenă, în cantitatea necesară, la dispersia astfel obținută;

g) tratamentul hidrotermal la  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 ore al suspensiei obținute la punctul f);

h) spălare cu apă distilată și alcool etilic a precipitatului compozit  $\text{TiO}_2$  dopat cu 1% Fe și N / oxid de grafenă redus urmată de uscare în etuvă la temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , timp de 12 ore.

Pentru sinteza pulberilor de  $\text{TiO}_2$  dopat cu fier și azot se utilizează ca materii prime: clorură de titan (III)  $\text{TiCl}_3$  (soluție de concentrație 15% în HCl), clorură de fier  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , soluție de hidroxid de amoniu 25%, alcool etilic și apă distilată. Cantitatea prestabilită de soluție de  $\text{TiCl}_3$  în HCl este introdusă într-un vas de reacție și se diluează cu apă distilată în raport volumetric  $\text{TiCl}_3$  (sol) : apă = 1:3. Apoi, se adaugă soluție de hidroxid de amoniu, până când pH-ul în mediul de reacție ajunge la valoarea 9. În tot acest timp, temperatura în vasul de sinteză este cea ambiantă. Se obține o suspensie de culoare violet-închis de precipitat bazic ce conține cationi de  $\text{Ti}^{3+}$ , care trece într-o suspensie de culoare albă datorită oxidării  $\text{Ti}^{3+}$  la  $\text{Ti}^{4+}$  prin barbotare de aer, atât timp cât este nevoie pentru schimbarea culorii suspensiei. La această suspensie se adaugă cantitatea necesară de clorură ferică (1%  $\text{Fe}^{3+}$  în  $\text{TiO}_2$  final) și se agită timp de 4 ore pentru omogenizare. Precipitatul care conține ionii de  $\text{Ti}^{4+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  se separă din suspensie, se spală cu apă distilată de mai multe ori pentru eliminarea completă a ionilor de clor ( $\text{Cl}^-$ ) și se usucă în etuvă la  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

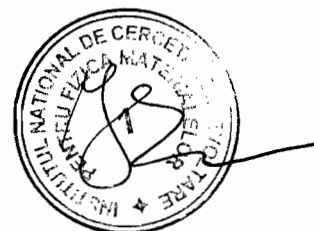
Doparea precipitatului de  $\text{Ti}^{4+}$  cu azot se face în condiții hidrotermale cu azotul provenit din uree. În acest scop, se prepară o suspensie din, de ex. cca.1 g de coprecipitat (calculat ca solid) și 100 mL apă distilată, la care se mai adaugă ~ 0.1g uree, în cazul dat ca exemplu. Suspensia se introduce în autoclavă și se face un tratament hidrotermal în următoarele condiții: la  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , timp de 30 min și la  $195\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 ore. Precipitatul rezultat de  $\text{Ti}^{4+}$  dopat cu Fe și N este spălat până la pH neutru, uscat la  $100\text{ }^\circ\text{C}$  și calcinat la  $400\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 120 minute în aer. Pulberea rezultată este constituită din particule de  $\text{TiO}_2$  dopat cu fier și azot.

Pentru prepararea compozitului  $\text{TiO}_2$  dopat cu fier și azot / oxid de grafenă redus, se prepară o dispersie în apă a pulberii de  $\text{TiO}_2$  dopat cu fier și azot (ex. 2 g  $\text{TiO}_2\text{-Fe,N}$  în 400 ml apă distilată) la care se adaugă agentul reducător pentru oxidul de grafenă. Ca agent



reducător se utilizează clorura de poli(dialildimetilamoniu), notată PDDA (concentrație 20 % în  $H_2O$ , masa moleculară = 100 000-200 000). În exemplul dat, se adaugă 40 ml PDDA, sub agitare magnetică continuă, adică pentru 1 mg de oxid de grafenă se utilizează  $1\text{ cm}^3$  soluție PDDA. Pe lângă rolul de reducător pentru oxidul de grafenă, PDDA are rol și de liant între granulele de  $TiO_2-Fe,N$  și oxidul de grafenă, în procesul de formare a compozitului  $TiO_2-Fe,N$  / oxid de grafenă redus. Se consideră că PDDA acoperă granulele de  $TiO_2-Fe,N$  și facilitează legătura cu oxidul de grafenă redus, având astfel și rol de funcționalizator pentru pulberea de  $TiO_2-Fe,N$ . Excesul de PDDA se îndepartează prin spălare repetată până când lichidul separat nu mai conține PDDA; minimum 3 spălări. În finalul acestei etape se ia o cantitate de 200 ml suspensie de  $TiO_2-Fe,N$  și PDDA în apă, la care se adaugă 40 mg de oxid de grafenă pentru 2 g  $TiO_2-Fe,N$  și se omogenizează prin ultrasonare timp de 30 min. În vederea reducerii oxidului de grafenă și obținerea compozitului  $TiO_2-Fe,N$  / oxid de grafenă redus, suspensia preparată anterior este supusă unui tratament hidrotermal într-o autoclavă teflonată la interior, prevăzută cu agitator mecanic, la temperatura maximă de  $140\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ , timp de 120 minute. După tratamentul hidrotermal al suspensiei, se separă prin decantare și spălare repetată până când lichidul de deasupra pulberii dispersate devine limpede. În final, compozitul pulbere de  $TiO_2-Fe,N$  și oxid de grafenă redus este uscat la temperatura de max.  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , timp de 12 ore. Se obține astfel compozitul pulbere de  $TiO_2-Fe,N$  și oxid de grafenă redus care conține 2% oxid de grafenă redus și 98%  $TiO_2$  dopat cu 1%  $Fe^{3+}$  și azot.

Pentru materialul compozit obținut au fost înregistrate caracteristicile de absorbantă în timp, la iluminare în ultraviolet (Fig.1a) și în vizibil (Fig.1b) pentru a evidenția proprietățile fotocatalitice ale materialului compozit în reacția de degradare a albastrului de metil. Degradarea fotocatalitică în UV și vizibil a fost evaluată pe filme subțiri depuse prin metoda imersiei în suspensia apoasă ce conține materialul fotocatalitic, folosind testerul comercial fotocatalitic rapid „PCC-2 Photocatalytic checker” (ULVAC-Japonia). Ca substanță test acesta este calibrat pe albastru de metil. Absorbanta ABS (în graficul 1) reflectă proprietățile fotocatalitice ale probelor, o valoare negativă mai mare desemnează o activitate fotocatalitică mai mare.



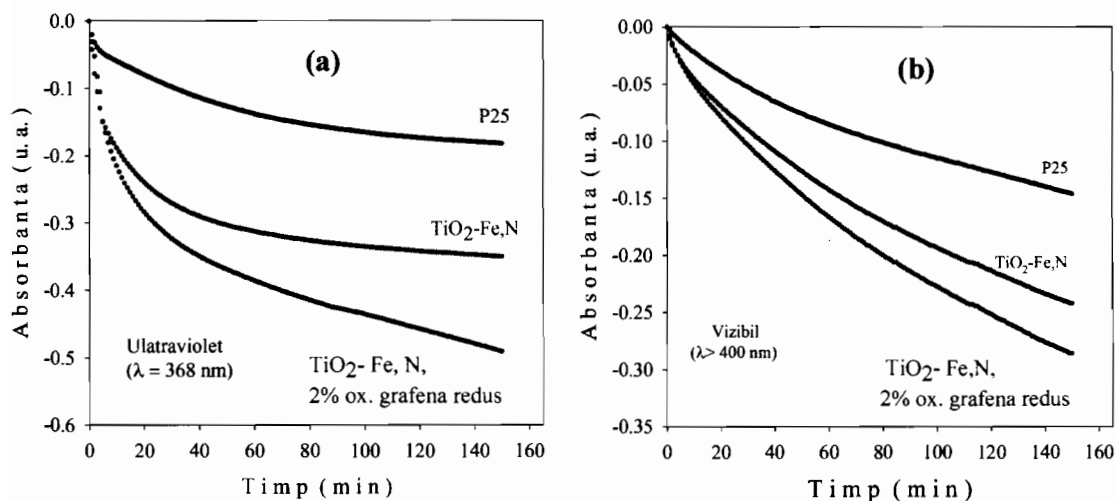


Fig. 1. Curbele de variație a absorbantei în funcție de timp (adică degradarea fotocatalitică a albastrului de metil în timp) pentru fotocatalizatorii sintetizați conform invenției: 98%(TiO<sub>2</sub>-Fe, N) / 2% oxid de grafenă redus, TiO<sub>2</sub>-Fe, N în comparație cu produsul comercial TiO<sub>2</sub> (producție Degussa, denumit comercial P25) la iluminare în UV, la 368 nm (a) și în vizibil ( $\lambda > 400$  nm) (b).

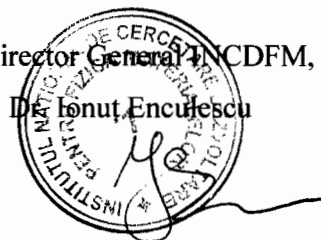
Așa cum am specificat, scopul acestui brevet este prepararea unui material compozit TiO<sub>2</sub>-Fe,N/oxid de grafenă redus care să prezinte proprietăți fotocatalitice bune atât în UV cât și în vizibil. Din Fig. 1b se constată că cel mai bun randament fotocatalitic aparține probei TiO<sub>2</sub>-Fe,N/oxid de grafenă redus (Fig.1a,b).

### Bibliografie

- [1]. R. S. Sonawane et al, *Mater. Chem. Phys.* **85** (2004), pg. 52
- [2]. Y. Wang et al, *Appl. Catal. B*, **104** (2011), pg.268
- [3]. L. Yuan et al, *RSC Adv.* **4** (2014), pg.15264
- [4]. B. S Shirke et al, *J. Mater. Sci.* **22** (2011), pg.821
- [5]. F. S. Vajedi et al, *J. Mater. Sci.* **51** (2016), pg.1845

Director General INCDFM,

Dr. Ionuț Enculescu

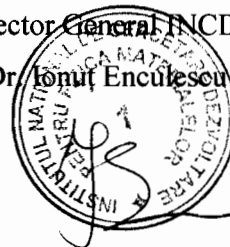


## Revendicare

Procedeu de obținere a unui material compozit bioxid de titan dopat cu fier și azot/oxid de grafenă redus, cu activitate fotocatalitică extinsă în domeniul vizibil, în care, concentrația de  $\text{Fe}^{3+}$  utilizat ca dopant este de 1 % față de  $\text{Ti}^{4+}$  din  $\text{TiO}_2$ , iar conținutul de oxid de grafenă redus este de 2% față de 98%  $\text{TiO}_2$  dopat cu 1%  $\text{Fe}^{3+}$  și azot. Materialul astfel obținut, a fost testat din punct de vedere al comportării fotocatalitice în ultraviolet și vizibil față de albastrul de metil.

Director General INCDFM,

Dr. Ionuț Enculescu



## Desene

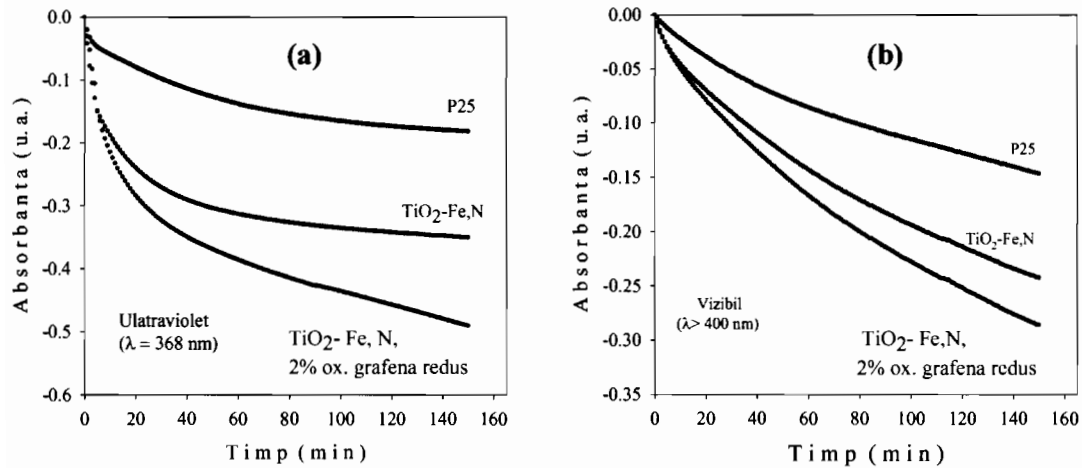


Fig. 1. Curbele de variație a absorbantei în funcție de timp (adică degradarea fotocatalitică a albastrului de metil în timp) pentru fotocatalizatorii sintetizați conform invenției: 98% (TiO<sub>2</sub>-Fe, N) / 2% oxid de grafenă redus, TiO<sub>2</sub>-Fe, N în comparație cu produsul comercial TiO<sub>2</sub> (producție Degussa, denumit comercial P25) la iluminare în UV, la 368 nm (a) și în vizibil ( $\lambda > 400$  nm) (b).

Director General INCDFM,

Dr. Ionuț Enculescu

