



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00670**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2022** BOPI nr. **5/2022**

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

(73) Titular:
• **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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
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, NR. 2-3,
VOL. 216, PP. 179-182, 2010; WANG YAN
ET AL. "REVIEW OF THE PROGRESS IN
PREPARING NANO TiO₂: AN IMPORTANT
ENVIRONMENTAL ENGINEERING
MATERIAL", JOURNAL OF
ENVIRONMENTAL SCIENCES, NR. 11,
VOL. 26, PP. 2139-2177, 2014;
CN 105944726 A

(54) **MATERIAL NANOSTRUCTURAT FOTOCATALITIC PE BAZĂ**
DE DIOXID DE TITAN CU APLICAȚII ÎN DECONTAMINAREA
MEDIULUI ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA



1 Invenția se referă la obținerea unui nou tip de materiale pe bază de dioxid de titan
2 nanostructurat și la procedee de obținere a acestora. Produsele prezintă, proprietăți fotoca-
3 talitice, structură bifazică de rutil anatas, respectiv anatas brukit cu o cinetică de descom-
4 punere a contaminanților superioară sistemelor existente în prezent, din clasa nanoparti-
5 culelor de dioxid de titan.

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

10 Este cunoscut din articol "**What is Degussa (Evonik) P25 Crystalline composition**
11 **analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test**" -
12 **Ohtani, Bunsho, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, and R. Abe. Journal of Photochemistry**
13 **and Photobiology A: Chemistry, 216, 2-3, (2010) pag.179-182** faptul că materialul de
14 referință pentru TiO₂ (dioxidul de titan) este TiO₂ P25 care este o combinație de anatas și rutil
15 în rapoarte cuprinse între 70:30 (m/m) și 80:20 (m/m), fiind o compoziție de microcristalite
16 anatas rutil.

17 De asemenea, este cunoscut din articol "**Review of the progress in preparing nano**
18 **TiO₂: An important environmental engineering material**", Wang. Yan, et al., **Journal of**
19 **environmental sciences 26. 11, (2014):pag. 2139-2177** faptul că nanomaterialul TiO₂ este
20 promițător cu potențialul său ridicat și performanță remarcabilă în aplicațiile de mediu
21 fotocatalitice, cum ar fi conversia CO₂, tratarea apei și controlul calității aerului, pentru multe
22 dintre aceste aplicații, dimensiunea particulelor, structura cristalului și faza, porozitatea și
23 suprafața influențează activitatea TiO₂.

24 Este cunoscută din cererea de invenție **CN 105944726 A** o metodă de preparare a
25 unui material fotocatalitic TiO₂ care este preparat prin metoda sol-gel și dopat cu Co(NO₃)₂
26 ·6H₂O și acid fluorhidric HF, iar prin codoparea unui element metalic Co și a unui element
27 halogen F. lățimea benzii interzise să fie redusă, o margine a benzii de absorbție optică este
28 ridicată, apoi intervalul de fotoraspuns al TiO₂ este mărit și performanța fotocatalitică este
29 îmbunătățită.

30 Sunt cunoscute procedee de obținere a dioxidului de titan prin sinteză, atât în fază
31 lichidă: metoda hidrotermală/solvotermală, metoda sonochimică, sinteza electrochimică,
32 metoda sol-gel, cât și din fază de vapori: pulverizarea, depunerea atomică a straturilor,
33 depunerea pulsată cu laser, depunerea chimică și fizică din fază de vapori, spray piroliza .
34 Dioxidul de titan se prezintă sub formă de trei tipuri de faze pure, cunoscute în ordinea
35 stabilității lor termodinamice: brukit (ortorombic, grup spațial Pbca), anatas (tetragonal grup
36 spațial 141/amd) și rutil (tetragonal, grup spațial P42/mnm), conform clasificării cristalografice
37 [Cromer, Don T., and K. Herrington. "**The structures of anatase and rutile**". **Journal of**
38 **the American Chemical Society, 77, 18 (1955): 4708-4709; Marchand, Rene, Luc**
39 **Brohan, and Michel Tournoux. "TiO₂ (B) a new form of titanium dioxide and the**
40 **potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇". **Materials Research Bulletin 15, 8, (1980): pag.1129-**
41 **1133]. Monofazele au energia benzii interzise astfel: brukitul mai mare de 3,3 eV [Baur,**
42 **Werner H. "Atomabstände und bindungswinkel im brookit, TiO₂". **Acta****
43 **Crystallographica, 14, 3, (1961): 214-216], anatasul aproximativ 3,2 eV și rutilul aproximativ**
44 **3 eV.****

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

RO 134886 B1

Rutilul este în general hidrofob în comparație cu brukitul și anatasul care sunt hidrofilii 1
[Bickley, R. I., and F. S. Stone., *Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces: 3*
I. Photoadsorption of oxygen, Journal of Catalysis, 31, 3, (1973): 389-397]. Acest fapt 3
conduce la necesitatea sintezei controlate de sisteme bifazice, de tip anatas rutil, brukit 5
anatas sau brukit rutil, care să asigure adsorbția eficientă a moleculelor de apă și generarea 5
de specii reactive de oxigen (ROS).

Produsele cunoscute și procedeele de obținere a acestora prezintă o serie de 7
dezavantaje cum ar fi, pentru produse: banda interzisă este cuprinsă între 3 eV și 3,2 eV 7
ceea ce determină o limitare în fotogenerarea de perechi electron gol și implicit o concen- 9
trație mică de ROS, pondere mare de rutil fapt care scade semnificativ capacitate de 9
adsorbție a moleculelor de apă, iar în privința procedeele de obținere putem menționa: 11
imposibilitatea de a produce sisteme bifazice predefinite, toxicitatea ridicată a reactanților 11
(tetracloruri sau tricloruri de titan), control limitat al cineticii de reacție, lipsa controlului dimen- 13
sional (în mod particular pentru metoda sol-gel și precipitare). Un alt dezavantaj în cazul 13
precedeele, îl reprezintă durata mare de sinteză, temperatura ridicată de calcinare (800- 15
1100°C), ceea ce conduce la agregarea particulelor și scăderea performanțelor catalitice. 15

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum rezultă din descriere, constă 17
în obținerea unui material pe bază de dioxid de titan nanostructurat cu proprietăți fotocata- 17
litice superioare cu rapoarte de combinare predefinite prin procedee nepoluante, economice, 19
eficiente și rapide. 19

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele produselor prin aceea că este 21
îmbunătățită capacitatea fotocatalitică datorită reducerii lărgimii benzii interzise, este 21
îmbunătățit gradul de adsorbție a moleculelor de apă și cinetica de fotodegradare și prezintă 23
dimensiuni nanostructurate predefinite cuprinse între 10...50 nm, proprietăți demonstrate pe 23
sistemul de referință al cineticii de degradare al soluției albastru de metilen-apă distilată și 25
prin investigații de spectroscopie RAMAN, UV-VIS și spectroscopie de impedanță (metoda 25
Mott Schottky și metoda Tauc) de determinare a lărgimii benzii interzise precum și prin 27
microscopie electronică de baleaj (SEM) și difracție de raze X, pentru demonstrarea 27
proprietăților dimensionale și structurale. 29

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeele cunoscute prin aceea 31
că folosește metoda de descărcare în arc electric în mediu apos pe un sistem de electrozi 31
de titan carbon, la o tensiune de 8...10 V și o densitate de curent de 20...50 A/cm² care 33
asigură evaporarea atomilor de titan și descompunerea apei, rezultând dioxid de titan în 33
rapoarte de combinare rutil:anatas 75:25 (m/m) cu dimensiuni nanometrice cuprinse între 35
10...50 nm. 35

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeele cunoscute prin aceea 37
că folosește metoda de sinteză prin precipitare a unei compoziții originale care constă într-un 37
sistem ternar de alcooxizi, alcool izopropilic și apă distilată, realizată la o temperatură de 39
25...30°C și prin ultra-mixare cu un echipament de tip Ultra-Turrax Digital High-Speed, timp 39
de 20...40 min la viteza de 3000...6000 rpm, urmată de filtrare la vid, uscarea în etuvă cu vid 41
a precipitatului, la temperatura de 80...120°C, urmat de tratament termic în cuptor tubular în 41
atmosfera de oxigen la o temperatură de 350...450°C, rezultând un dioxid de titan în rapoarte 43
de combinare anatas brukit 90:10 (m/m) cu proprietăți de fotodegradare superioare. 43

Avantajele materialului conform invenției constau în aceea că prezintă proprietăți 45
fotocatalitice superioare, este îmbunătățită cinetica de fotodegradare și prezintă dimensiuni 45
nanostructurate predefinite cuprinse între 10...50 nm (pentru dioxid de titan obținut în arc 47
electric) și 10...30 nm (pentru dioxid de titan obținut prin metoda precipitării) și stabilitate în 47
timp a dispersiei de dioxid de titan în soluții apoase.

1 Avantajele procedeelor de obținere conform invenției constau în aceea că se obțin
2 produse nanostructurate de dioxid de titan cu rapoarte de combinare predefinite rutil:anatas
3 75:25 (m/m) (obținute prin sinteza descărcare în arc electric în mediu apos) și anatas:brukit
4 90:10 (m/m) (obținute prin metoda precipitării), nepoluante, economice, eficiente și rapide.

5 Rezultatele investigării morfo structurale, prin spectrometrie RAMAN, UV-VIS și
6 spectroscopie de impedanta, SEM microscopie electronică de baleaj (SEM) și difracție de
7 raze X, a materialelor nanostructurate de dioxid de titan realizate în urma elaborării proce-
8 deelor de sinteză, prin descărcare în arc electric în mediu apos și prin precipitare, permit utili-
9 zarea acestora în domeniul fotodegradării contaminanților din mediu precum și în domenii
10 conexe cum ar fi: industria coloranților și a vopselurilor, industria textilă și industria
11 cosmetică.

Se prezintă în continuare 2 exemple de realizare a invenției.

Metoda de sinteza a materialelor nanostructurate fotocatalitice pe baza de TiO_2

Exemplul 1. Sinteza dioxidului de titan prin descărcare în arc electric în mediu apos

15 Descărcarea în arc electric în mediu apos se realizează între un electrod de titan și
16 un electrod care constă dintr-o placă pătrată de carbon vitros. Electrodul de titan 99,99%
17 puritate (anod) cu diametrul cuprins între 2...5 mm și electrodul de carbon vitros (catod),
18 respectiv placa pătrată de carbon vitros cu dimensiunea laturii cuprinsă între 20...80 mm,
19 sunt imersate în poziție perpendiculară (fig. 1) într-o celulă de electroliză cu volum cuprins
20 între de 5...10 L de apă distilată, cei doi electrozi fiind situați la distanță cuprinsă între
21 1...4 mm, pentru menținerea constantă a arcului electric după inițierea descărcării, conform
22 principiului funcționării unui arc electric. Inițierea descărcării în arc electric s-a realizat la
23 tensiune de 40...80 V și menținerea constantă a arcului electric la distanța de 1...4 mm s-a
24 realizat la tensiuni de 5...10 V și densități de curent de 10...40 A/cm², aceasta fiind condiția
25 necesară de realizare a procesului de evaporare a electrodului de titan și implicit producerea
26 de atomi și ionii de titan care reacționează cu speciile de oxigen reactiv (conform fig. 1), con-
27 ducând la formarea dioxidului de titan și creșterea sub formă de cristalite nanometrice sub
28 diferite forme (anatas, rutil), în rapoarte predefinite de parametrii procesului de descărcare
29 în arc electric.

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

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

Exemplul 2. Sinteza dioxidului de titan prin metoda precipitării

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

RO 134886 B1

Imaginile SEM pun în evidență o morfologie specifică sferulitică pentru dioxidul de titan (fig. 3) alcătuit din nanoparticule de dimensiuni 10...30 nm.	1
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 masă 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 min.	3 5 7 9
Investigațiile cineticii de fotodegradare în prezența nanoparticulelor de dioxid de titan obținut prin sinteza în arc electric (rutin:anatas 75:25 m/m), în raport de masă 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 min.	11 13
Investigațiile cineticii de fotodegradare în prezența nanoparticulelor de dioxid de titan obținut prin metoda precipitării (anatas brukit 90:10 m/m), în raport de masă 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 50...60 min.	15 17
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 min.	19 21
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.	23 25 27
De asemenea nanostructurile fotocatalitice pe bază de dioxid de titan obținute prin sinteza în arc electric și metoda precipitării, prezintă bandă interzisă cuprinsă între 2,97 eV și 3 eV, caracteristici demonstrare prin spectroscopie de impedanță (metoda Mott Schottky și metoda Tauc).	29 31

RO 134886 B1

Revendicări

1

3

1. Material nanostructurat fotocatalitic pe bază de dioxid de titan , **caracterizat prin aceea că**, prezintă un raport molar de combinare predefinite rutil:anatas de 75:25 și anatas:brukit de 90:10, cu bandă interzisă cuprinsă între 2,97...3 eV, utilizat în aplicații pentru decontaminarea mediului.

7

2. Material nanostructurat fotocatalitic pe bază de dioxid de titan conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în cazul unui raport molar de combinare predefinit rutil:anatas de 75:25, materialul este obținut prin sinteza descărcare în arc electric în mediu apos, cu dimensiuni nanometrice cuprinse între 10...50 nm și proprietăți de fotodegradare superioare cu valori de 30% comparativ cu produsul standard P25.

11

13

3. Material nanostructurat fotocatalitic pe bază de dioxid de titan conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru un raport molar de combinare predefinit anatas:brukit 90:10 (m/m), materialul este obținut prin metoda precipitării, cu dimensiuni nanometrice cuprinse între 10...30 nm și proprietăți de fotodegradare superioare cu valori de 60% comparativ cu produsul standard P25.

15

17

4. Procedeu de obținere a materialului nanostructurat fotocatalitic pe bază de dioxid de titan, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, se realizează prin metoda de sinteză în arc electric prin descărcare în arc electric în mediu apos între un electrod de titan cu diametrul cuprins între 2...5 mm și un electrod de carbon vitros, situați la distanță cuprinsă între 1...4 mm, la densității de curent de 10...40 A/cm², rezultând nanostructuri fotocatalitice pe bază de dioxid de titan în un raport molar de combinare rutil:anatas cu proprietăți de fotodegradare superioare.

19

21

23

25

5. Procedeu de obținere, a materialului nanostructurat fotocatalitic pe bază de dioxid de titan, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, se realizează prin metoda precipitării când prin procesul de alcooliză se formează un sol micelar de titan urmat de hidroliză prin precipitarea amestecului izopropoxid de titan și alcool izopropilic în raport volumic 30:70...80:20 (v/v), urmat de adăugarea de apă distilată în picătură simultan cu procesul de ultra-mixare, timp de 20...40 min la viteza de 3000...6000 rpm, etapă urmată de filtrarea la vid, uscarea 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, cu proprietăți de fotodegradare superioare.

27

29

31

33

(51) Int.Cl.

B01J 21/06 (2006.01);

B01J 35/00 (2006.01)

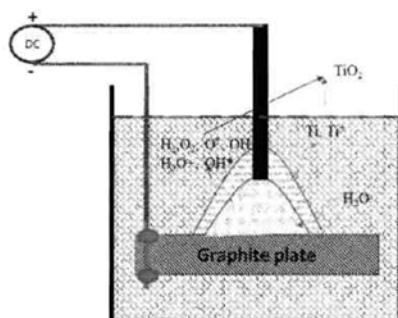


Fig. 1

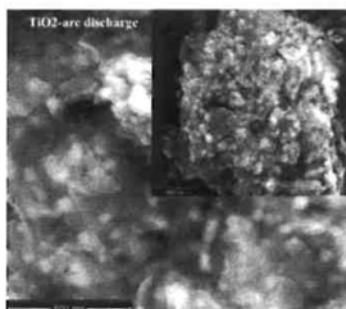


Fig. 2

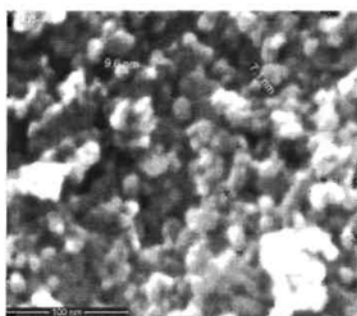


Fig. 3

