



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00121

(22) Data de depozit: 15/03/2022

(41) Data publicării cererii:  
30/08/2022 BOPI nr. 8/2022

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" DIN  
BRAȘOV, BD.EROILOR NR.29, BRAȘOV,  
BV, RO

(72) Inventatori:  
• ANDRONIC LUMINIȚA CAMELIA,  
STR. OLTEȚ NR. 15, SC. A, AP. 8,  
BRAȘOV, BV, RO;  
• ENEȘCA IOAN ALEXANDRU, STR.VIILOR  
MARI, NR.771, SANPETRU, BV, RO

(54) NANOPARTICULE DE DIOXID DE TITAN DE CULOARE  
NEGRĂ CU PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE  
ÎN DOMENIUL ULTRAVIOLET ȘI VIZIBIL PENTRU  
DEGRADAREA COMPUȘILOR ORGANICI ȘI PROCEDEU  
DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la pulberi de nanoparticule de  $TiO_2$  de culoare neagră cu proprietăți fotocatalitice în prezența radiației din domeniul UV și vizibil, care sunt utilizate în procesul de fotodegradare și mineralizare a poluanților organici din apele uzate și la un procedeu de obținere a acestora. Pulberile de  $TiO_2$  conform invenției au o structură care prezintă 80...100% anatas, cu o suprafață specifică de peste  $90\text{ m}^2/\text{g}$ , cristalele de  $TiO_2$  sunt uniforme cu dimensiunea cuprinsă între 10...20 nm având o cristalinitate de 70...80%, cu morfologie poroasă și cu proprietăți fotocatalitice de fotodegradare și de mineralizare a compușilor organici. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

1) sinteza pulberilor de  $TiO_2$  de culoare albă prin metoda sol - gel pornind de la izopropoxidul de Ti ca precursor de Ti, etanol și  $HNO_3$ ,

2) tratamentul termic al pulberilor de  $TiO_2$  la temperaturi de calcinare cuprinse între 400...800°C timp de 3 h pentru a obține 80...100% anatas,

3) amestecarea la temperatură ambientală a pulberii de  $TiO_2$  și  $NaBH_4$  într-un raport de 4: 1 și încălzirea amestecului într-un cuptor de tratament termic timp de 1 h la temperaturi cuprinse între 350...450°C și

4) răcirea până la temperatura ambientală, neutralizarea excesului de  $NaBH_4$  cu soluție de HCl 1N până la dispariția completă a ionilor  $Na^+$  și spălarea cu

apă distilată în 3...5 etape, urmată de filtrare până când pH - ul suspensiei scade la 6...7, iar în final pulberea este uscată în etuvă timp de 6 h la o temperatură cuprinsă între 100...115°C.

Revendicări: 2

Figuri: 5

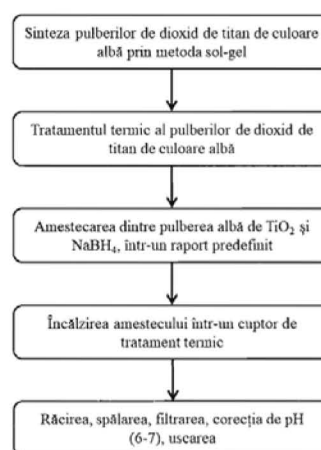


Fig. 1



**NANOPARTICULE DE DIOXID DE TITAN DE CULOARE NEAGRĂ CU  
PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE ÎN DOMENIUL ULTRAVIOLET ȘI VIZIBIL  
PENTRU DEGRADAREA COMPUȘILOR ORGANICI ȘI PROCEDEU DE  
OBTINERE**

**DESCRIEREA INVENȚIEI**

Invenția se referă la pulberi de nanoparticule de dioxid de titan de culoare neagră cu proprietăți fotocatalitice în prezența radiației din domeniul ultraviolet și vizibil, obținute prin reducerea chimică a pulberii albe de dioxid de titan cu  $\text{NaBH}_4$ , care să fie utilizate în procesul de fotodegradare și mineralizare a poluanților organici din apele uzate, și la un procedeu de obținere a acestuia.

Prezenta invenție se referă la domeniul materialelor fotocatalitice și se referă la domeniul tehnic de tratare a apelor reziduale, în special la un fotocatalizator de dioxid de titan de culoare neagră și la metoda de preparare a acestuia. Materialul fotocatalitic poate fi utilizat pentru decontaminarea apelor care conțin poluanți organici.

Răspândirea globală a poluanților organici persistenți este o problemă cu care se confruntă omenirea. Din acest motiv principala provocare este utilizarea energiei solare, inepuizabilă, în tehnologiile fotocatalitice, ca tehnologii curate pentru mediu.

Este cunoscut că dioxidul de titan este cel mai utilizat catalizator pentru degradarea fotocatalitică a apelor reziduale organice, datorită unor proprietăți excelente, cum ar fi toxicitate redusă, este stabil chimic, are proprietăți optoelectronice bune, prezintă costuri de producție reduse și poate fi aplicat în decontaminarea mediului înconjurător.

Este cunoscut un fotocatalizator de dioxid de titan de culoare albă care este produs la nivel comercial, cu o dimensiune medie a particulelor de 27 nm, și cu o compoziție masică de 80% anatas și 20% rutil, cu o suprafață specifică de  $57.4 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Dezavantajul acestuia este că are banda interzisă de 3.2 eV și că structura electronică a dioxidului de titan permite activarea lui numai de radiația UV care reprezintă numai 5% din spectrul electromagnetic.

Un alt dezavantaj al  $\text{TiO}_2$  este recombinarea ușoară a electronilor cu golurile, care împiedică utilizarea dioxidului de titan pe scară largă.

Aceste dezavantaje face ca eficiența de fotodegradare a poluanților organici în prezența radiației vizibile să fie mică, împiedicând utilizarea lui la scară comercială.

Este cunoscut că dioxidul de titan colorat are o capacitate de absorbție îmbunătățită a radiației solare.

Este cunoscut că pulberi de dioxid de titan colorat cu proprietăți optice superioare pulberilor de  $\text{TiO}_2$  de culoare albă, se pot obține prin mai multe metode: (i) metode de dopare cu ioni metalici în care ionii metalici de  $\text{Ti}^{4+}$  din rețeaua cristalină sunt înlocuiți de alți ioni [1], (ii) metode de dopare cu ioni de nemetale când sunt înlocuiți ionii  $\text{O}^{2-}$  din rețeaua  $\text{TiO}_2$  [2], (iii) înlocuirea parțială a ionilor  $\text{Ti}^{4+}$  și  $\text{O}^{2-}$ . Înlocuirea  $\text{Ti}^{4+}$  din  $\text{TiO}_2$  cu orice cation este mai accesibilă decât înlocuirea  $\text{O}^{2-}$  cu anioni (cum ar fi azotul, carbonul, sulfură) datorită diferenței dintre valență și razele ionice [3].

Este cunoscut că **metoda de sinteză a  $\text{TiO}_2$  negru** joacă un rol esențial pentru obținerea unei morfologii specifice, o structură cristalină cu un raport anatas : rutil controlat și cu diferite defecte prezente la suprafață sau în miez [4].

Este cunoscută o metodă de sinteză prin reducerea pulberilor albe de dioxid de titan în atmosferă de hidrogen la temperaturi ridicate, ca de exemplu, hidrogenarea într-o atmosferă de  $\text{H}_2$  la 20-30 bar și la 200-300°C timp de 4-7 zile [5,6].



Este cunoscută, din invenția cu numărul CN108455666-A, o metodă de obținere a pulberilor hidrofile de dioxid de titan preparate printr-o metoda solvotermală care utilizează argonul ca gaz purtător și hidrogenul ca agent de reducere.

Este cunoscută, din invenția numărul CN111821966-A, o metodă de reducere fotocatalitică în prezența unor solvenți polari cum ar fi N, N-dimetil-formamidă, etanol, izopropanol și n-butanol, prin reducere cu acid formic, acid oxalic, acid citric sau acid ascorbic, la temperaturi de 120-240°C timp de 12-36 ore, timp de iradiere de 30-240 minute, calcinarea se face în atmosferă de argon-hidrogen. Fotocatalizatorul este aplicat în procesele de reducere a cromului hexavalent din apele reziduale.

Metoda reducerii în atmosferă de hidrogen este limitată de consumul mare de energie, costuri de producție ridicate, procese de sinteză complexe, și un randament scăzut.

Sunt cunoscuți și alți agenți reducători utilizați pentru sinteză, cum ar fi  $\text{CaH}_2$  și  $\text{NaBH}_4$ , dar și metale ca de exemplu: aluminiul, litiul și magneziul.  $\text{NaBH}_4$  este cel mai utilizat agent reducător, care reduce dioxidul de titan de culoare albă, în atmosferă controlată de argon, azot, etc. Dezavantajul acestor metode este că pulberea neagră de dioxid de titan se obține prin calcinare în atmosferă controlată și inertă.

Scopul invenției este de a rezolva problemele tehnice de sinteză a pulberilor de dioxid de titan de culoare neagră și de adsorbție a radiației solare a pulberii albe de dioxid de titan, prin extinderea spectrului de adsorbție a dioxidului de titan în regiunea radiației vizibile și inhibarea recombinării electronilor cu golurile fotogenerate, în vederea creșterii performanței fotocatalitice de degradare și mineralizare a poluanților organici din apele reziduale.

Avantajul metodei de sinteză pe care o propunem este că asigură un control al raportului anatas : rutil și prin analizele XPS și EPR sunt confirmate prezența defectelor cum ar fi  $\text{Ti}^{3+}$  și vacanțe de oxigen prezente în rețeaua  $\text{TiO}_2$

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu Figura 1, Figura 2, Figura 3, Figura 4 și Figura 5, și care reprezintă:

- **Figura 1** ilustrează o diagramă de flux reprezentând etapele implicate într-un proces de sinteză a pulberilor de dioxid de titan de culoare neagră, în conformitate cu un exemplu de realizare a prezentei invenții
- **Figura 2** ilustrează spectrele EPR corespunzătoare pulberilor de dioxid de titan de culoare albă (a) și de culoare neagră (b). Linia largă intensă observată în probele de dioxid de titan de culoare neagră se află în regiunea spectrală a centrilor  $\text{Ti}^{3+}$  și este un efect clar al reducerii chimice a dioxidului de titan de culoare albă cu  $\text{NaBH}_4$ .
- **Figura 3** ilustrează imaginile TEM a materialelor fotocatalitice de tipul pulbere de dioxid de titan de culoare neagră. Morfologia și dimensiunea particulelor au fost investigate prin obținerea unor imagini TEM la rezoluție de 20...50 nm. Creșterea temperaturii tratamentului termic modifică atât morfologia dar și dimensiunea nanoparticulelor de dioxid de titan de culoare neagră.
- **Figura 4** ilustrează imaginile TEM la rezoluție de 4 nm și modelele de difracție corespunzătoare structurilor anatas și rutil prezente în pulberile de dioxid de titan de culoare neagră. Creșterea temperaturii tratamentului termic modifică compoziția fazelor cristaline de la anatas la rutil. De exemplu într-una din probe s-au identificat ambele faze cristalografice anatas, planurile (011) și (013) dar și rutil, planul (110).
- **Figura 5** ilustrează eficiența de fotodegradare și mineralizare a amoxicilinei (AMX) și imidaclopridului (IMD) în condiții de iradiere UV-VIS și în prezența pulberii de dioxid de titan de culoare neagră, în conformitate cu un exemplu de eficiență de fotodegradare și mineralizare a poluanților organici. Liniile de culoare neagră reprezintă eficiența de fotodegradare iar liniile de culoare albastră reprezintă eficiența de mineralizare.



Pentru a clarifica avantajele prezentei invenții în continuare vom descrie o metodă de sinteză a dioxidului de titan de culoare neagră, printr-un procedeu de obținere a dioxidului de titan alb prin metoda sol-gel și reducerea chimică a acestuia cu  $\text{NaBH}_4$ , ilustrată și în Figura 1, și care constă în parcurgerea următoarelor etape:

Etapa 1: Prepararea pulberii de dioxid de titan de culoare albă prin metoda sol-gel: un volum de isopropoxid de titan (TTIP) s-a adăugat prin picurare într-un volum identic de etanol și s-au agitat continuu timp de 30 de minute pentru dizolvare; se adaugă prin picurare o soluție de  $\text{HNO}_3$  1M, iar suspensia obținută se agită timp de 2 ore. Suspensia se lasă la temperatura ambiantă timp de 24 de ore să se formeze gelul de  $\text{TiO}_2$ , apoi gelul se pune în etuvă la  $70\text{...}80^\circ\text{C}$  timp de 6-12 ore. Dioxidul de titan obținut prin această metodă este de culoare albă și este amorf. Pulberea albă este tratată termic în cuptor timp de 3h.

Etapa 2: Prepararea pulberii negre de dioxid de titan: pulberea albă de  $\text{TiO}_2$  sintetizată prin metoda sol-gel se amestecă prin mojarare cu pulbere de  $\text{NaBH}_4$  în rapoarte de masă prestabilite. Amestecul se pune într-un creuzet înfoliat cu folie de aluminiu, iar creuzetul se introduce în cuptorul de calcinare la  $350\text{--}450^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) timp de 1h, în atmosferă ambiantă. Pulberea neagră obținută este spălată și filtrată în mai multe etape până când pH-ul ajunge la 6-7; apoi se usucă în etuvă timp de 12h la temperatura de  $100\text{...}110^\circ\text{C}$ . Probele uscate sunt de culoare gri închis până la negru.

În Etapa 1, temperatura care se alege pentru tratamentul termic este de  $400\text{--}800^\circ\text{C}$ , în aceste condiții se obține pulbere de dioxid de titan albă cristalină cu faze cristaline care diferă de la 100% Anatas, 100% Rutil, dar și un amestec din cele două forme cristaline, măsurate prin Difracție de raze X. Dimensiunea cristalitelor formei cristaline anatas variază de la 15 la 50 nm, iar a formei cristaline rutil de la 100 la 130 nm. Materialele au o suprafață specifică cuprinsă între 2 și  $270\text{ m}^2/\text{g}$ , cu diametrul total al porilor cuprins între 2 și 13 nm și o dimensiune a aglomerărilor de nanoparticule cuprinse între 22 și 2500 nm, determinate prin măsurători de adsorbție/desorbție  $\text{N}_2$ .

În Etapa 2, raportul dintre  $\text{TiO}_2$  și  $\text{NaBH}_4$  a determinat obținerea pulberilor cu aspecte de la gri închis la negru, cu o suprafață specifică mai mare decât pulberea albă.

Pentru a îmbunătăți eficiența fotocatalitică a dioxidului de titan în domeniul radiației vizibile, ionii metalici de  $\text{Ti}^{4+}$  din rețeaua cristalină a pulberii albe de  $\text{TiO}_2$  sunt înlocuiți cu  $\text{Ti}^{3+}$ , iar aspectul pulberii este modificat de la alb la negru.

În procesul de reducere chimică a pulberii albe de  $\text{TiO}_2$ , se formează pulbere neagră de  $\text{TiO}_2$ , cu vacanțe de oxigen și defecte  $\text{Ti}^{3+}$  observate la suprafața materialului prin investigațiile de rezonanță paramagnetică electronică (EPR) (Figura 2) care au fost efectuate la temperatura camerei (RT) în banda X (9,87 GHz) și la temperatură variabilă în intervalul 90K - RT în banda Q (34 GHz). Defectele intrinseci identificate în materialele sintetizate, în special la cele de culoare neagră îmbunătățesc absorbția luminii vizibile prin reducerea recombinării electronilor cu golurile, și creșterea activitatea fotocatalitică a materialelor.

Materialele noi au o absorbție îmbunătățită a radiației solare, datorită prezenței la suprafața materialelor a vacanțelor de oxigen, a defectelor de  $\text{Ti}^{3+}$ , grupărilor Ti-OH și Ti-H, dar și dezordinii în rețeaua cristalină, care promovează separarea purtătorilor de sarcină (electroni și goluri), ceea ce duce la îmbunătățirea performanței fotocatalitice a materialelor utilizate pentru degradarea poluanților din apă. Prezența acestora conduce la modificarea poziției benzii de valență (BV) și a benzii de conducție (BC) dar și a energiei benzii interzise ( $E_g$ ), toate acestea conducând la proprietăți fotocatalitice superioare.

Nanoparticulele de dioxid de titan de culoare neagră și metoda de obținere a lor, conform invenției, rezolvă următoarele probleme:


- posibilitatea de sinteză de nanoparticule de culoare neagră în cantități industriale pornind de la pulberea albă sintetizată sau comercială ( $\text{TiO}_2$  Degussa P25), prin reducere chimică cu  $\text{NaBH}_4$  și în lipsa atmosferei inerte.



- asigurarea unui înalt grad de puritate, peste 99%, repetabilitate sintezei, potențial de scalare industrială pentru sinteză în cantități comerciale
- asigură un fotocatalizator, cu proprietăți fotocatalitice deosebite pentru degradarea și mineralizarea poluanților organici din apele uzate, atât în prezența radiației ultraviolete dar și în prezența radiației vizibile
- controlul fazei cristaline poate fi ușor de realizat prin calcinare și controlul temperaturii tratamentului termic
- metoda de sinteză nu micșorează suprafața specifică a pulberilor inițiale, rezultând nanoparticule cu suprafața specifică mare de 90 m<sup>2</sup>/g

Materialul fotocatalitic prezintă cele mai bune eficiențe de fotodegradare și mineralizare a amoxicilinei (AMX) și imidaclopidului (IMD), datorită proprietăților lui: suprafață specifică mare, dimensiunea cristalelor mică de 11 nm, 100% anatas, prezența defectelor Ti<sup>3+</sup> și a vacanțelor de oxigen, particule de dimensiune uniformă.

Etapele degradării fotocatalitice sunt descrise în continuare: pulberea de fotocatalizator a fost dispersată uniform într-o soluție de AMX sau IMD (de concentrație 10...40 ppm) prin agitare continuă la 200 rpm. Mai întâi suspensia s-a agitat la întuneric timp de 30 de minute pentru asigurarea echilibrului adsorbție-desorbție. Apoi a urmat reacția de fotodegradare a AMX sau IMD timp de 60h, în condiții de iradiere vizibilă formată din 80% iradiere în domeniul VIS (tuburi fluorescente TL-D Super 80 18W/865, 400–700 nm, with  $\lambda_{\max} = 565$  nm, 28Lx) și 20% iradiere în domeniul UV (tuburi fluorescente negre, F18W/T8, UVA, 340–400 nm,  $\lambda_{\max} = 365$  nm, 3Lx). Eficiențele de fotodegradare a AMX și IMD în prezența celui mai bun material, în condiții optimizate de reacție, și sub iradiere simulată au fost de 100% în intervalul 10...18 ore (Figura 5). Analiza carbonului organic total (TOC) a arătat că 95% din amoxicilină și 80% din imidaclopid se mineralizează după 60 de ore de iradiere în domeniul radiației vizibile (Figura 5).



## BIBLIOGRAFIE

- [1] X. Chen, L. Liu, F. Huang, Black titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanomaterials, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 1861–1885. <https://doi.org/10.1039/C4CS00330F>.
- [2] J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, P.S.M. Dunlop, D.D. Dionysiou, M. Pelaez, K. O'Shea, D. Synnott, S.C. Pillai, Evaluating the mechanism of visible light activity for N,F-TiO<sub>2</sub> using photoelectrochemistry, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 12206–12215. <https://doi.org/10.1021/jp4120964>.
- [3] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: Nanotubes, Chem. Rev. 114 (2014) 9385–9454. <https://doi.org/10.1021/cr500061m>.
- [4] L. Lin, Y. Ma, J. Wu, F. Pang, J. Ge, S. Sui, Y. Yao, R. Qi, Y. Cheng, C.G. Duan, J. Chu, R. Huang, Origin of Photocatalytic Activity in Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup> Core-Shell Titanium Oxide Nanocrystals, J. Phys. Chem. C. 123 (2019) 20949–20959. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05285>.
- [5] B. Wang, S. Shen, S.S. Mao, Black TiO<sub>2</sub> for solar hydrogen conversion, J. Mater. 3 (2017) 96–111. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.02.001>.
- [6] M. Samiee, J. Luo, Enhancing the visible-light photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by heat treatments in reducing environments, Mater. Lett. 98 (2013) 205–208. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.053>.





## DESENE

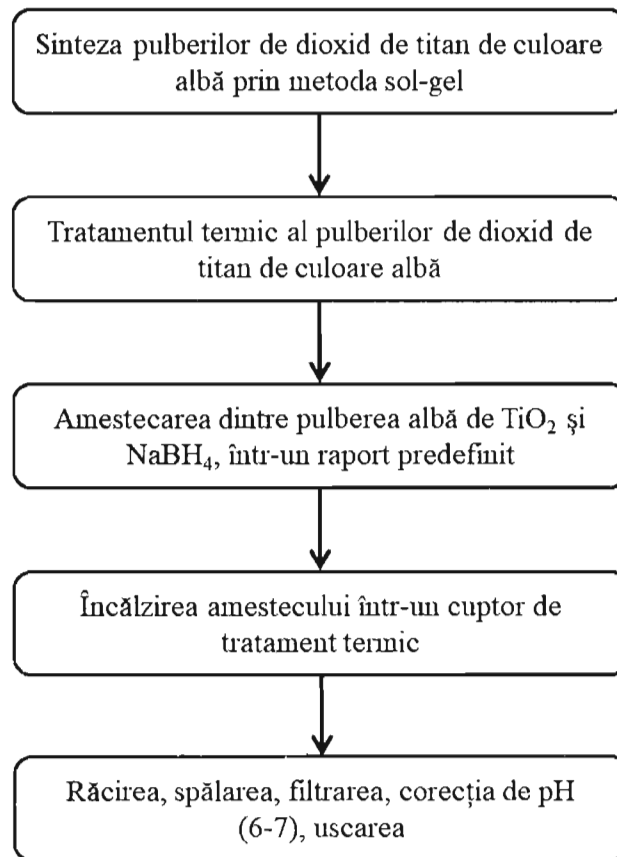


Figura 1 Etapele implicate într-un proces de sinteză a pulberilor de dioxid de titan de culoare neagră.

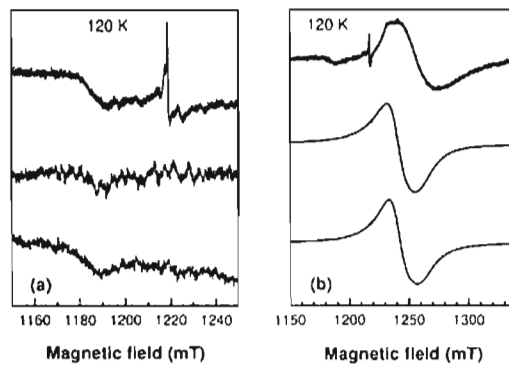


Figura 2 Spectrele EPR corespunzătoare pulberilor de dioxid de titan de culoare albă (a) și de culoare neagră (b).





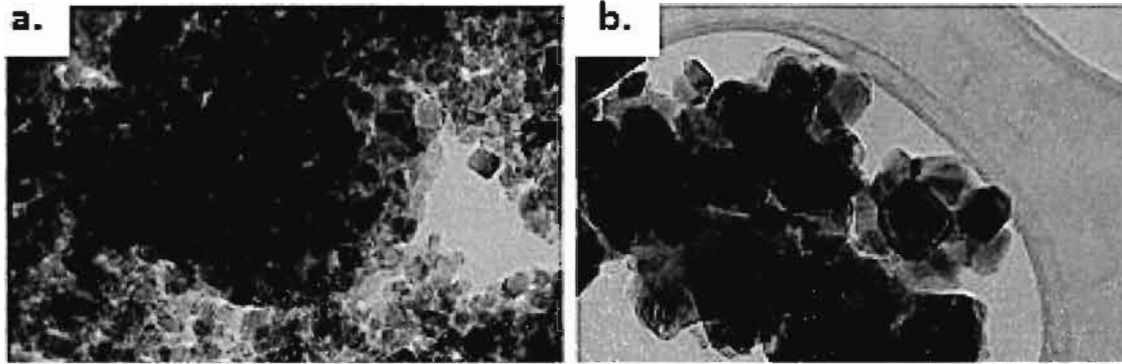


Figura 3 Imaginile TEM a materialelor fotocatalitice de tipul pulbere de dioxid de titan de culoare neagră.

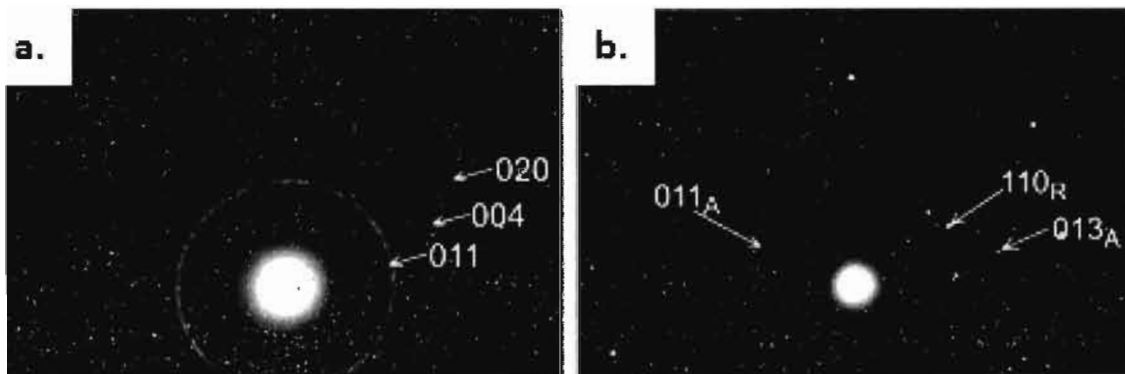


Figura 4 Imaginile TEM la rezoluție de 4nm și modelele de difracție corespunzătoare structurilor anatasa și rutil prezente în pulberile de dioxid de titan de culoare neagră.

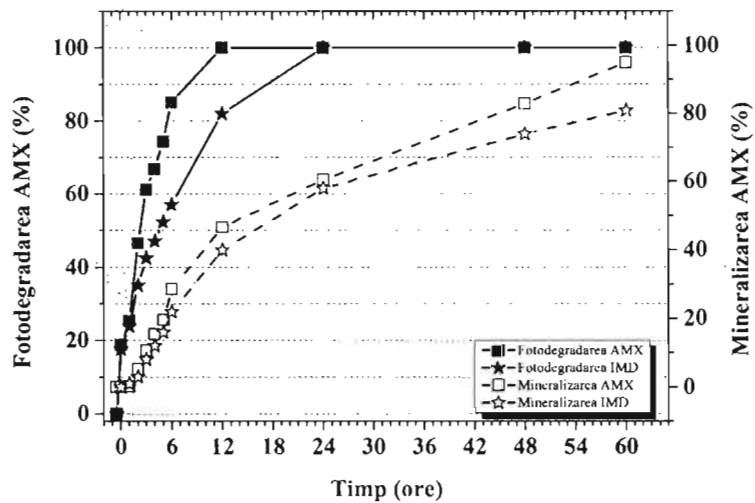


Figura 5 Eficiența de fotodegradare și mineralizare a amoxicilinei (AMX) și imidaclopidului (IMD) în condiții de iradiere UV-VIS.

*Handwritten signature*

*Handwritten signature*

