



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00615**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2021** BOPI nr. **8/2021**

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

(73) Titular:
• **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, SECTOR 6,
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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**R. S. SONAWANEA, B. B. KALEA, M. K.
DONGARE, "PREPARATION AND
PHOTO-CATALYTIC ACTIVITY OF Fe-TiO₂
THIN FILMS PREPARED BY SOL-GEL DIP
COATING", MATERIALS CHEMISTRY AND
PHYSICS, VOL. 85, PP. 52-57, 2004;
WENJUN JIANG, WENJIAO LUO, JUN
WANG, MO ZHANG, YONGFA ZHU,
"ENHANCEMENT OF CATALYTIC
ACTIVITY AND OXIDATIVE ABILITY FOR
GRAPHITIC CARBON NITRIDE", JOURNAL
OF PHOTOCHEMISTRY AND
PHOTOBIOLOGY C.: PHOTOCHEMISTRY
REVIEWS, VOL. 28, PP. 87-115, 2016;
FAHIMEH SADAT VAJEDI & HOSSEIN
DEGHANI, "SYNTHESIS OF TITANIUM
DIOXIDE NANOSTRUCTURES BY
SOLVOTHERMAL METHOD AND THEIR
APPLICATION IN PREPARATION OF
NANOCOMPOSITE BASED ON
GRAPHENE", JOURNAL OF MATERIALS
SCIENCE, VOL. 51, PP. 1845-1854, 2016**

(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**



RO 133146 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material compozit bioxid de titan
2 dopat cu fier și azot/oxid de grafenă redus, sub formă de pulbere nanometrică, cu utilizare
3 în degradarea fotocatalitică a poluanților chimici din mediu, activ în domeniile ultraviolet și
4 vizibil.

5 Sunt cunoscute din articolul "**Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO₂
6 thin films prepared by sol-gel dip coating**", - R.S. Sonawanea, B.B. Kalea, M.K.
7 Dongare, **Materials Chemistry and Physics**, **85**, (2004), **52-57**, filme subțiri de dioxid
8 de titan dopat cu fier care au fost preparate pe o varietate de substraturi folosind metoda de
9 acoperire cu Ti peroxi-sol-gel, structura suprafeței filmului a fost modificată prin adăugarea
10 de concentrații diferite de polietilen glicol (PEG) în TiO₂ sol.

11 De asemenea este cunoscut din articolul "**Enhancement of catalytic activity and
12 oxidative ability for graphitic carbon nitride**", Wenjun Jiang, Wenjiao Luo, Jun Wang,
13 Mo Zhang, Yongfa Zhu, - **Journal of Photochemistry and Photobiology C:
14 Photochemistry Reviews**, Vol. **28**, September 2016, Pages **87-115**, se referă la studiul
15 materialelor bazate pe nitrura de carbon grafitică, îmbunătățirea activității catalitice și
16 îmbunătățirea capacității oxidative, ceea ce include proiectarea nanostructurii la diferite
17 dimensiuni și fabricarea structurii hibridizate, a structurii core-shell sau a structurii hidrogel
18 3D prin modularea benzii de valență prin efectele conjugative ale legăturii p, copolimerizarea
19 sau dopajul, fabricarea structurii heterojuncționale a schemei Z și efectul sinergetic al foto-
20 electrocatalizei.

21 Este cunoscută din articolul "**Synthesis of titanium dioxide nanostructures by
22 solvothermal method and their application in preparation of nanocomposite based on
23 graphene**", - Fahimeh Sadat Vajedi & Hossein Dehghani, **Journal of Materials Science**,
24 **volume 51**, pages **1845-1854**, (2016), o metodă simplă într-o singură etapă, bazată pe
25 tehnica hidrotermală, pentru sintetizarea nanocompozitului pe bază de dioxid de titan/grafen.
26 Nanoparticulele de dioxid de titan sunt preparate solvotermic, utilizând oxalat de dietil care
27 acționează ca agent de acoperire, permițând formarea de nanoparticule de dioxid de titan
28 cu o distribuție de dimensiuni înguste (~ 12 nm). Nanocompozitul TiO₂/GR prezintă o
29 schimbare puternică la roșu și o diferență mai mică de bandă, comparativ cu TiO₂ curat, iar
30 prin adăugarea unei cantități adecvate de GO la TiO₂ scade dimensiunea cristalină a TiO₂
31 (de la 12 la 10) datorită dispersiei omogene a nanostructurilor TiO₂ pe foi GO și inhibării
32 aglomeratului de nanostructuri TiO₂ în timpul procesului de sinteză.

33 Bioxidul de titan (TiO₂) în forma polimorfă anatas prezintă activitate fotocatalitică bună
34 în domeniul ultra-violet (lungimea de undă a radiației $\lambda \leq 390$ nm) din spectrul luminii solare
35 și activitate fotocatalitică scăzută în spectrul vizibil. Doparea TiO₂ cu fier crește semnificativ
36 performanțele TiO₂ nedopat în reacțiile fotocatalitice. De asemenea, doparea TiO₂ cu azot
37 conduce la îmbunătățirea efectivă a absorbției luminii în domeniul vizibil și la creșterea
38 activității fotocatalitice a bioxidului de titan. Compozitele din grafenă și TiO₂ prezintă activitate
39 fotocatalitică îmbunătățită față de cea a TiO₂, fiind considerate o generație nouă de
40 fotocatalizatori [L. Yuan et al, **RSC Adv.**, **4**, (2014), pg. **15264-1568**].

41 Datorită proprietăților lor, cum ar fi: absorbția luminii, adsorbție chimică și conductivitate
42 electrică, pulberile de TiO₂ prezintă aplicații moderne în domeniile celulelor solare
43 fotosenzitive, sistemelor fotocatalitice, senzorilor etc. [B. S. Shirke et al, **J. Mater. Sci.**, vol.
44 **22**, (2011), pg. **821-825**].

45 Materialul compozit bioxid de titan dopat cu fier și azot/oxid de grafenă redus, descris
46 în acest brevet, are activitate fotocatalitică mult îmbunătățită față de cea a bioxidului de titan
47 pur, datorită influenței dopanților (N, Fe) și a oxidului de grafenă redus asupra TiO₂.

RO 133146 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unui material compozit pe bază de bioxid de titan dopat cu fier și azot/oxid de grafenă redus, sub formă de pulbere nanometrică cu 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 ₂ .	1
Procedeul conform invenției, cuprinde următoarele etape:	3
a. obținerea precipitatului de oxihidroxizi de Ti ⁴⁺ în urma oxidării Ti ³⁺ cu oxigen din aer, prin barbotare în soluția apoasă a precipitatului ce conține cationi Ti ³⁺ ;	5
b. precipitarea ionilor de Fe ³⁺ din clorura ferică (FeCl ₃) adăugată la soluția de la etapa a) în raportul de masă Ti ⁴⁺ :Fe ³⁺ = 99:1;	7
c. obținerea precipitatului de TiO ₂ dopat cu Fe și N printr-un tratament hidrotermal în mediu de amoniac al amestecului precipitatelor de Ti ⁴⁺ și Fe ³⁺ ;	9
d. obținerea pulberii de TiO ₂ dopat cu Fe și N prin spălare și calcinare la 400°C, 2 h, în aer a precipitatului obținut anterior;	11
e. prepararea dispersiei în apă a pulberii de TiO ₂ dopat cu Fe și N la care se adaugă agentul reducător (clorura de poli(dialildimetilamoniu) PDDA);	13
f. adăugarea oxidului de grafenă, în cantitatea necesară, la dispersia astfel obținută;	15
g. tratamentul hidrotermal la 150°C, 2 h al suspensiei obținute la punctul f);	17
h. spălare cu apă distilată și alcool etilic a precipitatului compozit TiO ₂ dopat cu 1% Fe și N/oxid de grafenă redus urmată de uscare în etuvă la temperatura de 80°C, timp de 12 h.	19
În continuare este prezentat un exemplu de realizare:	21
Pentru sinteza pulberilor de TiO ₂ dopat cu fier și azot se utilizează ca materii prime: clorură de titan (III) TiCl ₃ (soluție de concentrație 15% în HCl), clorură de fier FeCl ₃ · 6H ₂ O, soluție de hidroxid de amoniu 25%, alcool etilic și apă distilată. Cantitatea prestabilită de soluție de TiCl ₃ în HCl este introdusă într-un vas de reacție și se diluează cu apă distilată în raport volumetric 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 ambientă. Se obține o suspensie de culoare violet-închis de precipitat bazic ce conține cationi de Ti ³⁺ , care trece într-o suspensie de culoare albă datorită oxidării Ti ³⁺ la 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% Fe ³⁺ în TiO ₂ final) și se agită timp de 4 h pentru omogenizare. Precipitatul care conține ionii de Ti ⁴⁺ și Fe ³⁺ se separă din suspensie, se spală cu apă distilată de mai multe ori pentru eliminarea completă a ionilor de clor (Cl ⁻) și se usucă în etuvă la 100°C.	23
Doparea precipitatului de Ti ⁴⁺ cu azot se face în condiții hidrotermale cu azotul provenit din uree. În acest scop, se prepară o suspensie din, de exemplu circa 1 g de coprecipitat (calculat ca solid) și 100 mL apă distilată, la care se mai adaugă ~ 0,1 g uree, în cazul dat ca exemplu. Suspensia se introduce în autoclavă și se face un tratament hidrotermal în următoarele condiții: la 100°C, timp de 30 min și la 195°C, 2 h. Precipitatul rezultat de Ti ⁴⁺ dopat cu Fe și N este spălat până la pH neutru, uscat la 100°C și calcinat la 400°C timp de 120 min în aer. Pulberea rezultată este constituită din particule de TiO ₂ dopat cu fier și azot.	25
Pentru prepararea compozitului TiO ₂ dopat cu fier și azot/oxid de grafenă redus, se prepară o dispersie în apă a pulberii de TiO ₂ dopat cu fier și azot (exemplu 2 g TiO ₂ -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 ₂ O, masa moleculară = 100000-200000). În exemplul dat, se adaugă 40 ml PDDA, sub agitare magnetică continuă, adică pentru 1 mg de oxid de grafenă se utilizează 1 cm ³ soluție PDDA. Pe lângă rolul de reducător pentru oxidul de grafenă, PDDA are rol și de liant	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 133146 B1

1 între granulele de $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N și oxidul de grafenă, în procesul de formare a compozitului
2 $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N/oxid de grafenă redus. Se consideră că PDDA acoperă granulele de $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N
3 și facilitează legătura cu oxidul de grafenă redus, având astfel și rol de funcționalizator
4 pentru pulberea de $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N. Excesul de PDDA se îndepărtează prin spălare repetată
5 până când lichidul separat nu mai conține PDDA; minimum 3 spălări. În finalul acestei etape
6 se ia o cantitate de 200 ml suspensie de $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N și PDDA în apă, la care se adaugă
7 40 mg de oxid de grafenă pentru 2 g $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N și se omogenizează prin ultrasonare timp
8 de 30 min. În vederea reducerii oxidului de grafenă și obținerea compozitului $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N/oxid
9 de grafenă redus, suspensia preparată anterior este supusă unui tratament hidrotermal într-o
10 autoclavă teflonată la interior, prevăzută cu agitator mecanic, la temperatură maximă de
11 $140 \pm 10^\circ\text{C}$, timp de 120 min. După tratamentul hidrotermal al suspensiei, se separă prin
12 decantare și spălare repetată până când lichidul de deasupra pulberii dispersate devine
13 limpede. În final, compozitul pulbere de $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N și oxid de grafenă redus este uscat la
14 temperatura de maximum 80°C , timp de 12 h. Se obține astfel compozitul pulbere de $\text{TiO}_2\text{-}$
15 Fe , N și oxid de grafenă redus care conține 2% oxid de grafenă redus și 98% TiO_2 dopat cu
16 1% Fe^{3+} și azot.

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

25 Fig. 1. Curbele de variație a absorbantei în funcție de timp (adică degradarea foto-
26 catalitică a albastrului de metil în timp) pentru fotocatalizatorii sintetizați conform invenției:
27 98%($\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N)/2% oxid de grafenă redus, $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N în comparație cu produsul comercial
28 TiO_2 (producție Degussa, denumit comercial P25) la iluminare în UV, la 368 nm (a) și în
29 vizibil ($\lambda > 400$ nm) (b).

30 Așa cum am specificat, scopul acestui brevet este prepararea unui material compozit
31 $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N/oxid de grafenă redus care să prezinte proprietăți fotocatalitice bune atât în UV
32 cât și în vizibil. Din Fig. 1b se constată că cel mai bun randament fotocatalitic aparține probei
33 $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N/oxid de grafenă redus (fig. 1a, b).

RO 133146 B1

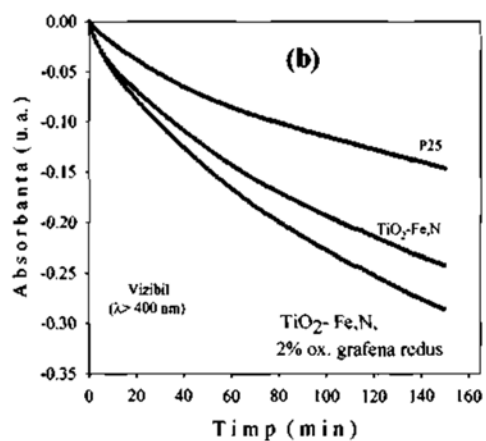
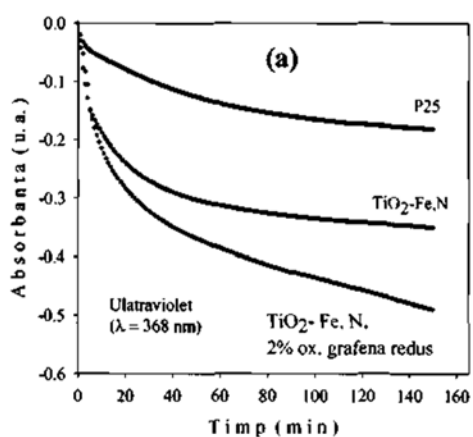
Revendicare

	1
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, caracterizat prin aceea că , cuprinde următoarele etape:	3
- obținerea precipitatului de oxihidroxizi de Ti^{4+} în urma oxidării Ti^{3+} cu oxigen din aer, prin barbotare în soluția apoasă a precipitatului ce conține cationi Ti^{3+} ;	5
- precipitarea ionilor de Fe^{3+} din clorura ferică ($FeCl_3$) care se adaugă la soluția de la etapa anterioară în raportul de masă $Ti^{4+}:Fe^{3+} = 99:1$;	7
- obținerea precipitatului de TiO_2 dopat cu Fe și N printr-un tratament hidrotermal cu soluție de hidroxid de amoniu 25%;	9
- obținerea pulberii de TiO_2 dopat cu Fe și N prin spălare și calcinare la $400^{\circ}C$, 2 h, în aer a precipitatului obținut anterior;	11
- prepararea dispersiei în apă a pulberii de TiO_2 dopat cu Fe și N la care se adaugă agentul reducător clorura de poli(dialildimetilamoniu) PDDA);	13
- adăugarea oxidului de grafenă, în cantitatea necesară, la dispersia astfel obținută;	15
- tratamentul hidrotermal la $150^{\circ}C$, 2 h al suspensiei obținute la punctul f);	17
- spălare cu apă distilată și alcool etilic a precipitatului compozit TiO_2 dopat cu 1% Fe și N/oxid de grafenă redus urmată de uscare în etuvă la temperatura de $80^{\circ}C$, timp de 12 h.	19

(51) Int.Cl.

B01J 20/06 (2006.01);

B01J 20/02 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 369/2021



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00615**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2021** BOPI nr. **8/2021**

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

(73) Titular:
• **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, SECTOR 6,
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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**R. S. SONAWANEA, B. B. KALEA, M. K.
DONGARE, "PREPARATION AND
PHOTO-CATALYTIC ACTIVITY OF Fe-TiO₂
THIN FILMS PREPARED BY SOL-GEL DIP
COATING", MATERIALS CHEMISTRY AND
PHYSICS, VOL. 85, PP. 52-57, 2004;
WENJUN JIANG, WENJIAO LUO, JUN
WANG, MO ZHANG, YONGFA ZHU,
"ENHANCEMENT OF CATALYTIC
ACTIVITY AND OXIDATIVE ABILITY FOR
GRAPHITIC CARBON NITRIDE", JOURNAL
OF PHOTOCHEMISTRY AND
PHOTOBIOLOGY C.: PHOTOCHEMISTRY
REVIEWS, VOL. 28, PP. 87-115, 2016;
FAHIMEH SADAT VAJEDI & HOSSEIN
DEGHANI, "SYNTHESIS OF TITANIUM
DIOXIDE NANOSTRUCTURES BY
SOLVOTHERMAL METHOD AND THEIR
APPLICATION IN PREPARATION OF
NANOCOMPOSITE BASED ON
GRAPHENE", JOURNAL OF MATERIALS
SCIENCE, VOL. 51, PP. 1845-1854, 2016**

(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**



RO 133146 B1

1 Invenția 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
3 în degradarea fotocatalitică a poluanților chimici din mediu, activ în domeniile ultraviolet și
vizibil.

5 Sunt cunoscute din articolul "**Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO₂
thin films prepared by sol-gel dip coating**", - R.S. Sonawanea, B.B. Kalea, M.K.
7 Dongare, **Materials Chemistry and Physics**, **85**, (2004), **52-57**, filme subțiri de dioxid
de titan dopat cu fier care au fost preparate pe o varietate de substraturi folosind metoda de
9 acoperire cu Ti peroxi-sol-gel, structura suprafeței filmului a fost modificată prin adăugarea
de concentrații diferite de polietilen glicol (PEG) în TiO₂ sol.

11 De asemenea este cunoscut din articolul "**Enhancement of catalytic activity and
oxidative ability for graphitic carbon nitride**", Wenjun Jiang, Wenjiao Luo, Jun Wang,
13 Mo Zhang, Yongfa Zhu, - **Journal of Photochemistry and Photobiology C:
Photochemistry Reviews**, Vol. **28**, September 2016, Pages **87-115**, se referă la studiul
15 materialelor bazate pe nitrura de carbon grafitică, îmbunătățirea activității catalitice și
îmbunătățirea capacității oxidative, ceea ce include proiectarea nanostructurii la diferite
17 dimensiuni și fabricarea structurii hibridizate, a structurii core-shell sau a structurii hidrogel
3D prin modularea benzii de valență prin efectele conjugative ale legaturii p, copolimerizarea
19 sau dopajul, fabricarea structurii heterojuncționale a schemei Z și efectul sinergetic al foto-
electrocatalizei.

21 Este cunoscută din articolul "**Synthesis of titanium dioxide nanostructures by
solvothermal method and their application in preparation of nanocomposite based on
23 graphene**", - Fahimeh Sadat Vajedi & Hossein Dehghani, **Journal of Materials Science**,
volume **51**, pages **1845-1854**, (2016), o metodă simplă într-o singură etapă, bazată pe
25 tehnica hidrotermală, pentru sintetizarea nanocompozitului pe bază de dioxid de titan/grafen.
Nanoparticulele de dioxid de titan sunt preparate solvotermic, utilizând oxalat de dietil care
27 acționează ca agent de acoperire, permițând formarea de nanoparticule de dioxid de titan
cu o distribuție de dimensiuni înguste (~ 12 nm). Nanocompozitul TiO₂/GR prezintă o
29 schimbare puternică la roșu și o diferență mai mică de bandă, comparativ cu TiO₂ curat, iar
prin adăugarea unei cantități adecvate de GO la TiO₂ scade dimensiunea cristalină a TiO₂
31 (de la 12 la 10) datorită dispersiei omogene a nanostructurilor TiO₂ pe foi GO și inhibării
aglomeratului de nanostructuri TiO₂ în timpul procesului de sinteză.

33 Bioxidul de titan (TiO₂) în forma polimorfă anatas prezintă activitate fotocatalitică bună
în domeniul ultra-violet (lungimea de undă a radiației $\lambda \leq 390$ nm) din spectrul luminii solare
35 și activitate fotocatalitică scăzută în spectrul vizibil. Doparea TiO₂ cu fier crește semnificativ
performanțele TiO₂ nedopat în reacțiile fotocatalitice. De asemenea, doparea TiO₂ cu azot
37 conduce la îmbunătățirea efectivă a absorbției luminii în domeniul vizibil și la creșterea
activității fotocatalitice a bioxidului de titan. Compozitele din grafenă și TiO₂ prezintă activitate
39 fotocatalitică îmbunătățită față de cea a TiO₂, fiind considerate o generație nouă de
fotocatalizatori [L. Yuan et al, **RSC Adv.**, **4**, (2014), pg. **15264-1568**].

41 Datorită proprietăților lor, cum ar fi: absorbția luminii, adsorbție chimică și conducti-
vitate electrică, pulberile de TiO₂ prezintă aplicații moderne în domeniile celulelor solare
43 fotosenzitive, sistemelor fotocatalitice, senzorilor etc. [B. S. Shirke et al, **J. Mater. Sci.**, vol.
22, (2011), pg. **821-825**].

45 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
47 pur, datorită influenței dopanților (N, Fe) și a oxidului de grafenă redus asupra TiO₂.

RO 133146 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unui material compozit pe bază de bioxid de titan dopat cu fier și azot/oxid de grafenă redus, sub formă de pulbere nanometrică cu 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 ₂ .	1
Procedeul conform invenției, cuprinde următoarele etape:	3
a. obținerea precipitatului de oxihidroxizi de Ti ⁴⁺ în urma oxidării Ti ³⁺ cu oxigen din aer, prin barbotare în soluția apoasă a precipitatului ce conține cationi Ti ³⁺ ;	5
b. precipitarea ionilor de Fe ³⁺ din clorura ferică (FeCl ₃) adăugată la soluția de la etapa a) în raportul de masă Ti ⁴⁺ :Fe ³⁺ = 99:1;	9
c. obținerea precipitatului de TiO ₂ dopat cu Fe și N printr-un tratament hidrotermal în mediu de amoniac al amestecului precipitatelor de Ti ⁴⁺ și Fe ³⁺ ;	11
d. obținerea pulberii de TiO ₂ dopat cu Fe și N prin spălare și calcinare la 400°C, 2 h, în aer a precipitatului obținut anterior;	13
e. prepararea dispersiei în apă a pulberii de TiO ₂ dopat cu Fe și N la care se adaugă agentul reducător (clorura de poli(dialildimetilamoniu) PDDA);	15
f. adăugarea oxidului de grafenă, în cantitatea necesară, la dispersia astfel obținută;	17
g. tratamentul hidrotermal la 150°C, 2 h al suspensiei obținute la punctul f);	17
h. spălare cu apă distilată și alcool etilic a precipitatului compozit TiO ₂ dopat cu 1% Fe și N/oxid de grafenă redus urmată de uscare în etuvă la temperatura de 80°C, timp de 12 h.	19
În continuare este prezentat un exemplu de realizare:	21
Pentru sinteza pulberilor de TiO ₂ dopat cu fier și azot se utilizează ca materii prime: clorură de titan (III) TiCl ₃ (soluție de concentrație 15% în HCl), clorură de fier FeCl ₃ · 6H ₂ O, soluție de hidroxid de amoniu 25%, alcool etilic și apă distilată. Cantitatea prestabilită de soluție de TiCl ₃ în HCl este introdusă într-un vas de reacție și se diluează cu apă distilată în raport volumetric 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 ambientă. Se obține o suspensie de culoare violet-închis de precipitat bazic ce conține cationi de Ti ³⁺ , care trece într-o suspensie de culoare albă datorită oxidării Ti ³⁺ la 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% Fe ³⁺ în TiO ₂ final) și se agită timp de 4 h pentru omogenizare. Precipitatul care conține ionii de Ti ⁴⁺ și Fe ³⁺ se separă din suspensie, se spală cu apă distilată de mai multe ori pentru eliminarea completă a ionilor de clor (Cl ⁻) și se usucă în etuvă la 100°C.	23
Doparea precipitatului de Ti ⁴⁺ cu azot se face în condiții hidrotermale cu azotul provenit din uree. În acest scop, se prepară o suspensie din, de exemplu circa 1 g de coprecipitat (calculat ca solid) și 100 mL apă distilată, la care se mai adaugă ~ 0,1 g uree, în cazul dat ca exemplu. Suspensia se introduce în autoclavă și se face un tratament hidrotermal în următoarele condiții: la 100°C, timp de 30 min și la 195°C, 2 h. Precipitatul rezultat de Ti ⁴⁺ dopat cu Fe și N este spălat până la pH neutru, uscat la 100°C și calcinat la 400°C timp de 120 min în aer. Pulberea rezultată este constituită din particule de TiO ₂ dopat cu fier și azot.	25
Pentru prepararea compozitului TiO ₂ dopat cu fier și azot/oxid de grafenă redus, se prepară o dispersie în apă a pulberii de TiO ₂ dopat cu fier și azot (exemplu 2 g TiO ₂ -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 ₂ O, masa moleculară = 100000-200000). În exemplul dat, se adaugă 40 ml PDDA, sub agitare magnetică continuă, adică pentru 1 mg de oxid de grafenă se utilizează 1 cm ³ soluție PDDA. Pe lângă rolul de reducător pentru oxidul de grafenă, PDDA are rol și de liant	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 133146 B1

1 între granulele de $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N și oxidul de grafenă, în procesul de formare a compozitului
2 $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N/oxid de grafenă redus. Se consideră că PDDA acoperă granulele de $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N
3 și facilitează legătura cu oxidul de grafenă redus, având astfel și rol de funcționalizator
4 pentru pulberea de $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N. Excesul de PDDA se îndepărtează prin spălare repetată
5 până când lichidul separat nu mai conține PDDA; minimum 3 spălări. În finalul acestei etape
6 se ia o cantitate de 200 ml suspensie de $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N și PDDA în apă, la care se adaugă
7 40 mg de oxid de grafenă pentru 2 g $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N și se omogenizează prin ultrasonare timp
8 de 30 min. În vederea reducerii oxidului de grafenă și obținerea compozitului $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N/oxid
9 de grafenă redus, suspensia preparată anterior este supusă unui tratament hidrotermal într-o
10 autoclavă teflonată la interior, prevăzută cu agitator mecanic, la temperatură maximă de
11 $140 \pm 10^\circ\text{C}$, timp de 120 min. După tratamentul hidrotermal al suspensiei, se separă prin
12 decantare și spălare repetată până când lichidul de deasupra pulberii dispersate devine
13 limpede. În final, compozitul pulbere de $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N și oxid de grafenă redus este uscat la
14 temperatura de maximum 80°C , timp de 12 h. Se obține astfel compozitul pulbere de $\text{TiO}_2\text{-}$
15 Fe , N și oxid de grafenă redus care conține 2% oxid de grafenă redus și 98% TiO_2 dopat cu
16 1% Fe^{3+} și azot.

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

25 Fig. 1. Curbele de variație a absorbantei în funcție de timp (adică degradarea foto-
26 catalitică a albastrului de metil în timp) pentru fotocatalizatorii sintetizați conform invenției:
27 98%($\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N)/2% oxid de grafenă redus, $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N în comparație cu produsul comercial
28 TiO_2 (producție Degussa, denumit comercial P25) la iluminare în UV, la 368 nm (a) și în
29 vizibil ($\lambda > 400 \text{ nm}$) (b).

30 Așa cum am specificat, scopul acestui brevet este prepararea unui material compozit
31 $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N/oxid de grafenă redus care să prezinte proprietăți fotocatalitice bune atât în UV
32 cât și în vizibil. Din Fig. 1b se constată că cel mai bun randament fotocatalitic aparține probei
33 $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, N/oxid de grafenă redus (fig. 1a, b).

RO 133146 B1

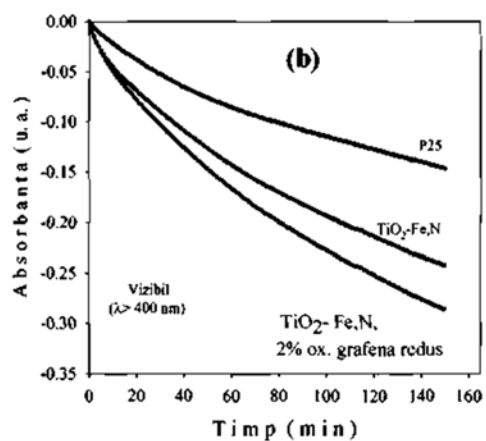
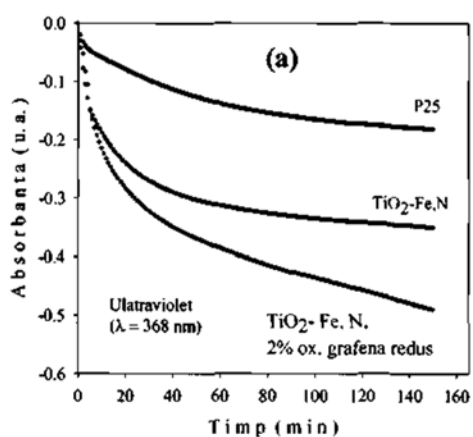
Revendicare

	1
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, caracterizat prin aceea că , cuprinde următoarele etape:	3
- obținerea precipitatului de oxihidroxizi de Ti^{4+} în urma oxidării Ti^{3+} cu oxigen din aer, prin barbotare în soluția apoasă a precipitatului ce conține cationi Ti^{3+} ;	5
- precipitarea ionilor de Fe^{3+} din clorura ferică ($FeCl_3$) care se adaugă la soluția de la etapa anterioară în raportul de masă $Ti^{4+}:Fe^{3+} = 99:1$;	7
- obținerea precipitatului de TiO_2 dopat cu Fe și N printr-un tratament hidrotermal cu soluție de hidroxid de amoniu 25%;	9
- obținerea pulberii de TiO_2 dopat cu Fe și N prin spălare și calcinare la $400^{\circ}C$, 2 h, în aer a precipitatului obținut anterior;	11
- prepararea dispersiei în apă a pulberii de TiO_2 dopat cu Fe și N la care se adaugă agentul reducător clorura de poli(dialildimetilamoniu) PDDA);	13
- adăugarea oxidului de grafenă, în cantitatea necesară, la dispersia astfel obținută;	15
- tratamentul hidrotermal la $150^{\circ}C$, 2 h al suspensiei obținute la punctul f);	17
- spălare cu apă distilată și alcool etilic a precipitatului compozit TiO_2 dopat cu 1% Fe și N/oxid de grafenă redus urmată de uscarea în etuvă la temperatura de $80^{\circ}C$, timp de 12 h.	19

(51) Int.Cl.

B01J 20/06 (2006.01);

B01J 20/02 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 369/2021