



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00518

(22) Data de depozit: 01/09/2021

(41) Data publicării cererii:
30/03/2023 BOPI nr. 3/2023

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU" AL ACADEMIEI ROMÂNE,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• ANASTASESCU CRINA,
BD. DIMITRIE CANTEMIR NR.2A, BL.P3,
SC.1, ET.3, AP.8, SECTOR 4, BUCUREȘTI,
B, RO;
• SANDULESCU ELENA ALEXANDRA,
STR.PRINCIPALĂ, NR.292, SAT PLOPU,
COMUNA PLOPU, PH, RO;

• PAPA FLORICA, CALEA FLOREASCA
NR. 94, AP.2, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO;
• VASILE ANCA, STR.GHIRLANDEI, NR.2,
BL.N1, SC.4, AP.55, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SCARISOREANU GINA-MONICA,
STR.VOINICULUI, NR.5, MĂGURELE, IF,
RO;
• SCARISOREANU NICU DOINEL,
STR.VOINICULUI, NR.5, MĂGURELE, IF,
RO;
• BALINT IOAN, STR.BABEȘTI, NR.8,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

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

(54) **OBȚINEREA UNUI FOTOCATALIZATOR PE BAZĂ DE GeO₂
PENTRU MINERALIZAREA ETANOLULUI ÎN FAZĂ DE GAZ
SUB IRADIERE CU LUMINĂ MONOCROMATĂ PE DOMENIUL
SPECTRAL LARG (360-620 nm)**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui fotocatalizator pe bază de GeO₂, la caracterizarea și modalitatea de evidențiere a activității acestuia pentru mineralizarea etanolului din faza gazoasă, cu potențial aplicativ în depoluarea aerului sub iradiere cu lumină monocromată dintr-un domeniu spectral larg cuprins între 360...620 nm, incluzând și domeniul vizibil. Procedeu conform invenției are două etape:

a) obținerea unui sol pornind de la etoxidul de Ge, etanol absolut, apă, acid tartric, NH₄OH, sub controlul strict al temperaturii de 0°C, și transformarea acestuia în gel, și

b) procesarea gelului prin uscare, impregnarea acestuia cu soluție alcoolică de diciandiamidă urmată de calcinare în aer la 500°C timp de 3 h. Caracterizarea GeO₂ simplu și modificat cu diciandiamidă GO₂ - DCD conform invenției s-a realizat prin microscopie de forță

atomică AFM observându-se un grad de dispersie mai ridicat pe suport și dimensiuni mai mici ale nanoparticulelor de GeO₂ înainte de modificarea cu diciandiamidă, și prin difracție de raze X, XRD, unde se observă un grad redus de cristalizare pentru proba GeO₂. Modalitatea de evidențiere a fotocatalizatorului conform invenției constă în testarea activității fotocatalizatorului pe bază de oxid de germaniu modificat cu diciandiamidă GeO₂ - DCD care s-a realizat într-un reactor cu fereastră de cuarț, în regim static, la o temperatură controlată de 18°C cu pulbere fotoactivă de 0,03 g.

Revendicări inițiale: 2
Revendicări amendate: 2
Figuri: 4

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).



Obținerea unui fotocatalizator pe baza de GeO₂ pentru mineralizarea etanolului în faza de gaz sub iradiere cu lumină monocromată pe domeniul spectral larg (360-620 nm)

Anastasescu Crina, Sandulescu Alexandra, Papa Florica, Vasile Anca,
Scarisoreanu Gina Monica, Scarisoreanu Nicu Doinel, Balint Ioan

Invenția are ca obiect sinteza, caracterizarea și modalitatea de evidențiere a activității unui fotocatalizator pe baza de GeO₂ pentru mineralizarea etanolului din faza gazoasă, cu potențial aplicativ în depoluarea aerului sub iradiere cu lumină monocromată dintr-un domeniu spectral larg (360-620 nm), incluzând domeniul vizibil.

Este evident că cele mai recente și eficiente tehnologii de depoluare au la bază materiale noi care utilizează energie verde și regenerabilă, așa cum este energia luminoasă.

Se cunoaște faptul că un număr foarte mare de studii aplicative și de cercetare referitoare la materialele fotoactive și fotocatalizatori au ca element central utilizarea materialelor pe baza de TiO₂ (un semiconductor de referință) și extinderea, chiar în măsură redusă, a aplicabilității acestora din domeniul spectral UV spre domeniul vizibil, prin variate și uneori costisitoare procese tehnologice.

Este știut faptul că, spre deosebire de TiO₂, oxidul de germaniu (simplu sau în structuri compozite) este mai puțin studiat în procese fotocatalitice, majoritatea tehnologiilor implementate până în prezent la scară națională și internațională pe baza acestuia dezvoltând aplicații optoelectronice ale filmelor și pulberilor de GeO₂. Astfel, au fost patentate metode de obținere a **filmelor subțiri** de oxid de germaniu cu aplicații optice pornind de la precursorii Ge(OEt)₄, TDMAGe, Ge(OMe)₄ și depuse prin ALD (atomic layer deposition) [Matero, *Atomic layer deposition of GeO₂, US Patent, Oct. 27 2015, US 9.171.715 B2*], a **fibrelor optice** prin codoparea silicatilor cu GeO₂, Al₂O₃, P₂O₅, F [Fleming, Jr. et al., *Multi-Wavelength, Multimode optical fibers, US Patent, Sept. 2, 2008, US 7.421.174 B2*]. De asemenea, **particule oxidice de germaniu** și silice obținute prin laser piroliza au fost patentate ca și componente ale celulelor solare [Hieslmair et al., *Silicone and germanium oxide particle inks and processes for forming solar cell components and for forming optical*

Az

8

components, US Patent, Mar. 19, 2013, US 8.399.878 B2. Luand in considerare cele mai recente rezultate ale studiilor stiintifice si de cercetare aplicativa regasite in patente si tehnologii, atat la nivel national ca si international, se poate afirma ca **dezvoltarea materialelor fotocatalitice** active, altele decat semiconductorii de referinta studiati intens pana acum, mai ales pentru domeniul vizibil, se incadreza intr-o directie de cercetare cu potential inovator si tehnologic ridicat [*Insulator in photocatalysis: Essential roles and activation strategies, K.Li, S.Zhang, Q.Tan, X.Wu, Y.Li, Q.Li, J.Fan, K.Lv, Chem.Eng. Journal, 426 (2021) 130772*], in special pentru procesele de depoluare a mediului. Astfel, majoritatea studiilor care au ca obiectiv valorificarea GeO_2 ca si **fotocatalizator** au in vedere doparea si modificarea oxidului, nefiind insa observate rezultate semnificative de fotoactivitate la lungimi de unda mai mari de 420 nm. De exemplu, s-a dovedit ca GeO_2 dopat cu N descompune pigmentii sub iradiere in domeniul vizibil, [A. Charanpahari, S.S. Umare, R. Sasikala, *Visible light active N doped GeO_2 for the photodegradation of both anionic and cationic dyes*, Catalysis Communications 40 (2013) 9–12], iar prin modificarea GeO_2 (structura de rutil) cu $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_9$ (melon), s-a realizat splitarea apei sub iradiere la 410 nm (spectrul UV-VIS marcand o deplasare a limitei de absorbtie a luminii de la 280 la 410nm).

Caracterul inovativ al prezentului brevet consta in:

-obtinerea printr-un procedeu de chimie umeda, necostisitor si cu o logistica simpla a unui material fotoactiv pe un domeniu spectral foarte larg, capabil sa absoarba lumina in domeniul UV-NIR (Spectre de absorbtie UV VIS) cu potentiale aplicatii si in biomedicina (Terapie fotodinamica PDT)

-prezentarea unui proces fotocatalitic in care mineralizarea etanolului din faza de gaz are loc sub iradiere cu lumina monocromata, pe un domeniu spectral foarte larg (intre 360-620 nm) si cu o selectivitate de 100%, la CO_2 , acest lucru recomandandu-l pentru utilizarea in tehnologii verzi si eficiente de depoluare a aerului.

Prezenta cerere de patent cuprinde:

I.Procedeul de obtinere a fotocatalizatorului pe baza de oxid de germaniu (GeO_2) modificat cu diciandiamida

II.-caracterizarea morfologica si structurala a materialului sintetizat prin :

Microscopie de forta atomica (AFM), Difractie de raze X (XRD), Spectroscopie UV VIS

III.-caracterizarea functionala a fotocatalizatorului in procesul de fotomineralizare a etanolului din faza gazoasa.

2

I.Exemplul 1

Procesul de obtinere a fotocatalizatorului activ a inclus doua etape sintetice:

-obtinerea unui sol pornind de la etoxidul de germaniu (Germanium IV ethoxide, 97% Alfa Aesar), etanol absolut, apa, acid tartric, NH_4OH , sub controlul strict al temperaturii(0°C) si transformarea acestuia in gel.

-procesarea gelului care cuprinde uscarea, impregnarea cu solutie alcoolica de diciandiamida (Dicyandiamide, 99% Sigma Aldrich) si calcinare in aer la 500°C timp de 3h.

II.Characterizarea GeO_2 simplu si modificat cu diciandiamida $\text{GeO}_2\text{-DCD}$ s-a realizat prin:

-AFM (microscopie de forta atomica)(Figura 1)

Se observa un grad de dispersie mai ridicat pe suport si dimensiuni mai mici ale nanoparticulelor de GeO_2 inainte de modificarea cu diciandiamida.

-XRD (difractie de raze X) (Figura 2)

Se observa un grad redus de cristalizare pentru proba GeO_2 (prezenta liniei de difractie la $2\theta= 25.9$) si transformarea intr-o proba total amorfa dupa modificarea cu diciandiamida ($\text{GeO}_2\text{-DCD}$)

Proba	Faza cristalina identificata	Dimensiune de cristalit (\AA) (Metoda Williamson-Hall)
GeO_2	(conform fisa ICDD 00-036-1463)	198.7
$\text{GeO}_2\text{-DCD}$	-	-

-Spectroscopie UV VIS (Figura 3)

Se observa ca oxidul simplu GeO_2 manifesta un maxim de absorbtie la 380 nm care, dupa modificare cu diciandiamida ($\text{GeO}_2\text{-DCD}$), se transforma intr-un maxim larg localizat intre (400-500 nm) situat in domeniul vizibil, limita de absorbtie a luminii atingand zona NIR. De asemenea, intensitatea de absorbtie a luminii creste semnificativ fata de proba nemodificata.

III. Caracterizarea functionala constand in testarea activitatii fotocatalizatorului pe baza de oxid de germaniu modificat cu diciandiamida ($\text{GeO}_2\text{-DCD}$) s-a realizat intr-un reactor cu fereastra de cuarț, in regim static, la temperatura controlata(18°C). Pulberea fotoactiva (0.03g)

A

a fost dispersata pe un suport plat(2x2 cm) plasat in interiorul reactorului, sub fereastra de quart, in reactor fiind introdus un amestec de Ar/O₂ (22% O₂ in Ar). Dupa inchiderea etansa a reactorului, printr-un septum a fost introdus etanol absolut (10 µl), intreg sistemul fiind mentinut la intuneric timp de 30 minute pentru atingerea echilibrului. Sub iradiere cu lumina monocromata, probele gazoase au fost prelevate din 60 in 60 minute, timp de 3 h, concentratia de CO₂ analizandu-se cu gaz cromatograf echipat cu detector tip conductivitate termica (TCD). Absenta altor compusi secundari s-a evidentiat prin masuratori la aceleasi intervale de timp cu gaz cromatograf echipat cu detector de ionizare in flacara (FID)

Teste de fotocataliza (Figura4)

Pentru catalizatorul modificat cu dicianamida (GeO₂-DCD) se observa mentinerea activitatii fotocatalitice si in domeniul vizibil, pana la 620 nm. In cazul catalizatorului nemodificat (GeO₂), activitatea catalitica, desi semnificativ mai mare sub iradiere cu lumina monocromata la 300 nm si 360 nm, dispare la 400 nm.

5

Obtinerea unui fotocatalizator pe baza de GeO_2 pentru mineralizarea etanolului in faza de gaz sub iradiere cu lumina monocromata pe domeniul spectral larg (360-620 nm)

Anastasescu Crina, Sandulescu Alexandra, Papa Florica, Vasile Anca,
Scarisoreanu Gina Monica, Scarisoreanu Nicu Doinel, Balint Ioan

Revendicari

Revendicarea 1.

Procedeu de obtinere in doua etape, prin chimie umeda, a unui material pe baza de GeO_2 , fotoactiv pe un domeniu spectral foarte larg

Revendicarea 2

Evidentierea activitatii fotocatalitice in procesul de mineralizare a etanolului in faza gazoasa sub iradiere cu lumina monocromata pe domeniul spectral 360-620 nm

A2

Figura 1. AFM (microscopie de forta atomica)

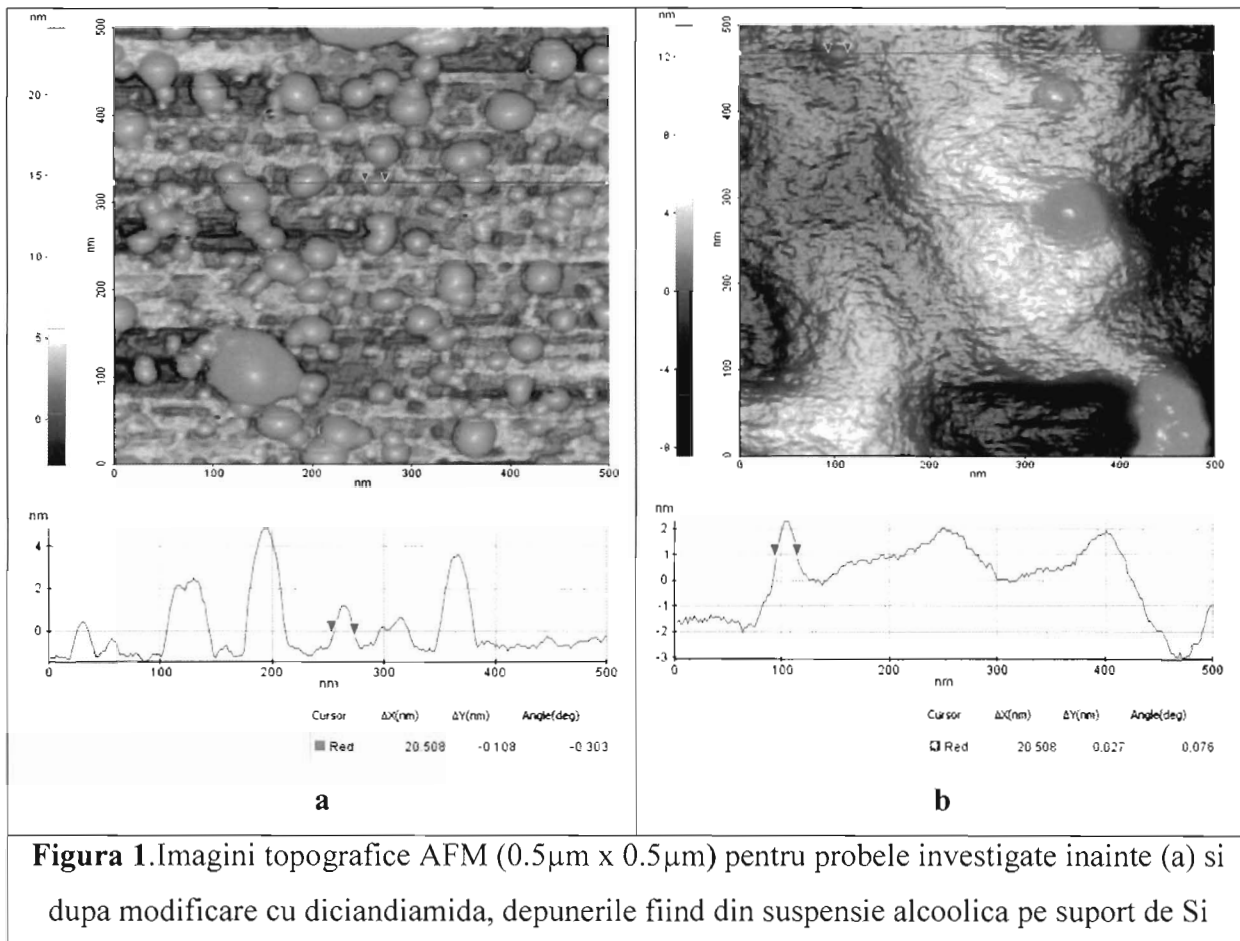
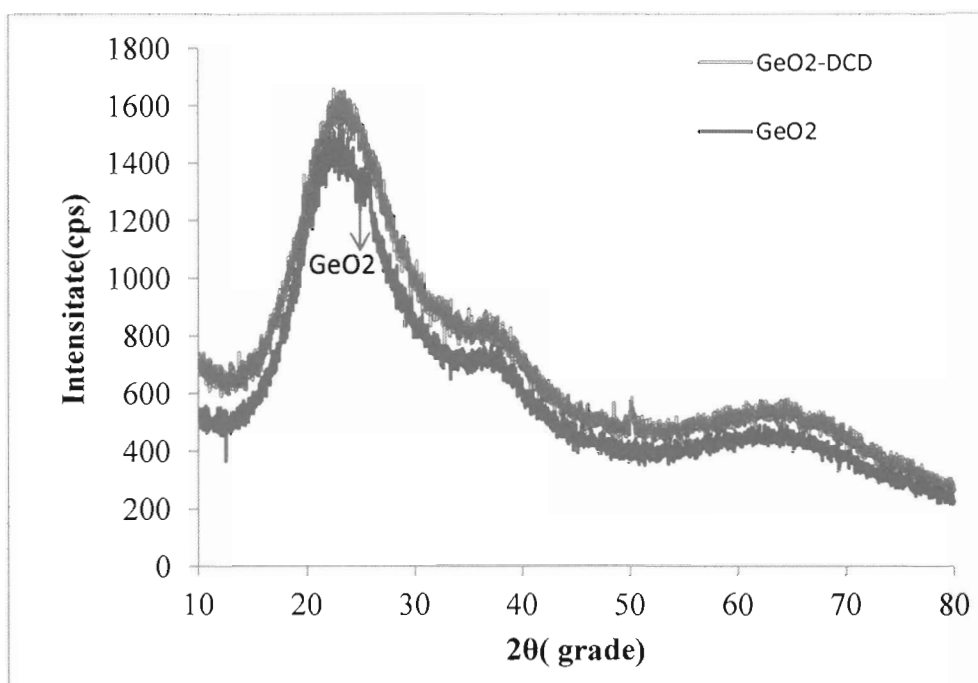
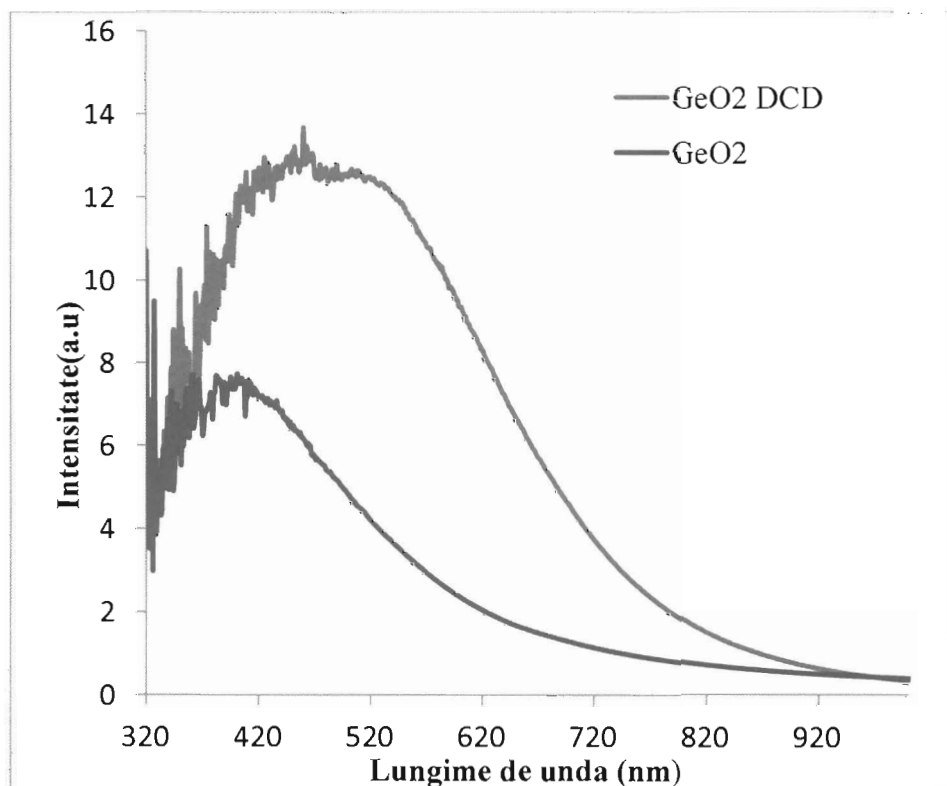


Figura 2. XRD (difracție de raze X)**Figura 2.** Difractograma de raze X inainte(GeO_2) si dupa modificare cu diciandiamida GeO_2 - DCD**Figura 3. Spectroscopie UV VIS****Figura 3.** Spectrele UV VIS indica o banda larga de absorbtie situata intre 330 si 550 nm pentru proba GeO_2 , respectiv 700 nm pentru proba GeO_2 -DC

GA

Figura4. Teste de fotocataliza

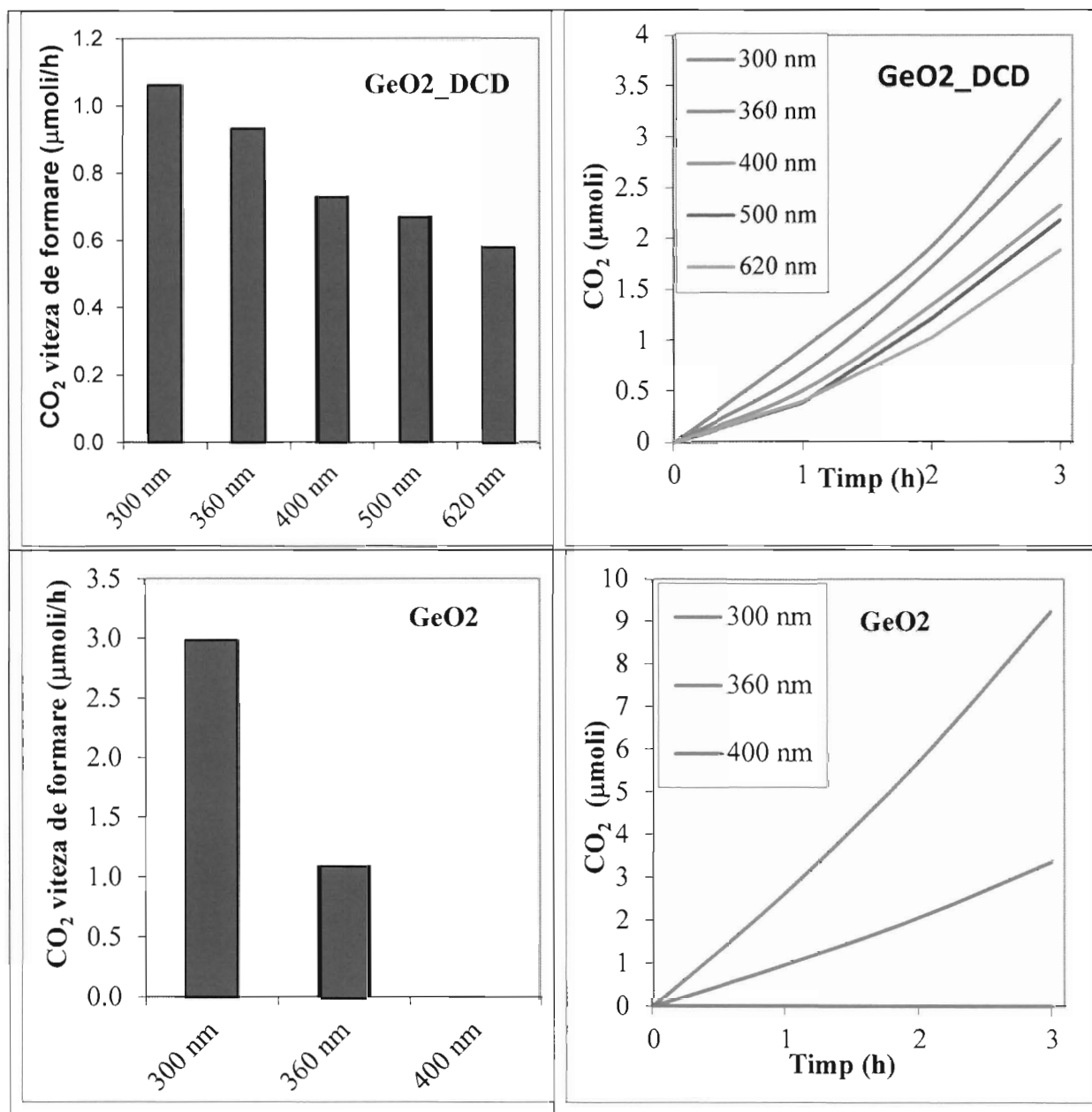


Figura 4. Fotomineralizarea etanolului in faza de gaz in prezenta oxidului de germaniu modificat cu dicianamida (GeO₂-DCD) si nemodificat (GeO₂) sub iradiere cu lumina monocromata exprimata ca viteza de formare a CO₂/h si cantitatea de CO₂ formata (micromoli) timp de 3h

Obținerea unui fotocatalizator pe baza de GeO₂ pentru mineralizarea etanolului în fază de gaz sub iradiere cu lumina monocromată pe domeniul spectral larg (360-620 nm)-
(Titlul inițial)

Anastasescu Crina, Sandulescu Alexandra, Papa Florica, Vasile Anca,
Scarisoareanu Gina Monica, Scarisoareanu Nicu Doinel, Balint Ioan

Revendicari

Revendicarea 1.

Procedeu de obținere a unui fotocatalizator pe baza de GeO₂ prin chimie umedă, **caracterizat prin aceea că** are următoarele două etape :

- a)obținerea unui sol pornind de la etoxidul de germaniu și transformarea acestuia în gel sub controlul strict al temperaturii
- b)procesarea gelului și modificarea acestuia prin impregnare cu dicianhidamida în soluție alcoolică

Revendicarea 2

Procedeu de testare a fotocatalizatorului pe baza de GeO₂ **caracterizat prin aceea că** permite evaluarea procesului de mineralizare a etanolului în fază gazoasă sub iradiere cu lumina monocromată pe domeniul spectral 360-620 nm și determinarea selectivității la CO₂.