



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00667**

(22) Data de depozit: **18/09/2017**

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

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL PENTRU FIZICA
LASERILOR PLASMEI SI RADIAȚIEI,
STR.ATOMIȘTILOR 409, P.O. BOX:MG-36,
BUCHARESTI, B, RO

(72) Inventatori:
• POPOVICI ERNEST, ALEEA REȘIȚA D
NR.7, BL.A 5, SC.B, ET.3, AP.26,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• GAVRILA-FLORESCU CARMEN LAVINIA,
STR. MALCOCI, NR.2, BL. 36 B, AP.98
SECTOR 5, BUCURESTI, B, RO;
• DUTU ELENA, CALEA FERENTARI NR.15,
BL.95, SC.4, PARTER, AP.100, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor, depuse conform art. 35,
alin. (20), din HG nr. 547/2008.

(54) **INSTALAȚIE DE SINTEZĂ A COMPOZITELOR
FOTOCATALITICE CU HETEROJONCȚIUNI
PRIN PIROLIZĂ LASER**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o instalație de sinteză directă a compozitelor fotocatalitice cu heterojoncțiuni din grupa $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, prin piroliză laser, bazată pe nano- TiO_2 oxid de Fe, sinterizate din precursori activi în fază lichidă. Instalația conform inventiei este constituită dintr-un sistem (ICM) de control și monitorizare temporal și parametral, cu interfețe mecanice și informatic, un subsistem (SCMG) de control și monitorizare a gazelor, două sisteme (TTIP și P-Fe) presurizate, cu funcții multiple, pentru alimentare cu precursori lichizi, sistemul fiind alimentat cu Ar, precursor lichid și vid preliminar în vaporizatoare (EV1 și EV2) alimentate cu aer cald de niște generatoare (GAC1 și GAC2), împreună cu gazele de mixare și cu cele tehnologice, un injector (INJ) pentru injectarea gazelor în camera (CR) de reacție, unde se intersectează cu fasciculul laser generat de sistemul (SL) laser, fasciculul laser din camera (CR) de reacție este preluat de ansamblul (PM) de măsurare a puterii, comandat de asemenea de un sistem (ICM), sistemul (SL) laser având componente de generare a fasciculului laser cu lungimea de undă cuprinsă în intervalul 1...10 μm.

Revendicări inițiale: 1

Revendicări amendate: 1

Figuri: 5

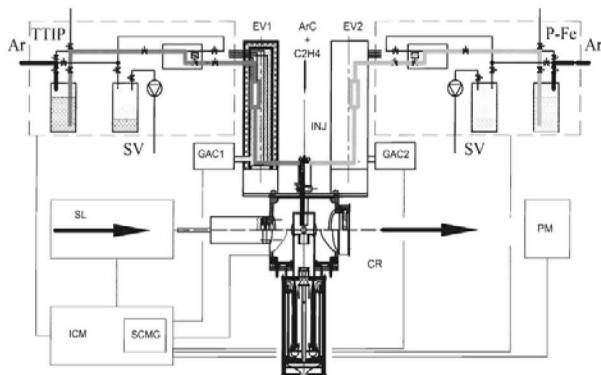


Fig. 2

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 inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



16

| |
|----------------------------------|
| CERERE DE BREVET PENTRU INVENTIE |
| Cerere de brevet de inventie |
| Nr. A.2017.00667 |
| Data depozit 18.09.2017 |

DESCRIEREA INVENTIEI

TITLUL INVENTIEI

INSTALATIE DE SINTEZA A COMPOZITELOR FOTOCATALITICE CU HTEROJONCTIUNI PRIN PIROLIZA LASER

DOMENIUL TEHNIC

Inventia face parte din domeniul tehnic al nanotehnologiilor, tehnologiei laser, a nanomaterialelor fotocatalitice, a chimiei. 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 (500) nm. Tehnologiile laser reprezinta un domeniu atotcuprinzator a metodelor de obtinere a fasciculului/radiatiei laser, a transportului si prelucrarii lui, a interactiunii radiatiei cu materia si a aplicatiilor radiatiei laser in toate domeniile activitatilor umane cum ar fi sociale, tehnice, medicale, comerciale, etc.

STADIUL TEHNICII

Printre metodele de obtinere a compositelor fotocatalitice cu heterojonctiuni mentionez cateva. Prin MOCVD-depunerea chimica a vaporilor de oxizi metalici s-a realizat obtinerea de pelicule promitatoare, straturile de Fe₂O₃-TiO₂ depuse pe ACF-fibra de carbon activ. Peliculele depuse de Fe₂O₃-TiO₂ sunt compuse in principal din TiO₂ (anatas), α-Fe₂O₃, Fe₂Ti₃O₉. Spectrele UV-vis reflectante difuze au aratat o trecere la lungimi de unda mai lungi si imbunatatirea absorbtiei in regiunea vizibila- >400 nm, a acoperirilor cu Fe₂O₃-TiO₂, in comparatie cu depunerea de TiO₂ pura, doi:10.1016/j.apsusc.2007.09.067. Cea mai simpla metoda de pregatire a unui composit semiconductor cu heterojonctiuni, vezi Tab.1, 2, este de a sintetiza componente individuale si de a le amesteca dupa aceea. Este insa foarte dificil de realizat un bun contact de suprafata intre cei doi semiconductori pentru un transfer optim de sarcini. Amestecarea si macinarea mecanica, marcata ca fiind o metoda de realizarea unui 'amestec fizic', este inefficient pentru separarea purtatorilor de sarcini. Prin urmare, s-au elaborat o serie de strategii si metode pentru a combina diferitele componente in mod eficient. O metoda cu oarecare succese este utilizarea US pentru a amesteca suspensiile de particule. Particulele sunt amestecate in solutii apoase. Insa particulele similare tind sa formeze



clustere. Prin reglare a sarcinilor de suprafata, ale diferitelor semiconductori cu incarcaturi opuse, amestecarea poate fi mai eficienta in cazul a mai multor tipuri de particule. Alta metoda este amestecarea prin macinarea cu bile. Metoda des folosita pentru pregatirea compozitelor semiconductoare. Ca si in cazul amestecarii cu US, doua materiale sunt preparate separat si amestecate intr-un creuzet de agat cu multe bile tot din agat, rezultand un contact interfacional ridicat. Un efect secundar este adesea reducerea dimensiunii particulelor in timpul macinarii cu bile, rezulta suprafete mari de contact, care este avantajos pentru aplicatii photocatalitice. Insa, daca macinarea cu bila duce la o intermixare mai eficienta in comparatie cu tratamentul cu amestecare cu US, rezultatul depinde de materialele folosite. Aceasta metoda insa impurifica materialele rezultante din mixaj. Alte metode nu se mai analizeaza intrucat s-au retinut mixajul dintre compozite in stare solida realizate pe cai absolut diferite uneori.

REFERINTE

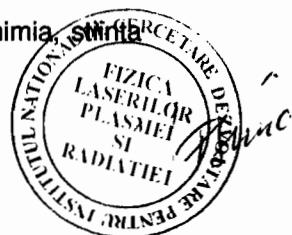
1. Sergio León-Ríos, Rodrigo Espinoza González, Sandra Fuentes, Emigdio Chávez Ángel, Alex Echeverría, Antonio E. Serrano, Cecilia S. Demergasso, and R. Antonio Zárate, One-Dimensional TiO₂-B Crystals Synthesised by Hydrothermal Process and Their Antibacterial Behaviour on Escherichia coli, 2016, <http://dx.doi.org/10.1155/2016/7213672>
2. JJum Suk Jang, Hyun Gyu Kim, Jae Sung Lee, Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting, doi:10.1016/j.cattod.2011.07.008
3. Metal oxides as photocatalysts, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2015.04.003>
4. Arghya Narayan Banerjee, The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO₂-based nanostructures, Nanotechnology, Science and Applications, NSA.S9040.pdf
5. Linlin Peng, Tengfeng Xie, Yongchun Lu, Haimei Fan and Dejun Wang, Synthesis, photoelectric properties and photocatalytic activity of the Fe₂O₃/TiO₂ heterogeneous photocatalysts, DOI: 10.1039/c002460k
6. O. Akhavan, R. Azimirad, Photocatalytic property of Fe₂O₃ nanograin chains coated by TiO₂ nanolayer in visible light irradiation, doi:10.1016/j.apcata.2009.09.001
7. Xingwang Zhang, Lecheng Lei, Preparation of photocatalytic Fe₂O₃–TiO₂ coatings in one step by metal organic chemical vapor deposition, doi:10.1016/j.apsusc.2007.09.067
8. Mohammad Reza Gholipour, Cao-Thang Dinh, François Béland and Trong-On Do, Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting, 2015, DOI: 10.1039/c4nr07224c9.



9. Harun Tu"ysu"z, Candace K. Chan, Solar Energy for Fuels, DOI 10.1007/978-3-319-23099-3
10. Functional Materials, Photocatalytic Titanium Dioxide, ST/STS Series, <https://www.iskweb.co.jp/eng/products/functional05.html>
11. Jia-Guo Yu, Huo-Gen Yu, Bei Cheng, Xiu-Jian Zhao, Jimmy C. Yu, and Wing-Kei Ho, The Effect of Calcination Temperature on the Surface Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 13871-13879
12. Aneta J. Mieszawska, Romaneh Jalilian, Gamini U. Sumanasekera, and Francis P. Zamborini, The Synthesis and Fabrication of One-Dimensional Nanoscale Heterojunctions, DOI: 10.1002/smll.200600727
13. Lixin Zhang, Changhui Ni, Hongfang Jiu, Hao Chen, Guisheng Q, Preparation of anatase/TiO₂(B) TiO₂ nanosheet for high performance of photocatalytic reduction of CO₂, DOI 10.1007/s10854-017-6350-7
14. Fan Dong, Ranjit T. Koodali, Haiqiang Wang, and Wing-kei Ho, Nanomaterials for Environmental Applications, 385823.pdf
15. Yunfan Zhang, Modification of photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for water treatment, ISBN 978-952-265-798-5
16. Jillian F. Banfield, David R. Veblen, Conversion of perovskite to anatase and TiO₂ (B): A TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the TiO₂ minerals, *American Mineralogist*, Volume 77, pages 545-557, 1992
17. Zheng Liu, Yuri G. Andreev, A. Robert Armstrong, Sergio Brutti, Yu Renc, n, Peter G. Bruce, Nanostructured TiO₂(B): the effect of size and shape on anode properties for Li-ion batteries, <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.05.001>
18. Bin Liu, Ankur Khare, and Eray S. Aydil, TiO₂-B/Anatase Core-Shell Heterojunction Nanowires for Photocatalysis, DOI: 10.1021/am201123u

PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENTIA O REZOLVA

Fotocataliza este un proces catalitic care apare la suprafața materialelor semiconductoare sub iradierea fotonilor. Realizarea tehnologiei de sinteza a compositelor fotocatalitice cu heterojonctiuni prin piroliza laser nu este mentionata in literatura. Exista doua dificultati majore in sistemul fotocatalitic cu TiO₂: fixarea particulelor de TiO₂/Fe si imbunatatirea activitatii catalitice in Vis. Au concurat cativa factori care au facut posibila elaborarea tehnologiei de realizare a sintezei compositelor fotocatalitice cu heterojonctiuni, cu utilizare finala in prepararea acoperirilor fotocatalitice, Fe₂O₃-TiO₂ intr-o singura etapa prin piroliza cu laser, posedarea unor cunostinte interdisciplinare complementare, cum ar fi fizica, chimia,



materialelor, in domenii cum ar fi laserii, tehnologia laser, caldura, transformari fizice de stare, optica, transformari energetice, interacțiunea fasciculului laser cu materia, etc.

EXPUNEREA INVENTIEI

Instalatia de sinteza a compositelor photocatalitice cu heterojonctiuni prin piroliza laser reprezinta o acumulare de cunostinte si valorificarea unor inventii depuse in forma de cerere de brevet de inventie sau de inventii acordate in domeniul sintezei de nanoparticule / nanostructuri -NP / NS prin piroliza cu laser. Mentionam RO126660, RO128367, RO129669, RO130505, RO131389, RO131386, RO131387, RO131436, RO131631, RO131729, RO131728, RO131969 a caror elemente se regasesc si definesc instalatia sau componentele definitorii a instalatiei de piroliza laser pentru sinteza compositelor photocatalitice cu heterojonctiuni pe baza de TiO₂. Diferite forme de structuri cristaline a oxidului de titan sunt prezentate in Fig. 1, DOI: 10.1039/C4CP02033B. Compositele photocatalitice cu heterojonctiuni realizabile cu aceasta instalatie sunt din grupa Fe₂O₃-TiO₂. Hematita - α-Fe₂O₃ este unul din materialele de absorbtie eficient, in special pentru fotoanodele din celulele fotoelectrochimice. Este folosit in combinatie cu semiconductori ca TiO₂ la realizarea de photocatalizatori compoziti. Este utilizat la scara nanometrica, nanostructurat.

Sinteza de α-Fe₂O₃ si de TiO₂, in domeniul sintezei de NP / NS cu piroliza cu laser cu precursori activ in faza lichida, se realizeaza cu urmatorii precursori:

- o Fe(C₅H₅)₂ ferrocen, diluat sau in faza solida vezi DPI referitoare la procesarea prin sinteza cu piroliza laser a precursorilor in stare fizica de faza lichizi si / sau solizi. Diluat in functie de solubilitatea masica, este mai putin eficient.

Proprietati principale:

- Formula: C₁₀H₁₀Fe / Fe(C₅H₅)₂
- Masa molara: 186.04 g/mol
- Aspect: Pulbere oranj deschis, stabil
- Temperatura de topire: 172.5 °C
- Temperatura de fierbere: 249 °C
- Solubilitate: Insolubil in apa, solubil in solventi organici.
- o Fe(CO)₅ - pentacarbonilul de fier, este o substanta in stare normala in faza lichida. Procesarea in sinteza de NP / NS poate fi prin de dispersare prin US, vaporizare prin barbotare, prin vaporizare termica sub si peste temperatura de fierbere. Modul de procesare este prezentat detaliat in DPI mentionate.

Proprietati principale:

- Masa molara: 195.9 g/mol
- Formula: Fe(CO)₅



- Densitate: 1.45 g/cm³
- Temperatura de fierbere: 103°C
- TTIP- titan tetra iso propoxid, C₁₂H₂₈O₄Ti, in diverse proportii de impuritati.

Proprietati principale:

- Formula chimica: C₁₂H₂₈O₄Ti
- Masa moleculară: 284,22 g/mol
- Aspect: Incolor până la lichid galben deschis
- Densitate: 0,96 g / cm³
- Punct de topire: de aproximativ 17 °C (aprox)
- Punct de fierbere: 232 °C
- Solubilitate in apa: Reacționează pentru a forma TiO₂
- Solubilitate: Solubilă în etanol, eter, benzen, cloroform

Schema principiala a instalatiei de sinteza a compositelor photocatalitice cu heterojonctiuni prin piroliza laser este prezentata in Fig. 2. Sunt prezentate cele doua sisteme de alimentare cu precursori licchizi notate TTIP si respectiv P-Fe. Sunt doua sisteme presurizate cu functii multiple care asigura prin sistemul de conexiuni alimentarea in timpul sintezei, purjarea sistemului in timpul sintezei si separat in timpul pregatirii, reumplerea rezervorului cu precursori in timpul procesarii si in timpul procedurilor de pregatire, lichidul purjat este recuperat prin separatorul de lichide. Avand in vedere toxicitatea si / sau pericolozitatea precursorilor este obligatoriu respectarea procedurilor de manevrare a sistemului. Prin sistemul de interfata ICM – interfata de control si monitorizare este asigurata controlul si monitorizarea in timp real a sistemului atat in timpul sintezei cat si ca sistem individual, in procesele de pregatire si revizie. Sistemul este alimentat cu Ar, precursor lichid, si vid preliminar. In caz de avarie ICM asigura izolarea, oprirea si securizarea sistemului. Precursorii sunt alimentati in vaporizatoarele EV1 si EV2 impreuna cu gazele de mixare si cu cele tehnologice cu incalzire. Vaporizatoarele au aer ca mediu de transfer de caldura si sunt alimentate cu generatoare de aer cald GAC1 si GAC2, de mare debit, comandate de ICM prin bucla activa, cu precizia de reglare a temperaturii de ± 5 °C. Prin injectorul INJ gazele sunt injectate in camera de reactie CR unde se intersecteaza cu fasciculul laser procesat in prealabil de sistemul laser SL. Injectorul cu patru canale active, vezi Fig. 3 notatia canalelor injectorului, este conectat dupa cum urmeaza canalul C0 – TTIP, C1 – P-Fe, C2 – Ar + C₂H₄, C3 – ArC. SL poate sa fie de diferite variante vezi mentiunea mai sus. Fascicul din camera de reactie este preluat de ansamblul de masurare a puterii PM, componenta comandata deasemenea a ICM, informatia furnizata este de mare important pentru controlul reactiei de sinteza. ICM controleaza si monitorizeaza si sistemul de alimentare cu gaze –SCMG.



PREZENTAREA AVANTAJELOR INVENTIEI IN RAPORT CU STADIUL TEHNICII

In raport cu stadiul tehnicii inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- i. este adaptabil pentru sinteza de NP/NS cu substante in stare de agregare atat gazoasa cat si lichida sau solida
- ii. un avantaje important rezida in puritatea produsului si flexibilitatea in controlul parametral
- iii. instalatia asigura conditiile ca interactiunea fascicul - material sa aiba loc in faza gazoasa, eliminand complet transformarile de faza fizice, a starii de agregare a precursorilor si influenta lor termica asupra procesului chimic
- iv. ofera un mijloc de sinteza prin piroliza cu laser de NP/NS compozite de TiO₂ @ Fe₂O₃ din precursor lichid TTIP si din ferrocen sau pentacarbonil cu proprietati imbunatatite in cantitati industriale / comerciale, convenabile economic,
- v. asigurara unui inalt grad de coerenta si/sau repetabilitatea sintezei / procesului si a produsului prin procesele posibile de realizat,
- vi. asigura un potential de scalare industriala pentru sinteza de cantitati comerciale,
- vii. puritatea NP/NS compozitelor 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.
- viii. instalatia asigura continuitatea procesului in flux continuu prin elaborare unui sistem de alimentare non - stop atat cu precursori lichizi cat si recuperarea continua a produsului sintezei
- ix. sunt aplicate masuri de eliminare a cauzelor de instabilitate de faza fizica a precursorilor prin eliminarea aparitiei fenomenului de condensare in sistemul de vaporizare, prin limite de debit si de temperaturi
- x. instalatia asigura un control a dimensionalitatii in limite foarte largi de ordinul nm si pana la peste 200 nm acoperand domeniile de aplicatii fotocatalitice, in domeniul de dimensionalitate de < 30 nm
- xi. controlul dimensionalitatii, este asigurata parametral
- xii. presiunea, timpul de rezidenta, temperatura precursorilor, racirea produselor dupa zona de reactie, caracteristicile geometrice, temporale, spatiale si energetice al fasciculului, etc. sunt parametri controlati in procesul de sinteza prin metode constructive
- xiii. prin calcinare, functie de temperatura, continutul de carbon se poate ajusta, pentru eliminarea impuritatilor de carbon se poate aplica o temperatura de max. 500 °C, continutul de carbon la un anumit nivel poate avea efecte benefice asupra efectului fotocatalitic



xiv. se elaboreaza o formula de optimizare intre debite, sectiunile injectorului si interacțiunea fasciculului laser cu materia functie de aplicatia tintita

PREZENTAREA FIGURIILOR DIN DESENE

Fig. 1 Sisteme de cristal de oxizi metalici – MO. Diferite forme de structuri cristaline a oxidului de titan sunt ilustrate prin doua faze cristaline a TiO₂. Faza anatas a TiO₂ este o faza stabila. Faza cristalina TiO₂-B este o faza metastabila.

Fig. 2 Schema principala a instalatiei de sinteza a compositelor photocatalitice cu heterojonctiuni prin piroliza laser. Reprezinta schematic instalatia cu principalele sisteme, care conform precizarilor unele prezinta subiect de drept de proprietate intelectuala.

Fig. 3 Reprezinta notarea si simbolizarea canalelor injectorului. Este necesara aceasta precizare pentru evitarea confuziilor privind injectarea precursorilor.

Tab. 1 Compozite de TiO₂ cu alti semiconductori si efectele photocatalitice in radiatie vizibila cu >420 nm.

Tab. 2 Forme de cristale si metode de sinteza.

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

Pe baza Fig. 2 Schema principala a instalatiei de sinteza a compositelor photocatalitice cu heterojonctiuni prin piroliza laser se poate realiza instalatia insa cu referire la valorificarea drepturilor de proprietate intelectuala mentionate mai sus. Au fost mentionate brevetele sau cererile de brevet de inventie inregistrate si aflate in diferite faza de examinare. Prezenta inventie este una care se bazeaza pe dezvoltarea si evolutia domeniului aflat in investigare de inventatori. Partea grafica a fost intocmita cu grija de a furniza detalii constructive si principiale. Realizarea instalatiei de sinteza a compositelor photocatalitice cu heterojonctiuni prin piroliza laser se bazeaza pe elaborarea sintezei de NP/NS din precursori lichizi - RO 126660 - Instalatie de sinteza de nanoparticule prin piroliza laser, RO128367 - Filtru electrostatic recuperator de pulberi nanostructurate, RO129669 - Generator de vapori din substanje solide pe cale termica pentru obtinerea de nanoparticule comosite prin piroliza laser, RO130505 - Instalatie de sinteza de nanostructuri prin piroliza laser din precursori



solizi, RO131389 - Sistem versatil complex de injectare a precursorilor in stare gazoasa/vapori, utilizat in piroliza laser, pentru obtinerea de nanoparticule, RO131386 - Transfer energetic prin particule solide in zona de sinteza in piroliza cu laser de nanoparticule, RO131387 - Sistem de injectie versatil de precursori lichizi in stare gazoasa si/sau de vapori in sinteza de nanoparticule cu piroliza cu laser, RO131436 - Metode de geometrii optice pentru sinteza de nanopulberi prin piroliza laser CO₂/micrometric, cu si fara precursor solid, RO131631 - Procedeu de obtinere a dioxidului de titan prin piroliza laser, pentru aplicatii in fotocataliza, RO131729 - Sinteza de nano SiC cu piroliza laser cu aprindere in volum, RO131728 - Sinteza de nano SiC cu piroliza laser cu aprindere liniara, RO131969 - Generator de vapori cu US pentru sinteza de NP/NS prin piroliza laser.

MODUL IN CARE SE POATE APLICA INDUSTRIAL

Avand in vedere stadiul tehnicii de obtinere de semiconductori cu heterojonctiuni, aplicatia industriala este tinta urmarita. Intrucat instalatia de sinteza a compositelor photocatalitice cu heterojonctiuni prin piroliza laser, ofera avantaje privind productia industriala si calitatea NP/NS produse are perspective de a fi aplicata industrial. Metoda corespunde conditiilor unei utilizari industriale: este in flux direct si se poate alimenta in conditiile de functionare a instalatiei, datorita sintezei in stare de faza gazoasa nu apar inconvenientele transformarilor de faza fizice simultan cu cele chimice. Cerintele care sunt satisfacute sunt urmatoarele:

- i. Are un potential de scalare foarte bun si de adaptabilitate la sintezele de NP/NS propuse.
- ii. Tintite sunt sintezele de comosite semiconductoare cu heterojonctiuni pe baza de TiO₂.
- 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 necesare aplicarii industriale, datorita prezentarii in detaliu a instalatiei de sinteza sunt cunostinte generale in domeniu poate fi reprobus de cineva care utilizeaza si drepturile de proprietate intelectuala prezentate mai sus..
- 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 nanoscale, toxice si periculoase.



vii. Se recomanda in cazul unei aplicatii sub o anumita scara integrarea intr-un sistem tehnologic care are capacitate radianta disponibila / neutilizata si care poate contribui la reducerea costurilor investitionale.

viii. Variantele posibile asigura alegerea unui sistem de gestionare a fasciculului cu investitii optime, imbinarea lungimilor de unda si flexibilitatea transportului.

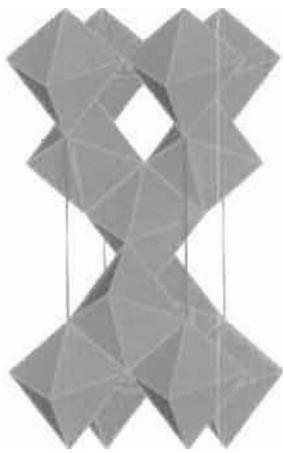
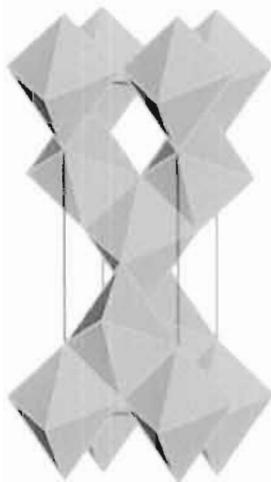
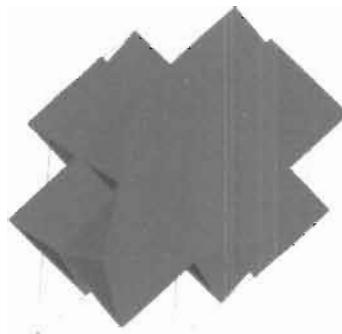


REVENDICARILE

Este revendicata instalatia de sinteza a compositelor fotocatalitice cu heterojonctiuni prin piroliza laser bazat pe nano-TiO₂ oxid de fier, compusa din sisteme 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 interfata de control si monitorizare proces, **caracterizata prin acea ca**, sunt procesati doi precursori in stare de agregare initiala lichida cu proprietati fizice differentiate TTIP ca sursa de TiO₂ si Fe(CO)₅ sau Fe(C₅O₅) ca sursa de oxid de fier, materialele procesate in zona de sinteza sunt in stare de agregare gazoasa dupa procesarea precursorului / precursorilor lichizi, in doua vaporizatoare, la temperaturi depasind temperaturile de fierbere, procesarea realizata elimina complet transformarile de faza fizice a precursorilor si influenta termica asupra procesului chimic in zona de reactie, puritatea NP/NS cu heterojonctiuni realizate din punct de vedere chimic este absoluta, instalatia asigura un control a dimensionalitatii in limite foarte largi, controlul dimensionalitatii este asigurata prin parametri cum ar fi presiunea, timpul de rezidenta, temperatura, racirea produselor, caracteristicile temporale, spatiale si energetice al fasciculului printr-o interfata de control si monitorizare cu caracteristici industriale.



DESENENELE EXPLICATIVE

 TiO_2 Anatase ZrO_2 Anatase $\text{TiO}_2\text{-B}$  $I4_1/amd$

$a = 3.8030 \text{ \AA}$

$c = 9.6523 \text{ \AA}$

$O_z = 0.2066$

 $I4_1/amd$

$a = 4.0365 \text{ \AA}$

$c = 10.9147 \text{ \AA}$

$O_z = 0.1996$

 $C2/m$

$a = 12.2586 \text{ \AA}$

$b = 3.7674 \text{ \AA}$

$c = 6.6029 \text{ \AA}$

$\gamma = 107.114^\circ$

Fig. 1 Sisteme de cristal MO



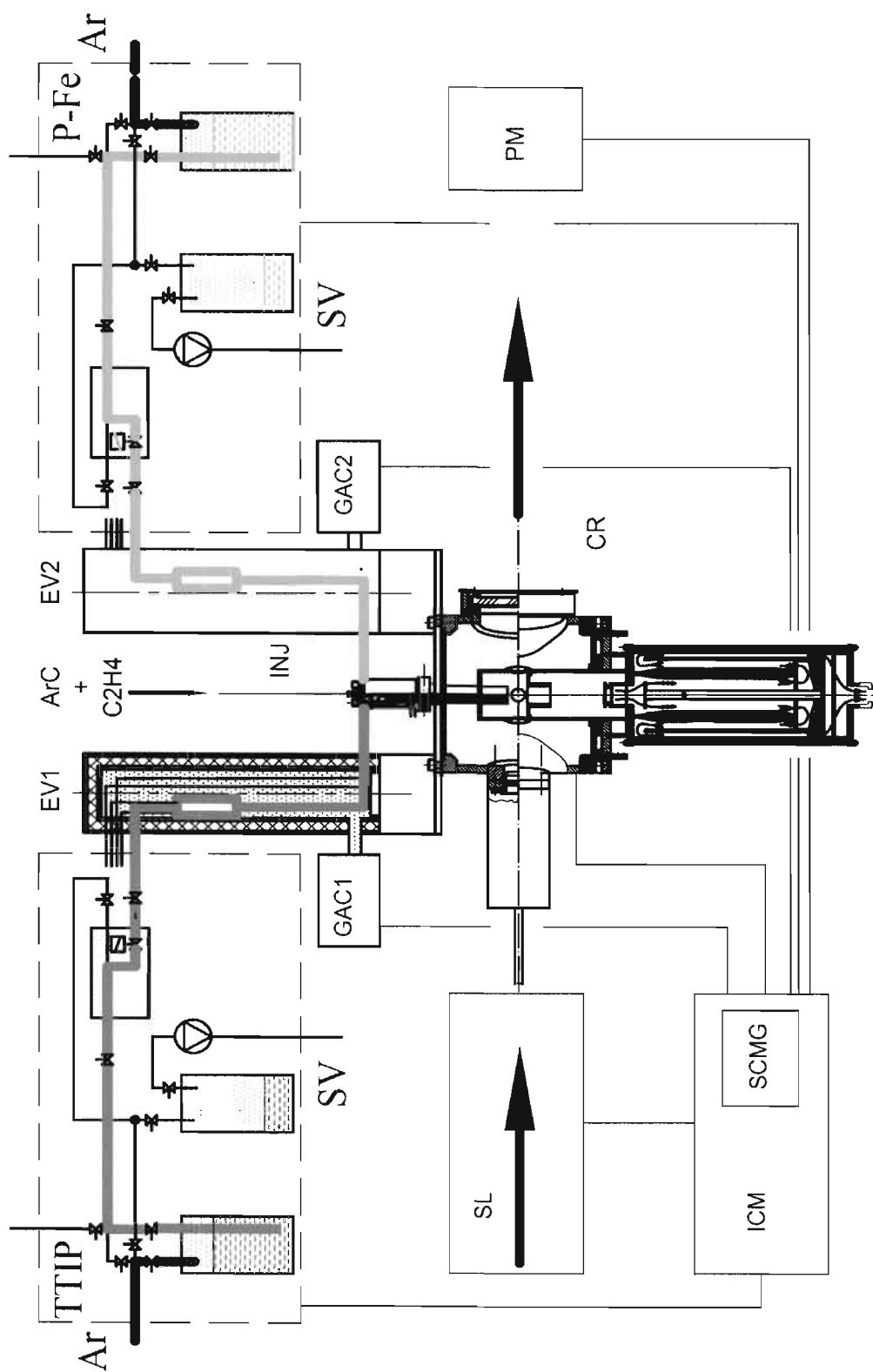


Fig. 2 Schema principala a instalației de sinteza a compozitelor fotocatalitice cu heterojonctiuni prin piroliza laser

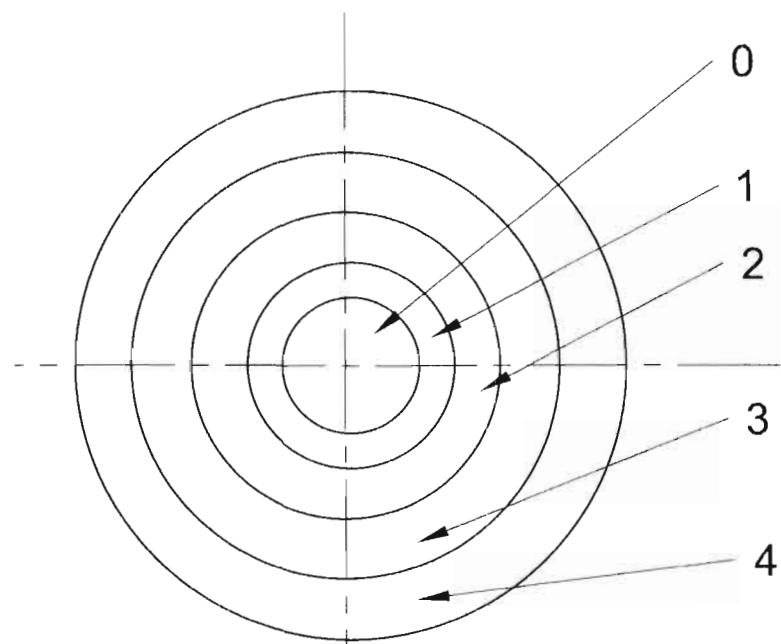


Fig. 3 Notatia canalelor injectorului

TABELE**Tabelul 1 Compozite de TiO₂ cu alti semiconductori**

| Semiconductor 1 | Semiconductor 2 | Fotocataliza in lumina vizibila (> 420 nm) |
|----------------------------|--------------------------------------|---|
| TiO₂ | Ag₃PO₄ | Degradarea AO ₇ , tratamentul pentru E. coli |
| | Bi₂O₃ | Degradarea MO |
| | Bi₂WO₆ | Degradarea MO |
| | BiOCl | Degradarea RhB |
| | Cu₂O | Generare de H ₂ , descompunerea apei |
| | CuO | Generare de H ₂ |
| | CuInS₂ | Degradarea 2-CP, photocurrenti imbunatatite |
| | In₂S₃ | Fotocurrenti imbunatatite, degradare a p-nitrofenol |
| | V₂O₅ | Fotocurrenti imbunatatite, degradarea RhB |
| | WO₃ | Degradarea a MB |
| | ZnFe₂O₄ | Degradarea a MB |
| | ZnO | — |
| | N-ZrO₂ | Degradarea formaldehydei |



Tabelul 2 Forme de cristale si metode de sinteza

| Forma | Cristal sistem | Sinteza |
|--|----------------|--|
| rutile | tetragonal | |
| anatase | tetragonal | |
| brookite | ortorombic | |
| TiO ₂ (B), bronze | monoclinic | hidroliza a K ₂ Ti ₄ O ₉ urmat de incalzire |
| •Marchand R.; Brohan L.; Tournoux M. (1980). "A new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K ₂ Ti ₈ O ₁₇ ". Materials Research Bulletin. 15 (8): 1129–1133. doi:10.1016/0025-5408(80)90076-8 http://dx.doi.org/10.1016/j.mre.2013.05.001 | | |
| TiO ₂ (H), hollandit- ca forma | tetragonal | Oxidation of the related potassium titanate bronze, K _{0.25} TiO ₂ |
| TiO ₂ (R), ramsdellit- ca forma | ortorombic | Oxidare a titanatului de litiu bronze Li _{0.5} TiO ₂ |
| TiO ₂ (II)-(α-PbO ₂ - ca forma) | ortorombic | |
| akaogiite (baddeleyit- ca forma, 7 cu Ti) | monoclinic | |
| TiO ₂ -OI | ortorombic | |
| forma cubica | cubic | P > 40 GPa, T > 1600 °C |
| TiO ₂ -OII, cotunnit (PbCl ₂)- ca forma | ortorombic | P > 40 GPa, T > 700 °C |



REVENDICARE

Este revendicata instalatia de sinteza directa a compositelor photocatalitice cu heterojonctiuni din grupa Fe₂O₃-TiO₂ prin piroliza laser, bazat pe nano - TiO₂ / oxid de fier sintetizate din precursori activi in faza lichida, **caracterizata prin acea ca** este compusa dintr-un sistem de control si monitorizare temporal si parametral printr-un sistem integrat (ICM) cu interfete mecanice si informatiche; precursorii activi si cele auxiliare de confinare, transport si procesare sunt controlate si monitorizate temporal si parametral cu subsistemul de control monitorizare gaze (SCMG); cale de comunicare a sistemului integrat (ICM) cu sistemele principale sunt bidirectionale de achizitie de informatii / date; are rolul de procesare a informatiilor si de comanda cu bucla de reactie; sistemele principale sunt compuse din cele de alimentare si de injectie a precursorilor procesati si a gazelor auxiliare, sistem de vidare, camera de reactie, sistem laser; sistemul de alimentare cu precursor lichid (TTIP) presurizat cu functiile de control debit, purjare debitmetru alimentare, linie de alimentare in regim continuu cu TTIP, linie de gaz auxiliar (Ar), conexiune la sistemul de vidare (SV) cu functia si de separator de faza lichida /gazoasa; sistemul de evaporare cu un vaporizator (EV1) cu mediu de transfer a caldurii prin mediu gazos cu un generator de aer cald (GAC1) cu stabilizare digitala, cu sau fara recircularea aerului cald, cu posibilitatea de control a precursorilor gazosi (Ar) si C₂H₄ pe ramura TTIP, sistemul de alimentare cu precursor lichid (P-Fe) presurizat cu functiile de control debit, purjare debitmetru alimentare, linie de alimentare in regim continuu cu Fe(CO)₅/Fe(C₅O₅)₂, linie de gaz auxiliar (Ar), conexiune la sistemul de vidare (SV) cu functia si de separator de faza lichida /gazoasa, sistemul de evaporare cu un vaporizator (EV2) cu mediu de transfer a caldurii prin mediu gazos cu un generator de aer cald (GAC2) cu stabilizare digitala, cu sau fara recircularea aerului cald, cu posibilitatea de control a precursorilor gazosi (Ar) si C₂H₄ pe ramura (P-Fe); cele doua sisteme (TTIP) si (P-Fe) asigura procesarea termica a precursorilor lichizi care sunt initial in faza lichida, cu proprietati fizice diferentiate exemplificat prin TTIP ca sursa de TiO₂ si Fe(CO)₅ sau Fe(C₅O₅)₂ ca sursa de oxid de fier si sunt trecute in faza gazoasa definita prin proprietatile fizice cunoscute; cele doua sisteme (TTIP) si (P-Fe) alimenteaza injectorul (INJ) cu min 3 canale functie de configuratie de injectare izolate termic; precursorii injectati sunt in stare gazoasa cu parametri care asigura previnirea aparitiei fenomenului de condensare; sistemul care asigura izolarea zonei active de sinteza si unde sunt injectati precursorii camera de reactie (CR) cu filtru electrostatic selectiv de recuperare integrat si interfata optica activa sau pasiva pentru transferul si procesarea fasciculului laser generat de un sistem laser (SL), asigura mediul si parametri pentru zona de sinteza a interactiunii dintre precursori si fasciculul laser, transferul de energie fascicul - precum si vizualizarea procesului de sinteza cu sau fara analiza imagistica cantitativa; sistemul laser (SL) are componente de generare a fasciculului cu lungime de unda in limitele de aproximativ 1-10 micrometri, transporta si proceseaza fasciculul cu interfata cu camera de reactie si sistem de masurare si recuperare a fasciculului (PM).