



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/10/2021** BOPI nr. **10/2021**

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL PENTRU FIZICA
LASERILOR PLASMEI ȘI RADIAȚIEI -
INFLPR, STR.ATOMIȘTILOR 409,
P.O.BOX:MG-36, MĂGURELE, IF, 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, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DUTU ELENA, CALEA FERENTARI NR.15,
BL.95, SC.4, PARTER, AP.100, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 126660 (B1); US 7981396 (B2);
US 7981396 (B2)**

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



RO 133164 B1

1 Inventția, 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 piroliza laser din domeniul tehnic al nano-
3 tehnologiilor, tehnologiei laser, a nanomaterialelor fotocatalitice, a chimiei. Nanotehnologiile
reprezintă obținerea, procesarea și aplicațiile nanoparticulelor/nanostructurilor obținute pe
5 cale artificială la scară moleculară cu ordine de dimensionalitate nanometrică, convențional
în limitele 1...100 (500) nm. Tehnologiile laser reprezintă un domeniu atotcuprinzător a
7 metodelor de obținere a fasciculului/radiației laser, a transportului și prelucrării lui, a
interacțiunii radiației cu materia și a aplicațiilor radiației laser în toate domeniile activităților
9 umane cum ar fi sociale, tehnice, medicale, comerciale etc.

Este cunoscută din brevet **RO 126660 (B1)** o instalație pentru sinteza nanostructurilor
11 care urmează să fie folosită în electronică și medicină și cuprinde un laser de mare putere,
un sistem de transport al fasciculului (2), o cameră de reacție etanșă (3), o cameră de ardere
13 internă (4), un sistem (13) pentru monitorizarea puterii fasciculului aliniat optic cu axa
fasciculului (14), un injector (5) pentru injectarea amestecului precursor gazos dintr-un sistem
15 (7) de alimentare cu gaz tehnologic, un sistem de control al masei (10), un evaporator de
etapă (8) pentru încălzirea gazului tehnologic și conversia precursorilor lichizi și gazoși într-o
17 fază lichidă, un sistem (9) pentru alimentarea și controlul masei precursorului lichid, unele
sisteme de termostatare (6) pentru monitorizarea temperaturii amestecului, un filtru (11)
19 pentru reținerea pulberii nanostructurate formate la interacțiunea dintre amestecul de gaze
și raza laser, o clapă (12) în care gazele reziduale sunt transportate într-o cameră (15).

Este cunoscută din brevetul **US 7981396 (B2)** o metodă de sinteză a nanostructurilor
21 de carbon preparându-se catalizatori metalici cu diametru mic și distribuție îngustă a
23 dimensiunilor particulelor care se injectează continuu sub formă de aerosoli într-un reactor,
catalizatorii metalici fiind susținuți pe suporturi care sunt în mod substanțial fără carbon, iar
25 reactorul este configurat pentru a controla debitul gazelor.

De asemenea este cunoscută din brevetul **US 7981396 (B2)** sinteza la scară largă
27 a nanostructurilor de carbon, catalizatorii metalici cu diametru mic și distribuție îngustă a
dimensiunilor particulelor sunt pregătiți și injectați continuu ca aerosoli într-un reactor,
29 catalizatorii metalici sunt susținuți pe suporturi care sunt substanțial lipsite de carbon, iar
reactorul este configurat pentru a controla fluxul gazelor astfel încât timpul de reacție și
31 contactul reactanților cu pereții reactorului să poată fi controlați.

Realizarea instalației de sinteză a compozitelor fotocatalitice cu heterojoncțiuni prin piroliza
33 laser se bazează pe elaborarea sintezei de MP/NS din precursori lichizi - Instalație de
sinteză de nanoparticule prin piroliza laser, - Filtru electrostatic recuperator de pulberi
35 nanostructurate, - Generator de vapori din substanțe solide pe cale termică pentru obținerea
de nanoparticule compozite prin piroliza laser, - Instalație de sinteză de nanostructuri prin
37 piroliza laser din precursori solizi, - Sistem versatil complex de injectare a precursorilor în
stare gazoasă/vapori, utilizat în piroliza laser, pentru obținerea de nanoparticule, - Transfer
39 energetic prin particule solide în zona de sinteză în piroliza cu laser de nanoparticule, -
Sistem de injecție versatil de precursori lichizi în stare gazoasă și/sau de vapori în sinteza
41 de nanoparticule cu piroliza cu laser,- Metode de geometrii optice pentru sinteza de
nanopulberi prin piroliza laser CO_2 /micrometric, cu și fără precursor solid, - Procedeu de
43 obținere a dioxidului de titan prin piroliza laser, pentru aplicații în fotocataliză, - Sinteza de
nano SiC cu piroliza laser cu aprindere în volum, - Sinteza de nano SiC cu piroliza laser cu
45 aprindere liniară, - Generator de vapori cu US pentru sinteza de MP/NS prin piroliza laser.

Printre metodele de obținere a compozitelor fotocatalitice cu heterojoncțiuni
47 menționez câteva. Prin MOCVD-depunerea chimică a vaporilor de oxizi metalici s-a realizat
obținerea de pelicule promițătoare, straturile de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ depuse pe ACF-fibra de carbon

RO 133164 B1

activ. Peliculele depuse de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sunt compuse în principal din TiO_2 (anatas), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. Spectrele UV-vis reflectante difuze au arătat o trecere la lungimi de undă mai lungi și îmbunătățirea absorbției în regiunea vizibilă 400 nm, a acoperirilor cu $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, în comparație cu depunerea de TiO_2 pură, doi:10.1016/j.apsusc.2007.09.067. Cea mai simplă metodă de pregătire a unui compozit semiconductor cu heterojoncțiuni, vezi tabelul 1, 2, este de a sintetiza componentele individuale și de a le amesteca după aceea. Este însă foarte dificil de realizat un bun contact de suprafață între cei doi semiconductori pentru un transfer optim de sarcini. Amestecarea și măcinarea mecanică, marcată ca fiind o metodă de realizarea unui 'amestec fizic', este inefficient pentru separarea purtătorilor de sarcini. Prin urmare, s-au elaborat o serie de strategii și metode pentru a combina diferitele componente în mod eficient. O metodă cu oarecare succese este utilizarea US pentru a amesteca suspensiile de particule. Particulele sunt amestecate în soluții apoase. Însă particulele similare tind să formeze cluster. Prin reglare a sarcinilor de suprafață, ale diferitelor semiconductori cu încărcături opuse, amestecarea poate fi mai eficientă în cazul a mai multor tipuri de particule. Altă metodă este amestecarea prin măcinarea cu bile. Metoda des folosită pentru pregătirea compozitelor semiconductoare. Ca și în cazul amestecării cu US, două materiale sunt preparate separat și amestecate într-un creuzet de agat cu multe bile tot din agat, rezultând un contact interfațional ridicat. Un efect secundar este adesea reducerea dimensiunii particulelor în timpul măcinării cu bile, rezultă suprafețe mari de contact, care este avantajos pentru aplicații fotocatalitice. Însă, dacă măcinarea cu bilă duce la o intermixare mai eficientă în comparație cu tratamentul cu amestecare cu US, rezultatul depinde de materialele folosite. Această metodă însă impurifică materialele rezultate din mixaj. Alte metode nu se mai analizează întrucât s-au reținut mixajul dintre compozite în stare solidă realizate pe căi absolut diferite uneori.

Fotocataliza este un proces catalitic care apare la suprafața materialelor semiconductoare sub iradierea fotonilor. Realizarea tehnologiei de sinteză a compozitelor fotocatalitice cu heterojoncțiuni prin piroliza laser nu este menționată în literatură. Există două dificultăți majore în sistemul fotocatalitic cu TiO_2 : fixarea particulelor de TiO_2/Fe și îmbunătățirea activității catalitice în Vis. Au concurat câțiva factori care au făcut posibilă elaborarea tehnologiei de realizare a sintezei compozitelor fotocatalitice cu heterojoncțiuni, cu utilizare finală în prepararea acoperirilor fotocatalitice, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ într-o singură etapă prin piroliza cu laser, posedarea unor cunoștințe interdisciplinare complementare, cum ar fi fizica, chimia, știința materialelor, în domenii cum ar fi laserit, tehnologia laser, căldură, transformări fizice de stare, optică, transformări energetice, interacțiunea fasciculului laser cu materia etc.

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția, așa cum reiese din prezentarea descrierii și a revendicării constă în obținerea de materiale compozite fotocatalitice cu heterojoncțiuni prin fixarea particulelor TiO_2/Fe și îmbunătățirea activității catalitice în Vis.

Instalația de sinteză a compozitelor fotocatalitice cu heterojoncțiuni prin piroliza laser conform invenției reprezintă o acumulare de cunoștințe și valorificarea unor invenții depuse în formă de cerere de brevet de invenție sau de invenții acordate în domeniul sintezei de nanoparticule/nanostructuri - NP/NS prin piroliza cu laser. Diferite forme de structuri cristaline a oxidului de titan sunt prezentate în fig. 1, DOI: 10.1039/C4CP02033B. Compozitele fotocatalitice cu heterojoncțiuni realizabile cu această instalație sunt din grupa $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Hematita - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ este unul din materialele de absorbție eficient, în special pentru fotoanodele din celulele fotoelectrochimice. Este folosit în combinație cu semiconductori ca

RO 133164 B1

1 TiO₂ la realizarea de fotocatalizatori compoziți. Este utilizat la scară nanometrică, nanostruc-
2 turat. Sinteza de α-Fe₂O₃ și de TiO₂, în domeniul sintezei de NP/NS cu piroliza cu laser cu
3 precursori activ în faza lichidă, se realizează cu următorii precursori:

4 Fe(C₅H₅)₂ ferrocen, diluat sau în faza solidă vezi DPI referitoare la procesarea prin
5 sinteză cu piroliza laser a precursorilor în stare fizică de fază lichizi și/sau solizi. Diluat în
6 funcție de solubilitatea masică, este mai puțin eficient.

7 Proprietăți principale:

8 - formula: C₁₀H₁₀Fe/Fe(C₅H₅)₂;

9 - masa molară: 186,04 g/mol;

10 - aspect: pulbere oranj deschis, stabil;

11 - temperatura de topire: 172,5°C;

12 - temperatura de fierbere: 249°C;

13 - solubilitate: insolubil în apă, solubil în solvenți organici.

14 Fe(CO)₅ - pentacarbonilul de fier, este o substanță în stare normală în fază lichidă.

15 Procesarea în sinteza de NP/NS poate fi prin de dispersare prin US, vaporizare prin
16 barbotare, prin vaporizare termică sub și peste temperatura de fierbere. Modul de procesare
17 este prezentat detaliat în DPI menționate.

18 Proprietăți principale:

19 - masa molară: 195,9 g/mol;

20 - formula: Fe(CO)₅;

21 - densitate: 1,45 g/cm³;

22 - temperatura de fierbere: 103°C;

23 - TTIP- titan tetraisopropoxid, C₁₂H₂₈O₄Ti, în diverse proporții de impurități. Proprietăți
24 principale:

25 - formula chimică: C₁₂H₂₈O₄Ti;

26 - masa moleculară: 284,22 g/mol;

27 - aspect: incolor până la lichid galben deschis;

28 - densitate: 0,96 g/cm³;

29 - punct de topire: de aproximativ 17°C (aprox);

30 - punct de fierbere: 232°C;

31 - solubilitate în apă: reacționează pentru a forma TiO₂;

32 - solubilitate: solubilă în etanol, eter, benzen, cloroform.

33 Schema principială a instalației de sinteză a compozitelor fotocatalitice cu heterojonc-
34 țiuni prin piroliza laser este prezentată în fig. 2. Sunt prezentate cele două sisteme de
35 alimentare cu precursori lichizi notate TTIP și respectiv P-Fe. Sunt două sisteme presurizate
36 cu funcții multiple care asigură prin sistemul de conexiuni alimentarea în timpul sintezei,
37 purjarea sistemului în timpul sintezei și separat în timpul pregătirii, reumplerea rezervorului
38 cu precursori în timpul procesării și în timpul procedurilor de pregătire, lichidul purjat este
39 recuperat prin separatorul de lichide. Având în vedere toxicitatea și/sau pericolozitatea
40 precursorilor este obligatoriu respectarea procedurilor de manevrare a sistemului. Prin
41 sistemul de interfața ICM - interfața de control și monitorizare este asigurată controlul și
42 monitorizarea în timp real a sistemului atât în timpul sintezei cât și ca sistem individual, în
43 procesele de pregătire și revizie. Sistemul este alimentat cu Ar, precursor lichid, și vid preli-
44 minar. În caz de avarie ICM asigură izolarea, oprirea și securizarea sistemului. Precursorii
45 sunt alimentați în vaporizatoarele EV1 și EV2 împreună cu gazele de mixare și cu cele
46 tehnologice cu încălzire. Vaporizatoarele au aer ca mediu de transfer de căldură și sunt
47 alimentate cu generatoare de aer cald GAC1 și GAC2, de mare debit, comandate de ICM
prin bucla activă, cu precizia de reglare a temperaturii de ± 5°C. Prin injectorul INJ gazele

RO 133164 B1

sunt injectate în camera de reacție CR unde se intersectează cu fasciculul laser procesat în prealabil de sistemul laser SL. Injectorul cu patru canale active, vezi fig. 3 notația canalelor injectorului, este conectat după cum urmează canalul C0 - TTIP, C1 - P-Fe, C2 - Ar + C ₂ H ₄ , C3- ArC. SL poate să fie de diferite variante vezi mențiunea mai sus. Fasciculul din camera de reacție este preluat de ansamblul de măsurare a puterii PM, componenta comandată de asemenea a ICM, informația furnizată este de mare importanță pentru controlul reacției de sinteză. ICM controlează și monitorizează și sistemul de alimentare cu gaze-SCMG.	1 3 5 7
Instalația conform invenției prezintă următoarele avantaje:	
- este adaptabil pentru sinteza de NP/NS cu substanțe în stare de agregare atât gazoasă cât și lichidă sau solidă;	9
- un avantaj important rezidă în puritatea produsului și flexibilitatea în controlul parametral;	11
- instalația asigură condițiile ca interacțiunea fascicul - material să aibă loc în fază gazoasă, eliminând complet transformările de fază fizice, a stării de agregare a precursorilor și influența lor termică asupra procesului chimic;	13
- oferă un mijloc de sinteză prin piroliza cu laser de NP/NS compozite de TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ din precursor lichid TTIP și din ferrocen sau pentacarbonil cu proprietăți îmbunătățite în cantități industriale/comerciale, convenabile economic;	15 17
- asigurarea unui înalt grad de coerență și/sau repetabilitatea sintezei/procesului și a produsului prin procesele posibile de realizat;	19
- asigură un potențial de scalare industrială pentru sinteza de cantități comerciale;	21
- puritatea NP/NS compozitelor de TiO ₂ fotocatalitice și nu numai, este ridicată întrucât prin această metodă de sinteză sunt alimentate numai substanțe directe componente a TTIP-C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti, unde singurul element în fază solidă care nu intră în compoziția produsului finit este C;	23 25
instalația asigură continuitatea procesului în flux continuu prin elaborare unui sistem de alimentare non-stop atât cu precursori lichizi cât și recuperarea continuă a produsului sintezei;	27
- sunt aplicate măsuri de eliminare a cauzelor de instabilitate de fază fizică a precursorilor prin eliminarea apariției fenomenului de condensare în sistemul de vaporizare, prin limite de debit și de temperaturi;	29 31
- instalația asigură un control a dimensionalității în limite foarte largi de ordinul nm și până la peste 200 nm acoperind domeniile de aplicații fotocatalitice, în domeniul de dimensionalitate de < 30 nm;	33
- controlul dimensionalității, este asigurat parametral;	35
xii. presiunea, timpul de rezidență, temperatura precursorilor, răcirea produselor după zona de reacție, caracteristicile geometrice, temporale, spațiale și energetice al fasciculului etc., sunt parametri controlați în procesul de sinteză prin metode constructive;	37
- prin calcinare, funcție de temperatură, conținutul de carbon se poate ajusta, pentru eliminarea impurităților de carbon se poate aplica o temperatură de maximum 500°C, conținutul de carbon la un anumit nivel poate avea efecte benefice asupra efectului fotocatalitic;	39 41
- se elaborează o formulă de optimizare între debite, secțiunile injectorului și interacțiunea fasciculului laser cu materia funcție de aplicația țintită.	43
Fig. 1, sisteme de cristal de oxizi metalici - MO. Diferite forme de structuri cristaline a oxidului de titan sunt ilustrate prin două faze cristaline a TiO ₂ . Faza anatas a TiO ₂ este o fază stabilă. Faza cristalină TiO ₂ -B este o fază metastabilă.	45 47

RO 133164 B1

1 Fig. 2, schema principală a instalației de sinteză a compozitelor fotocatalitice cu
heterojoncțiuni prin piroliza laser. Reprezintă schematic instalația cu principalele sisteme,
3 care conform precizărilor unele prezintă subiect de drept de proprietate intelectuală.

Fig. 3, reprezintă notarea și simbolizarea canalelor injectorului. Este necesară
5 această precizare pentru evitarea confuziilor privind injectarea precursorilor.

Tabelul 1, compozite de TiO_2 cu alți semiconductori și efectele fotocatalitice în
7 radiație vizibilă cu $> 420 \text{ nm}$.

Tabelul 2, forme de cristale și metode de sinteză.

9 Pe baza fig. 2, schema principală a instalației de sinteză a compozitelor fotocatalitice
cu heterojoncțiuni prin piroliza laser se poate realiza instalația însă cu referire la valorificarea
11 drepturilor de proprietate intelectuală menționate mai sus. Prezenta invenție este una care
se bazează pe dezvoltarea și evoluția domeniului aflat în investigație de inventatori.

13 Întrucât instalația de sinteză a compozitelor fotocatalitice cu heterojoncțiuni prin
piroliza laser, oferă avantaje privind producția industrială și calitatea NP/NS produse are
15 perspective de a fi aplicată industrial. Metoda corespunde condițiilor unei utilizări industriale:
este în flux direct și se poate alimenta în condițiile de funcționare a instalației, datorită
17 sintezei în stare de fază gazoasă nu apar inconvenientele transformărilor de fază fizice simultan
cu cele chimice. Cerințele care sunt satisfăcute sunt următoarele:

19 - are un potențial de scalare foarte bun și de adaptabilitate la sintezele de NP/NS
propuse;

21 - țintite sunt sintezele de compozite semiconductoare cu heterojoncțiuni pe bază de
 TiO_2 ;

23 - aplicația industrială este avantajoasă datorită polivalenței în exploatare și a realizării
prin tehnologii clasice, dar cu componente de tehnologii de vârf;

25 - aplicarea industrială se face urmărind capitolul prezentarea în detaliu a unui mod
de realizare cu referire la desene;

27 - cunoștințele necesare aplicării industriale, datorită prezentării în detaliu a instalației
de sinteză sunt cunoștințe generale în domeniu poate fi reprodus de cineva care utilizează
29 și drepturile de proprietate intelectuală prezentate mai sus;

- modul în care se aplică industrial trebuie să țină cont de reglementările naționale
și în lipsa acestora de reglementările internaționale privind producerea și manipularea
31 materialelor nanoscalate, toxice și periculoase;

33 - se recomandă în cazul unei aplicații sub o anumită scară integrarea într-un sistem
tehnologic care are capacitate radiantă disponibilă/neutilizată și care poate contribui la
35 reducerea costurilor investitoriale;

- variantele posibile asigură alegerea unui sistem de gestionare a fasciculului cu
37 investiții optime, îmbinarea lungimilor de undă și flexibilitatea transportului.

RO 133164 B1

Revendicare

	1
Instalație de sinteză compusă din sistem de alimentare, procesare termică, sistem de injectare, zonă de sinteză, zonă de colectare și interfață de protecție și monitorizare proces, caracterizată prin aceea că , este constituită dintr-un sistem (ICM) de control și monitorizare temporal și parametral cu interfețe mecanice și informatice, 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 precursori lichizi, sistemul fiind alimentat cu Ar, precursor lichid și vid preliminar în vaporizatoarele (EV1 și EV2) care sunt alimentate cu generatoare de aer cald (GAC1) și (GAC2), împreună cu gazele de mixare și cu cele tehnologice, un injector (INJ) gazele sunt injectate în camera de reacție (CR) unde se intersectează cu fasciculul laser procesat în prealabil de sistemul laser (SL), fasciculul laser din camera de reacție fiind preluat de ansamblul de măsurare a puterii (PM), comandat de asemenea de sistemul (ICM), sistemul laser având componente de generare a fascicolului laser cu lungimea de undă cuprinsă între 1...10 μm.	3 5 7 9 11 13 15

(51) Int.Cl.

B82B 3/00 (2006.01),

B01J 19/12 (2006.01),

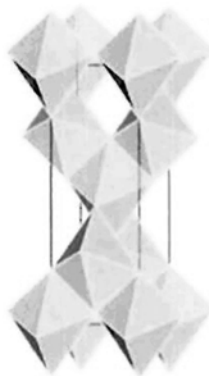
B01J 19/08 (2006.01)

TiO₂ Anatase



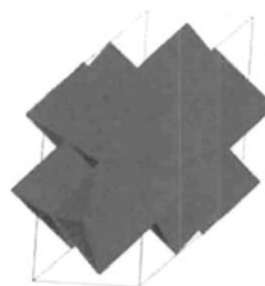
I4₁/amd
 $a = 3.8030 \text{ \AA}$
 $c = 9.6523 \text{ \AA}$
 $O_z = 0.2066$

ZrO₂ Anatase



I4₁/amd
 $a = 4.0365 \text{ \AA}$
 $c = 10.9147 \text{ \AA}$
 $O_z = 0.1996$

TiO₂-B



C2/m
 $a = 12.2586 \text{ \AA}$
 $b = 3.7674 \text{ \AA}$
 $c = 6.6029 \text{ \AA}$
 $\gamma = 107.114^\circ$

Fig. 1

(51) Int.Cl.

B82B 3/00 (2006.01);

B01J 19/12 (2006.01);

B01J 19/08 (2006.01)

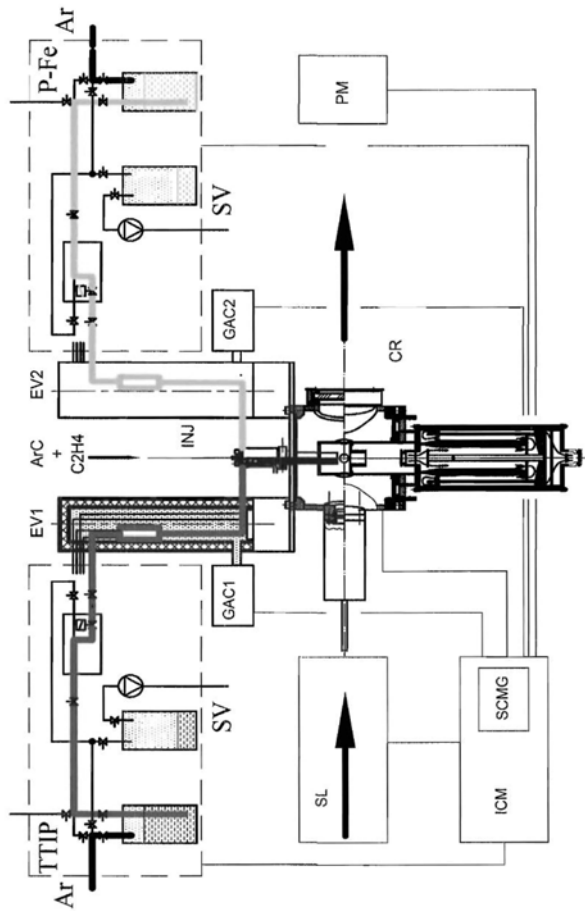


Fig. 2

(51) Int.Cl.

B82B 3/00 (2006.01);

B01J 19/12 (2006.01);

B01J 19/08 (2006.01)

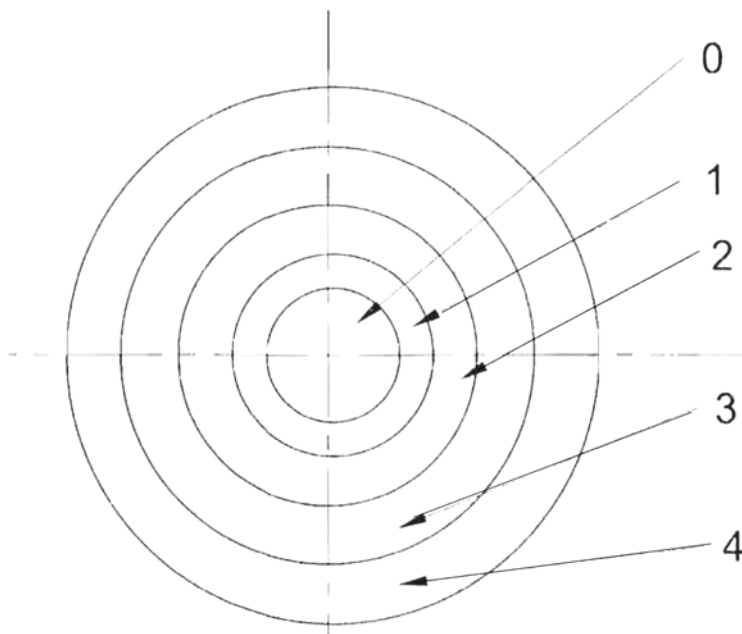


Fig. 3

(51) Int.Cl.

B82B 3/00 (2006.01);

B01J 19/12 (2006.01);

B01J 19/08 (2006.01)

Tabelul 1 Compozite de TiO₂ cu alti semiconductori

Semiconductor 1	Semiconductor 2	Fotocataliza in lumina vizibila (> 420 nm)
TiO ₂	Ag ₃ PO ₄	Degradarea AO7, tratamentul pentru E. coli
	Bi ₂ O ₃	Degradarea MO
	Bi ₂ WO ₆	Degradarea MO
	BiOCl	Degradarea RhB
	Cu ₂ O	Generare de H ₂ , descompunerea apei
	CuO	Generare de H ₂
	CuInS ₂	Degradarea 2-CP, fotocurenti imbunatatite
	In ₂ S ₃	Fotocurenti imbunatatite, degradare a p-nitrofenol
	V ₂ O ₅	Fotocurenti imbunatatite, degradarea RhB
	WO ₃	Degradarea a MB
	ZnFe ₂ O ₄	Degradarea a MB
	ZnO	–
	N-ZrO ₂	Degradarea formalhidei

(51) Int.Cl.

B82B 3/00 (2006.01);**B01J 19/12** (2006.01);**B01J 19/08** (2006.01)

Tabelul 2 Forme de cristale si metode de sinteza

Forma	Cristal sistem	Sinteza
rutile	tetragonal	
anatase	tetragonal	
brookite	ortorombic	
TiO ₂ (B), bronzes	monoclinic	hidroliza a K ₂ Ti ₄ O ₉ urmat de incalzire <ul style="list-style-type: none"> •Marchand R.; Brohan L.; Tournoux M. (1980). "A new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇". Materials Research Bulletin. 15 (8): 1129–1133. doi:10.1016/0025-5408(80)90076-8 http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.05.001
TiO ₂ (H), hollandit- ca forma	tetragonal	Oxidation of the related potassium titanate bronzes, K _{0.25} TiO ₂
TiO ₂ (R), ramsdellit- ca forma	ortorombic	Oxidare a titanatului de litiu bronzes Li _{0.5} TiO ₂
TiO ₂ (II)-(α-PbO ₂ - ca forma)	ortorombic	
akaogite (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



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 463/2021