

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00670

(22) Data de depozit: 23/10/2019

(41) Data publicării cererii:  
29/04/2021 BOPI nr. 4/2021

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,  
ȘOS.PANDURI NR.90, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• STAMATIN IOAN, STR.LACUL PLOPULUI  
NR.2, BL.P65, SC.1, ET.4, AP.13,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;

• WIDAD HANO ALBANDA ABBAS,  
STR.ELENA, NR.4, BL.8D7B, AP.2,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;  
• AL TIMIMI MUHAMMAD HAMEED  
ABDULALLAH, STRADA ELENA, NR.4,  
BL.8D7B, AP.2, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• NICHITA CORNELIA, STR.ȘTIRBEI VODĂ,  
NR.107, BL.C24, SC.1, ET.8, AP.29,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(54) NANOSTRUCTURI FOTOCATALITICE PE BAZĂ DE DIOXID  
DE TITAN CU APLICAȚII ÎN DECONTAMINAREA MEDIULUI  
ȘI PROCEDEE DE OBTINERE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la nanostructuri pe bază de dioxid de titan cu proprietăți fotocatalitice, structură bifazică de rutil anatas, respectiv anatas brukit, utilizate în aplicațiile pentru decontaminarea mediului cu o cinetică de descompunere a contaminanților superioară sistemelor existente, și la procedee de obținere a acestora. Nanostructurile fotocatalitice conform invenției prezintă un raport de combinare predefinit după cum urmează:

a) rutil: anatas 75/25 m/m având dimensiuni nanometrice cuprinse între 10...50 nm și proprietăți de fotodegradare superioare cu valori de 30% mai mari comparativ cu produsul standard, și

b) anatas: brukit 90:10 m/m având dimensiuni nanometrice cuprinse între 10...30 nm și proprietăți de fotodegradare cu valori de 60% mai mari comparativ cu produsul standard. Procedeele conform invenției utilizează:

a) metoda cu descărcare în arc electric în mediu apos realizată între un electrod de Ti cu diametrul de 2...5 mm de puritate 99,99% și un electrod de C vitros, situați la o distanță de 1...4 mm unul de altul, la densități de curent cuprinse între 10...40 A/cm<sup>2</sup> și

b) metoda de alcooliză cu formarea unui sol micelar de Ti urmată de hidroliză, solul micelar fiind realizat prin precipitarea amestecului izopropoxid de Ti și alcool izopropilic în raport volumic cuprins între

30:70...80:20 v/v, urmat de adăugarea de apă distilată în picătură simultan cu procesul de ultramixare timp de 20...40 min. la o viteză cuprinsă între 3000...6000 rot/min, filtrarea și uscarea în etuvă în atmosferă vidată a precipitatului la temperatura de 80...120°C, după care are loc tratamentul termic în cuptor tubular, în atmosferă de oxigen, la o temperatură cuprinsă între 350...450°C.

Revendicări: 4  
Figuri: 3

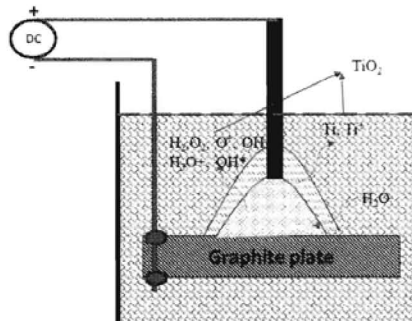
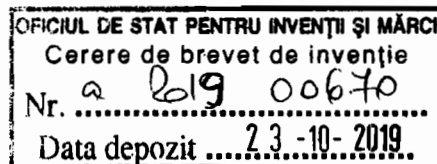


Fig. 1

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





## NANOSTRUCTURI FOTOCATALITICE PE BAZA DE DIOXID DE TITAN CU APLICAȚII ÎN DECONTAMINAREA MEDIULUI ȘI PROCEDEE DE OBTINERE A ACESTORA

Invenția se referă la obținerea unui nou tip de materiale pe bază de dioxid de titan nanostructurat și la procedee de obținere a acestora. Produsele prezintă, proprietăți fotocatalitice, structură bifazică de rutil anatas, respectiv anatas brukit cu o cinetică de descompunere a contaminanților superioară sistemelor existente în prezent, din clasa nanoparticulelor de dioxid de titan.

Literatura de specialitate menționează importanța dioxidului de titan nanostructurat datorită proprietăților fizico-chimice cum ar fi: banda interzisă de formare a perechilor electron gol, densitatea purtătorilor de sarcină a nivelelor donoare de electroni, timpul redus de recombinare a acestora.

Sunt cunoscute procedee de obținere a dioxidului de titan prin sinteză, atât în fază lichidă: metoda hidrotermală/solvotermală, metoda sonochimică, sinteza electrochimică, metoda sol-gel, cât și din fază de vapori: pulverizarea, depunerea atomică a straturilor, depunerea pulsată cu laser, depunerea chimică și fizică din fază de vapori, spray piroliza [1]. Dioxidul de titan se prezintă sub formă de trei tipuri de faze pure, cunoscute în ordinea stabilității lor termodinamice: brukit (ortorombic, grup spațial Pbc<sub>a</sub>), anatas (tetragonal grup spațial I4<sub>1</sub>/amd) și rutil (tetragonal, grup spațial P4<sub>2</sub>/mm), conform clasificării cristalografice [2, 3]. Monofazele au energia benzii interzise astfel: brukitul mai mare de 3.3eV [4], anatasul aproximativ 3.2eV și rutilul aproximativ 3eV [2].

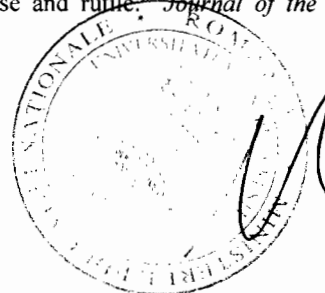
Activitatea fotocatalitică a dioxidul de titan, este determinată de tipul de fază (structură cristalografică) și energia benzii interzise, respectiv de capacitatea de adsorbție a moleculelor de apă, care sub acțiunea radiației ultra violet fotogenerază perechi electron gol care participa la oxidarea apei generând specii reactive de oxigen (ROS) necesare descompunerii contaminanților.

Rutilul este în general hidrofob în comparație cu brukitul și anatasul care sunt hidrofilii [5]. Acest fapt conduce la necesitatea sintezei controlate de sisteme bifazice, de tip anatas rutil, brukit anatas sau brukit rutil, care să asigure adsorbția eficientă a moleculelor de apă și generarea de specii reactive de oxigen (ROS).

Se cunoaște faptul ca materialul de referința pentru TiO<sub>2</sub> (dioxidul de titan) este TiO<sub>2</sub> P25 [6] care este o combinație de anatas și rutil în rapoarte cuprinse între 70:30 (m/m) și 80:20(m/m), fiind o poziție de microcristalite anatas rutil.

### Bibliografie

1. Wang, Yan, et al. "Review of the progress in preparing nano TiO<sub>2</sub>: An important environmental engineering material." *Journal of environmental sciences* 26, 11 (2014): 2139-2177.
2. Cromer, Don T., and K. Herrington. "The structures of anatase and rutile." *Journal of the American Chemical Society*, 77, 18 (1955): 4708-4709



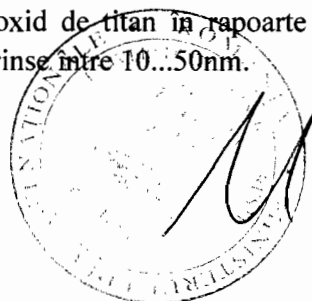
3. Marchand, René, Luc Brohan, and Michel Tournoux. "TiO<sub>2</sub> (B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>." *Materials Research Bulletin* 15, 8 (1980): 1129-1133
4. Baur, Werner H. "Atomabstände und bindungswinkel im brookit, TiO<sub>2</sub>." *Acta Crystallographica*, 14, 3 (1961): 214-216
5. Bickley, R. I., and F. S. Stone. Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces: I. Photoadsorption of oxygen, *Journal of Catalysis*, 31, 3 (1973): 389-397
6. Ohtani, Bunsho, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, and R. Abe. "What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216, 2-3 (2010): 179-182.

Produsele cunoscute și procedeele de obținere a acestora prezintă o serie de dezavantaje cum ar fi, pentru produse: banda interzisă este cuprinsă între 3eV și 3.2eV ceea ce determina o limitare în fotogenerarea de perechi electron gol și implicit o concentrație mica de ROS, pondere mare de rutil fapt care scade semnificativ capacitate de adsorbție a moleculelor de apa, iar în privința procedeele de obținere putem menționa: imposibilitatea de a produce sisteme bifazice predefinite, toxicitatea ridicată a reactanților (tetracloruri sau triclururi de titan), control limitat al cineticii de reacție, lipsa controlului dimensional (în mod particular pentru metoda sol gel și precipitare). Un alt dezavantaj în cazul precedeele, îl reprezintă durata mare de sinteză, temperatura ridicată de calcinare (800-1100<sup>0</sup> C), ceea ce conduce la agregarea particulelor și scăderea performanțelor catalitice.

**Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se obțin nanostructuri foto catalitice pe bază de dioxid de titan care prezintă bandă interzisă cuprinsă între 2.97eV și 3 eV cu pondere de rutil și anatas de 75: 25(m/m) și anatas brukit 90:10(m/m), prin procedee special concepute, de sinteză în arc electric cu descarcare în mediu apos cu utilizare de electrozi de titan(anod) și carbon vitros(catod) și sinteza prin precipitare a unei compoziții originale, care constă din combinația alcooxid-alcool (etanol, izopropanol, butanol) și apă distilată, metode care elimină inconvenientele menționate.**

**Procedeele conform invenției înlătură dezavantajele produselor prin aceea că este îmbunătățită capacitatea fotocatalitica datorită reducerii largimii benzii interzise, este îmbunătățit gradului de adsorbție a moleculelor de apă și cinetica de fotodegradare și prezintă dimensiuni nanostructurate predefinite cuprinse între 10...50nm, proprietăți demonstrate pe sistemul de referinta al cineticii de degradare al solutiei albastru de metilen-apă distilată și prin investigații de spectroscopie RAMAN, UV-VIS și spectroscopie de impedanța (metoda Mott Schottky și metoda Tauc) de determinare a lărgimii benzii interzise precum și prin microscopie electronică de baleaj(SEM) și difracție de raze X, pentru demonstrarea proprietăților dimensionale și structurale.**

**Procedeele conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că folosește metoda de descarcare în arc electric în mediu apos pe un sistem de electrozi de titan carbon, la o tensiune de 8...10V și o densitate de curent de 20...50A/cm<sup>2</sup> care asigură evaporarea atomilor de titan și descompunerea apei, rezultând dioxid de titan în rapoarte de combinare rutil:anatas 75:25(m/m) cu dimensiuni nanometrice cuprinse între 10...50nm.**



**Procedeele conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că folosește metoda de sinteză prin precipitare a unei compoziții originale care constă într-un sistem ternar de alcoxizi, alcool izopropilic și apă distilată, realizată la o temperatură de 25...30°C și prin ultra-mixare cu un echipament de tip Ultra-Turrax Digital High-Speed, timp de 20...40 minute la viteza de 3000...6000 rpm, urmată de filtrare la vid, uscarea în etuva cu vid a precipitatului, la temperatura de 80...120 °C, urmat de tratament termic în cuptor tubular în atmosfera de oxigen la o temperatura de 350...450 °C, rezultând un dioxid de titan în rapoarte de combinare anatas brukit 90:10 (m/m) cu proprietăți de fotodegradare superioare.**

**Avantajele produsului conform invenției constau în aceea că prezintă proprietăți fotocatalitice superioare, este îmbunătățita cinetica de fotodegradare și prezintă dimensiuni nanostructurate predefinite cuprinse între 10...50nm (pentru dioxid de titan obținut în arc electric) și 10...30 nm (pentru dioxid de titan obținut prin metoda precipitarii) și stabilitate în timp a dispersiei de dioxid de titan în soluții apoase.**

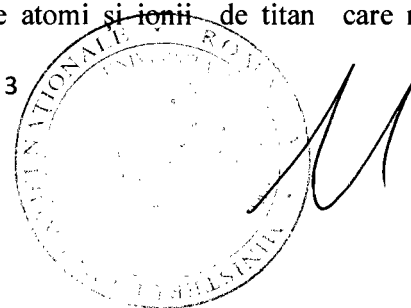
**Avantajele procedeelelor de obținere a conform invenției constau în aceea că se obțin produse nanostructurate de dioxid de titan cu rapoarte de combinare predefinite rutil:anatas 75:25(m/m) (obținute prin sinteza descărcare în arc electric în mediu apos) și anatas:brukit 90:10(m/m) (obținute prin metoda precipitarii), nepoluante, economice, eficiente și rapide.**

Rezultatele investigării morfo structurale, prin spectrometrie RAMAN, UV-VIS și spectroscopie de impedanță, SEM microscopie electronică de baleaj(SEM) și difracție de raze X, a materialelor nanostructurate de dioxid de titan realizate în urma elaborării procedeelelor de sinteză, prin descărcare în arc electric în mediu apos și prin precipitare, permit utilizarea acestora în domeniul fotodegradării contaminanților din mediu precum și în domenii conexe cum ar fi: industria coloranților și a vopselurilor, industria textilă și industria cosmetică.

**Se prezintă în continuare 2 exemple de realizare a invenției.**

### **Metoda de sinteză a materialelor nanostructurate fotocatalitice pe baza de TiO<sub>2</sub>** **Exemplul 1. Sinteza dioxidului de titan prin descărcare în arc electric în mediu apos**

Descărcarea în arc electric în mediu apos se realizează între un electrod de titan și un electrod care constă dintr-o placă pătrată de carbon vitros. Electrodul de titan 99,99% puritate (anod) cu diametrul cuprins între 2...5 mm și electrodul de carbon vitros(catod), respectiv placa pătrată de carbon vitros cu dimensiunea laturii cuprinsă între 20..80 mm, sunt imersate în poziție perpendiculară (figura 1) într-o celulă de electroliză cu volum cuprins între de 5...10 litri de apă distilată, cei doi electrozi fiind situați la distanță cuprinsă între 1...4 mm, pentru menținerea constantă a arcului electric după inițierea descărcării, conform principiului funcționării unui arc electric. Inițierea descărcării în arc electric s-a realizat la tensiune de 40...80 V și menținerea constantă a arcului electric la distanța de 1...4 mm s-a realizat la tensiuni de 5...10V și densități de curent de 10...40 A/cm<sup>2</sup>, acesta fiind condiția necesară de realizare a procesului de evaporare a electrodului de titan și implicit producerea de atomi și ioni de titan care reacționează cu



speciile de oxigen reactiv (conform figurii 1), conducând la formarea dioxidului de titan și creșterea sub formă de cristalite nanometrice sub diferite forme (anatas, rutil), în rapoarte predefinite de parametrii procesului de descărcare în arc electric.

Prin acest procedeu dioxidul de titan obținut și caracterizat prin difracție de raze X, prezintă un raport specific de combinare rutil:anatas 75:25(m/m), confirmat prin spectrometrie Raman prin benziile caracteristice.

Imaginile SEM pun în evidență o morfologie atipică pentru dioxidul de titan (figura 2) alcătuit din nanoparticule de dimensiuni 10...50 nm cu aspect sticlos, sub formă de picături asamblate în micro chiorchine, aspect datorat nucleației și creșterii dioxidului de titan în regim de turbulență foarte mare.

### Exemplul 2. Sinteza dioxidului de titan prin metoda precipitării.

Sinteza dioxidului de titan prin metoda precipitării constă în precipitarea unei compoziții originale a unui sistem ternar format din alcooxizi, alcool izopropilic și apă distilată. Sistemul este alcătuit din izopropoxid de titan și alcool izopropilic (izomorf) în raport de volum izopropoxid de titan:alcool izopropilic, cuprins între 30:70...80:20(v/v), amestec care generează reacția de alcooliză cu formare unui sol micelar de titan. Acest proces este urmat de adaugarea de apă distilată în picătura, simultan cu etapa de ultra-mixare cu un echipament de tip Ultra-Turrax Digital High-Speed, timp de 20...40 minute la viteza de 3000...6000 rpm, urmată de filtrare la vid, uscarea în etuva cu vid a precipitatului la temperatura de 80...120 °C, etapă urmată de tratamentul termic în cuptor tubular în atmosferă de oxigen la o temperatură de 350...450 °C, rezultând un dioxid de titan în rapoarte de combinare anatas brukit 90:10 (m.m) cu proprietăți de fotodegradare superioare.

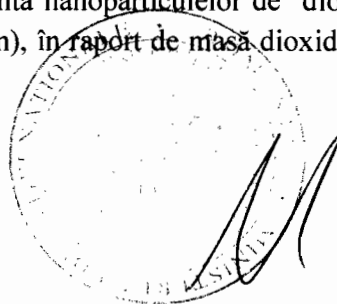
Imaginile SEM pun în evidență o morfologie specifică sferulitică pentru dioxidul de titan (figura 3) alcătuit din nanoparticule de dimensiuni 10...30 nm.

Investigațiile cineticii de fotodegradare s-au demonstrat prin experimente de fotodegradare a unor soluții de albastru de metilen de concentrație 0.04% în prezența nanoparticulelor de dioxid de titan, în raport de masa dioxid de titan:albastru de metilen =45:1(m/m).

Rezultatele cineticii de fotodegradare s-au investigat prin expunerea soluției de albastru de metilen de concentrație 0.04% la o radiație ultraviolet la lungime de undă 255 nm, care a permis măsurarea în timp a concentrației acesteia și a demonstrat faptul că degradarea soluției de albastru de metilen în procent de 70% are loc în intervalul de timp cuprins între 200...250 minute.

Investigațiile cineticii de fotodegradare în prezența nanoparticulelor de dioxid de titan obținut prin sinteza în arc electric (rutil:anatas 75:25 m/m), în raport de masa dioxid de titan:albastru de metilen =45:1(m/m) evidențiază degradarea soluției de albastru de metilen în procent de 70% în intervalul de timp cuprins între la 90....100 minute.

Investigațiile cineticii de fotodegradare în prezența nanoparticulelor de dioxid de titan obținut prin metoda precipitării (anatas brukit 90:10 m/m), în raport de masa dioxid de titan:albastru de

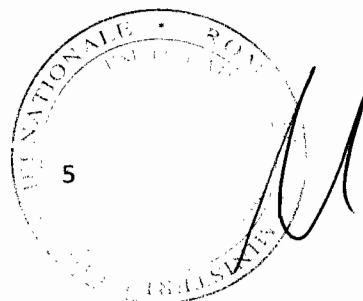


metilen =45:1(m/m) evidențiază deșeurile soluției de albastru de metilen în procent de 70% în intervalul de timp cuprins între 50...60 minute.

Raportat la compoziția standard a dioxidului de titan P25, cinetica de fotodegradare în aceleași condiții de concentrație 0.04% a soluției de albastru de metilen și același raport de masă dioxid de titan:albastru de metilen =45:1(m/m), are loc în intervalul de timp cuprins între 130...150 minute.

Astfel se constată că nanostructurile fotocatalitice pe bază de dioxid de titan obținute prin sinteză în arc electric și prin metoda precipitării, prezintă proprietăți de fotodegradare superioare, comparativ cu produsul standard P25, respectiv o reducere cu 30% a timpului de fotodegradare a soluției de albastru de metilen, pentru dioxid de titan obținut prin sinteză în arc electric și respectiv de 60% pentru dioxid de titan obținut prin metoda precipitării.

Deasemeni nanostructurile fotocatalitice pe bază de dioxid de titan obținute prin sinteza în arc electric și metoda precipitării, prezintă bandă interzisă cuprinsă între 2.97eV și 3eV, caracteristici demonstrare prin spectroscopie de impedanță (metoda Mott Schottky și metoda Tauc).



## REVENDICĂRI

1. Produsul nanostructuri fotocatalitice pe bază de dioxid de titan, **caracterizat prin aceea că**, prezintă raport de combinare predefinit rutil:anatas 75:25(m/m), dimensiuni nanometrice cuprinse între 10...50nm și proprietăți de fotodegradare superioare cu valori de 30% comparativ cu produsul standard P25.
2. Produsul nanostructuri fotocatalitice pe bază de dioxid de titan, **caracterizat prin aceea că**, prezintă raport de combinare predefinit anatas:brukit 90:10(m/m), dimensiuni nanometrice cuprinse între 10...30nm și proprietăți de fotodegradare superioare cu valori de 60% comparativ cu produsul standard P25.
3. Procedeu de obținere a nanostructurilor fotocatalitice pe bază de dioxid de titan, conform revendicării 1, metoda de sinteza în arc electric, **caracterizat prin aceea că**, descărcare în arc electric în mediu apos se realizează între un electrod de titan cu diametrul cuprins între 2...5 mm de puritate 99,99% și un electrod de carbon vitros, situați la distanță cuprinsă între 1...4 mm, la densității de curent de 10...40 A/cm<sup>2</sup>, rezultând nanostructuri fotocatalitice pe bază de dioxid de titan în raport de combinare rutil:anatas 75:25(m/m) cu proprietăți de fotodegradare superioare.
4. Procedeu de obținere a nanostructurilor fotocatalitice pe bază de dioxid de titan, conform revendicării 2, metoda precipitării, **caracterizat prin aceea că**, se realizează procesul de alcooliză cu formare unui sol micelar de titan urmat de hidroliză, proces realizat prin precipitarea amestecului izopropoxid de titan și alcool izopropilic în raport volumic 30:70...80:20(v/v), urmat de adaugarea de apă distilată în picatura simultan cu procesul de ultra-mixare realizat cu un echipament de tip Ultra-Turrax Digital High-Speed, timp de 20...40 minute la viteza de 3000...6000 rpm, etapă urmată de filtrarea la vid, uscarea în etuva cu vid a precipitatului la temperatura de 80...120°C, urmat de tratament termic în cuptor tubular în atmosferă de oxigen la o temperatură de 350...450 °C, rezultând un dioxid de titan în raport de combinare anatas brukit 90:10(m/m) cu proprietăți de fotodegradare superioare.





## DESENE

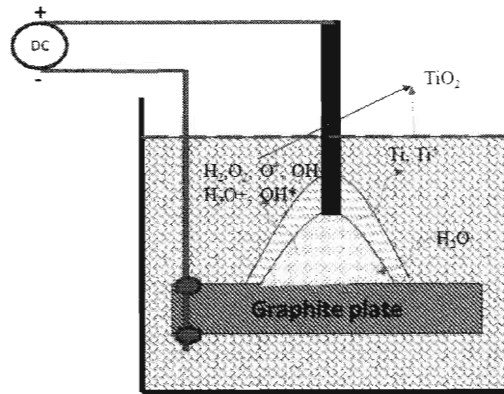
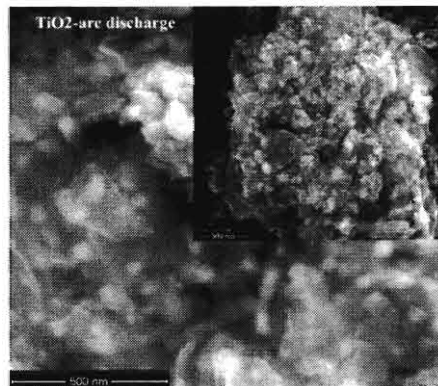
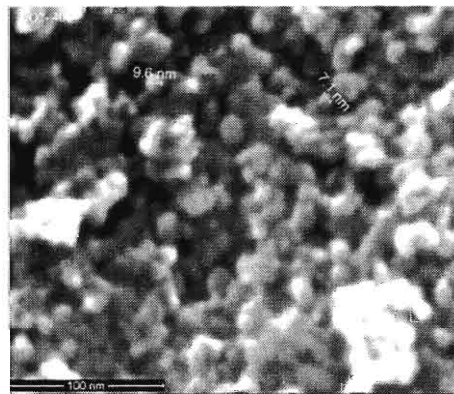


Figura 1. Descărcarea în arc electric electric

Figura 2. Imaginile SEM pentru TiO<sub>2</sub> obținut prin descărcarea în arc electricFigura 3. Imaginile SEM pentru TiO<sub>2</sub> obținut prin metoda precipitării