



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2021 00602**

(22) Data de depozit: **30/09/2021**

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

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI  
RADIĂȚIEI - INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR  
NR. 409, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:  
• **GONCEARENCO EVGHENII,  
ALEEA SECUILOR, NR.3, BL.5, SC.2, ET.1,  
AP.74, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **MORJAN ION, STR.CAZANULUI, NR.83 V,  
AP.4, COMUNA BERCEI, IF, RO;**

• **GAVRILA-FLORESCU LAVINIA,  
STR.MALCOCI, NR.2, BL.36 B, AP.98,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **FLEACA CLAUDIU,  
ALEEA POIANA CERNEI, NR.4, BL.E4,  
SC.A, ET.7, AP.37, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **SCARISOREANU MONICA,  
STR.VOINICULUI, NR.5, MĂGURELE, IF,  
RO;**  
• **DUMITRACHE FLORIAN, STR.14, NR.27,  
COMUNA 1 DECEMBRIE, IF, RO;**  
• **DUTU ELENA, CALEA FERENTARI NR.15,  
BL.95, SC.4, PARTER, AP.100, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A NANOPARTICULELOR  
DE OXID DE FIER PRIN PIROLIZA LASER ȘI DECORATE  
CU CRISTALITE NANOMETRICE DE PLATINĂ**

(57) **Rezumat:**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a nanoparticulelor de Fe prin piroliză laser și decorate cu cristale nanometrice de Pt, arătând posibilitatea înlocuirii Pt, care are preț ridicat, cu nanostructuri pe bază de oxid de Fe decorat cu NPs de platină, care sunt folosite în catalizatorul zeolitic utilizat la inactivarea poluanților rezultați din gazele de ardere de la motoarele cu ardere internă. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

1) obținerea nanopulberii de oxid de Fe de dimensiuni mici cuprinse între 8...20 nm, de înaltă puritate, cu faza cristalină de tip maghemită/magnetită, folosind metoda pirolizei laser cu laserul de CO<sub>2</sub> cu lungimea de undă de 10,59 μm, utilizând ca precursor pentacarbonilul de Fe într-un mediu de confinare de argon, oxidantul fiind oxigenul sintetic și senzitivantul etilena,

2) obținerea nanoparticulelor de oxid de Fe decorate cu NPs de platină de înaltă puritate prin reacția chimică a suspensiei de etilen glicol cu oxidul de Fe și acidul cloroplatinic la temperaturi ridicate de până la 150°C,

3) controlul asupra dimensiunilor particulelor de 3...4 nm și distribuției NPs de platină pe suprafața nanopulberii de oxid de Fe, realizându-se cu ajutorul cantităților mici de PVP,

4) stabilitatea parametrilor fizici ai nanopulberii de oxid de Fe decorate cu Pt se realizează prin expunerea acestora la temperaturi înalte de 700°C.

Revendicări: 1

Figuri: 4



**DESCRIEREA INVENTIEI****TITLUL INVENTIEI**

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a 221 602	
Data depozit	30-09-2021

**Procedeu de obținere a nanoparticulelor de oxid de fier prin piroliza laser și  
decorate cu cristalite nanometrice de platina**

**DOMENIUL TEHNIC**

Invenția face parte din domeniul tehnologiei materialelor nanostructurate și își propune îmbunătățirea proprietăților fizice și catalitice ale nanoparticulelor de oxid de fier obținute prin piroliza laser, prin decorarea acestora cu cristale nanometrice de platina.

Astfel, nanostructurile catalitice obținute prin depunere/impregnare pe diferite substraturi își propun să înlocuiască suportii catalitici cu Pt pentru descompunerea materialelor poluante din aer, amestec gaze de ardere, apă sau sol.

**STADIUL TEHNICII**

Este cunoscut faptul că platina are proprietăți catalitice care îi permite descompunerea diferitelor compusi, de pildă, descompunerea moleculelor de apă pentru obținerea hidrogenului [1-3], sau diminuarea poluării mediului prin descompunerea metanolului [3,4]. Totuși prețul acestui metal este extrem de mare și volumul posibil de extras din sol este destul de mic [5,6]. În prezent sunt căutate multe materiale noi cu proprietăți catalitice și/sau fotocatalitice pentru a înlocui platina cu scopul de a reduce prețul final al produsului. Astfel, există oxizii de titan [7-9], zinc [10-12] sau fier [13-15], care au posibilitate de amplificare a reacției chimice de descompunere a poluanților fără a-și schimba proprietățile sale fizice. În comparație cu platina, care este destul de universală, alte materiale au posibilități de aplicabilitate pe domenii mai restrânse, deoarece pot fi toxice (se exclude folosirea în biologie), ori necesită metode avansate sau costisitoare, care se regăsesc în prețul final al produsului.

În acest brevet vom prezenta un procedeu de obținere a nanoparticulelor de oxid de fier prin piroliza laser prin creșterea eficacității lor cu ajutorul decorării cu nanocristale de platina. Materialul de bază (oxidul de fier) poate avea diferite faze



cristaline, care depind de parametri și metodele de obținere, fiind cunoscute 3 variante stabile la temperatura camerei: 1) hematită, care are culoarea roșcată; 2) maghemita; 3) magnetită. Primele două formează molecula de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , iar a treia este  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [16-18]. Aceste schimbări în faza cristalină provoacă schimbări în proprietățile magnetice, optice ș.a. În același timp, proprietățile materialului pot fi schimbate cu ajutorul reducerii dimensiunii materialului, ce duce la creșterea suprafeței specifice și amplificarea reacțiilor chimice. Obținerea de nanoparticule de oxid de fier cu faza cristalină, dimensiune și forma controlate prin procesul decorării constituie una din provocările actuale. De exemplu, straturile subțiri de oxid de fier de tip hematită au fost obținute cu ajutorul depunerii electrochimice, stratul format având grosimea de ~250 nm, iar diametrul mediu a pulberii este de ~100 nm [19]. Altă metodă de obținere este sol-gel, unde straturile subțiri de oxid de fier de tip hematită sunt compuse din pulberea de dimensiuni între 44 nm și 64 nm [20]. Ambele metode au necesitat tratarea termică la temperaturi mai mari de 250 °C pentru obținerea acestor nanoparticule de oxid de fier. Mai există și alte metode chimice, unde se folosesc reactanți toxici sau echipamente sofisticate, de pildă, metoda depunerii straturilor atomice [21]. Metoda de sinteză prin piroliza laser [22-24] permite obținerea de nanoparticule uniforme cu dimensiuni controlate (mai mici de 50 nm) [25,26], fără contaminarea probelor și are randament înalt [27]. Un alt avantaj este obținerea nanoparticulelor magnetice de oxid de fier cu diferite faze cristaline sau chiar un mixt între ele (magnetita/ maghemita).

Nanoparticulele de oxid de fier sunt studiate destul de mult și au un potențial de utilizare în diferite domenii, de pildă, pot fi utilizate în medicină [28,29]. Pentru îmbunătățirea activității catalitice, o posibilitate ar fi doparea nanostructurilor de oxid de fier cu atomi/ nanoparticule de platină, lucru care ar duce la diminuarea dimensiunilor cristalitelor fără schimbarea fazei cristaline [19,20]. Procesele catalitice sunt realizate la temperaturi ridicate, în consecință nanostructurile dopate trebuie tratate termic în prealabil. Tratamentul termic poate provoca schimbări de fază a rețelei cristaline și aglomerarea nanoparticulelor în particulele mai mari. Trebuie menționat că doparea cu nanoparticule de Pt duce la micșorarea distribuției atomilor de platină prin volumul nanoparticulei ce duce la scăderea acestor proprietăți. Toate aceste probleme au ca alternativă decorarea nanoparticulelor existente prin metoda reacției chimice unde se poate utiliza orice produs conținând ioni de platina, ca unică soluție. În acest brevet a fost ales acidul cloroplatinic ca sursă de platina deoarece poate fi descompus



la temperatura de 150 °C și este foarte solubil [30]. Solventul este etilen glicol care are temperatura de fierbere de 197,3 °C și este răspândit în industria [31].

### PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENTIA O REZOLVA

Scopul prezentei invenții este de a obține pulbere de oxid de fier de dimensiune nanometrică decorată pe suprafața ei cu cristalite cât mai mici de platină, abordare ce ofera soluții tehnologice noi ca suport optimizat pentru nanocristalele catalitice de platina în reacțiile de inactivare a poluanților rezultați din gazele de ardere la motoarele cu ardere internă pe baza de combustibil-benzina sau motorina.

În prima etapă este sintetizată cu ajutorul metodei de piroliza laser pulbera de oxid de fier. La a doua etapă se decorează suprafața nanopulberii de hematita cu cristalite de platină prin reacția chimică fără schimbări semnificative cristalografice ale oxidului de fier. A treia etapă se referă la tratarea termică a produsului final în cazul necesității îmbunătățirii aderenței nanocristalelor de Pt la suportul nanostructurat de oxid de fier rezultând nanoparticule de oxid de fier structurat pe cele două faze cristaline dominante: hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

În prezent există multe metode de obținere și decorare a oxidului de fier cu atomii de platină [32,33]. Însă, fiecare metoda de obținere și decorare a oxidului de fier cu platina are neajunsuri: 1) coaglomerarea (organizarea) atomilor de platină în cristalite mari; 2) repartizarea nanocristalelor de Pt neuniformă pe suprafața pulberii; 3) schimbarea rețelei cristalografice a oxidului de fier la decorarea cu platină; 4) inactivarea chimică a proprietăților catalitice a produsului final; 5) schimbarea dimensiunilor sau îndepărtarea de pe suprafața suportului a cristalitelor de platină după tratări termice; 6) stabilitatea produsului final la temperaturi înalte; 7) repartizarea dimensiunii nanopulberii pe o distribuție dimensională largă.

Problemele tehnice descrise mai sus sunt eliminate, folosind tehnica de piroliza laser pentru sinteza nanopulberii a oxidului de fier cu o distribuție dimensională îngustă și decorarea ei cu platină, formând cristalite mici (cativa nm). În procedeul de sinteza a oxidului de fier sunt folosiți precursori gazoși (precum argonul, etilena și oxigenul) sau volatili (precum pentacarbonilul de fier), iar pentru decorare sunt folosiți – acidul cloroplatinic, etilen glicolul, polivinil pirolidonul (PVP), hidroxidul de sodiu și acetona.

Această invenție are ca rezultat un produs final rezistent chimic la temperaturi înalte, oferind pulbere cu cristalite distribuite uniform, de dimensiuni mici, la scară nanometrică.



## EXPUNEREA INVENTIEI

Principiul metodei de piroliza laser. Metoda de piroliza laser pentru sinteza de nanoparticule (NPs) de oxid de fier se bazeaza pe transferul energetic rezonant între moleculele senzitivantului (etilena) si fotonii emisi de fasciculul laser cu CO<sub>2</sub>, avand o lungimea de undă de 10,59 μm. Energia este distribuita prin ciocniri intermoleculare si celorlalte specii moleculare din amestecul reactiv, astfel prima descompunere fiind generata la molecula de Fe(CO)<sub>5</sub>. Datorita caracteristicilor unice ale fasciculului laser, si anume de furnizor de energie foarte bine localizat, se pot crea premise pentru un control distinct al zonei de reactive, rezultand NPs cu dimensiuni foarte fine (3-15 nm). Prin variația parametrilor experimentali se poate controla dimensiunea medie a nanoparticulelor, în scopul atingerii unor caracteristici funcționale urmărite. Gradientii de temperatură ridicați și timpii de reacție foarte rapizi implicați în procesul de piroliză laser constituie caracteristici ale procedurii ce conduc la pulberi foarte fine, cu o distribuție a mărimii particulelor uniformă și controlabilă.

### Descrierea procesului de obținere.

Prima etapa este obținerea pulberii de oxid de fier, folosind metoda de piroliza laser. Un laser cu regim, de funcționare continuu de CO<sub>2</sub> avand lungimea de undă 10,59 μm și puterea incidenta de 73 W este focalizat (2 mm) la mijlocul fluxului de gaze cu ajutorul unei lentile de ZnSe cu distanța focala de 33 cm (Fig. 1). Fasciculul patrunde si iese din camera de reacție prin fereastre de ZnSe avand acoperiri antireflex cu transmisie 100%, iar puterea lui este controlată cu ajutorul unui powermetru plasat dupa camera de reactie. Compozitia gazelor din camera de reacție este preponderent formata din gaz inert/ argon: sub forma de flux de gaz pentru spalare ferestre, 300 sccm si de flux gaz pentru confinarea gazelor reactive, 2500 sccm. Presiunea in camera de reactie este menținută la nivelul de 300 mbar prin intermediul evacuării gazelor cu o pompa de vid si a unui sistem de control dupa flux a nivelului de evaluare. Admisia gazelor se face printr-o duza plasata vertical si perpendicular pe fasciculul laser incident (3 mm inferior zonei de iradiere) , aceasta consta din doua tuburi concentrice: astfel fluxul interior este destinat amestecului reactiv, iar cel extern este unul de Ar (mai sus mentionat) avand rolul de a prezerva curgerea laminara a gazelor reactive. Fluxul gazelor reactive consta din urmatorul amestec: etilenă, oxigen sintetic argon și vaporii de pentacarbonil de fier. Fluxul de oxigen este de 100 sccm, argon 50 sccm, etilena – 112 sccm. Etilena antreneaza prin barbotare un flux al vaporilor de



pentacarbonil de fier de 0,315 sccm. Această valoare este calculată din formula prezentată la conferința PARTEC2007 [34].

În timpul sintezei obținem o flacără la intersecția fasciculului laserului focalizat și fluxul de gaze reactive și cu ajutorul gazului de confinare controlăm expandarea flăcării. Ca urmare a coliziunilor între atomi/molecule, creăm condiții termice pentru disocierea moleculelor de pentacarbonil de fier, formarea clusterilor condensabili de fier, oxidarea acestora și creșterea până la nivel nanometric. Această pulbere este în continuare transportată cu fluxul de gaze spre camera de colectare unde se interpune un filtru cu pori submicronici, astfel parte importantă din materialul condensabil se fixează pe suprafața filtrului putând fi detasat și colectat după oprirea sintezei. Ca rezultat obținem pulbere cu rețea cristalină de magnetita/magnemita (Fig. 2) Analizele TEM au fost realizate pe proba etalon proaspăt sintetizată unde se observă că structura cristalină este una de tip monodomeniu, iar distanțarea planelor interatomice corespunde structurii de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dimensiunea Nps variază între 8 și 15 nm.

În a doua etapă, pulberea oxidică obținută este decorată cu nanoparticule fine de platina prin reacție chimică în mediu lichid (metoda umedă). Nanopulberea de oxid de fier (1 g) se dispersează în etilen glicol (40 ml) și se lasă timp de o oră pe baia de ultrasunete pentru a obține o suspensie uniformă. Utilizarea dispersantului potrivit este foarte importantă, în cazul folosirii apei, pulberea începe să se depună în timp foarte scurt după oprirea bii de ultrasunete sau a sonotrodului. Suspensiei de etilen glicol cu oxid de fier îi este redusă aciditatea ( $\text{pH} > 7$ ), adăugând hidroxid de sodiu dizolvat în apă (0.1 molar). Paralel este cântărit acidul cloroplatinic hexahidrat într-o incintă etanșă cu mediu inert (am folosit mediu de  $\text{N}_2$ ), deoarece substanța este foarte hidrofilă/higroscopă. În cazul experimentelor descrise în acest brevet au fost cântărite 24 mg, 80 mg și 136 mg de acid pentru a atinge decorarea cu 1% at., 3% at. și respectiv 5% at. (procente atomice de Pt). Pentru transportarea ușoară a acidului, acesta este dizolvat într-un volum redus de etilen glicol și este adăugat lent și treptat în suspensia cu nanoparticule de oxid de fier în etilen glicol, care este plasat pe un agitator magnetic cu rotații astfel alese încât să nu împrăstie suspensia pe pereți (700-800 rotații/min). Se mai adaugă o cantitate de 30-40 mg de Poli(N-VinilPirrolidona) (PVP) pentru a distribui ionii de precursor de platină uniform pe suprafața nanopulberii de oxid de fier. Suspensia finală este încălzită până la  $\sim 150^\circ\text{C}$  ( $\pm 2-3^\circ\text{C}$ ) și se lasă la agitare timp de 8 ore, cu răcirea ulterioară până la temperatura camerei. Reducătorul ionilor  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  la atomi de Pt este în acest caz glicolaldehida ce se



formeaza in cantitati mici din etilenglicol in urma expunerii la aer la 150 °C. Separarea oxidului de fier decorat cu atomii de platină de la etilen glicol se face cu ajutorul acetonei, după introducerea căreia, pulbera Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Pt decanteaza în scurt timp. Procesul spălării a nanopulberii este repetat de 3-5 ori cu acetona, după care urmeaza uscarea. Pentru reducerea timpului de uscare, se poate introduce în cuptor la temperatura de ~110 °C. In figura 3 se prezinta investigatia prin tehnica TEM (microscopie dprin transmisie) a unui grup de nanoparticule de oxid de fier decorate cu NPs de Pt , cristalitele de Pt avand dimensiunea de particula intre 3 si 4 nm (3.2 nm pentru particula masurata in figura). Se identifica liniile dintre planele cristaline distanțate la 0.226 nm corespunzător planelor de maxim de difracție (111) al Pt. Pulberile decorate au fost tratate termic pentru 3 ore la 500 °C, procesul de incalzire fiind unul controlat cu o rata de crestere de 5 °C /min In final nanoparticulele de oxid de fier decorate cu Pt au dimensiuni de cristalit de ~60 nm relativ la faza hematit si de 45 nm pentru faza magnetita, valorile fiind determinate cu ajutorul formulei Debye-Scherrer Fig. 4 [35].

#### Caracterizarea produsului final.

Produsul final de nanopulbere de oxid de fier decorat cu NPs de platină conține atomii de fier, oxigen și platină (Tabelul 1). Cantitatea atomilor de platină crește cu creșterea ponderii de acid cloroplatinic. Totodată, trebuie de menționat creșterea semnificativă a numărului de atomi de oxigen. Alți atomi, ca sodiu, carbon, azot sau clor nu sunt identificați în spectrul EDAX, ceea ce demonstreaza puritatea inalta a nanostructurilor obtinute prin procedeul ce are la baza piroliza cu laseri si decorarea umeda cu NPs de Pt.

**Tabelul 1. Compoziția finală a nanopulberilor de oxid de fier decorate cu atomi de platina.**

	SF83	SF83Pt1	SF83Pt2	SF83Pt3
O K	56.50	86.01	85.21	84.89
Pt M	-----	0.91	1.00	1.60
Fe K	43.50	13.83	14.30	14.47

Structurarea cristalină a nanopulberii de oxid de fier rămâne neschimbată cu introducerea și creșterea concentrației de atomi de platină. În spectrul XRD (Fig.4) se observă toate liniile corespunzătoare rețelei cristaline a hematitei și magnetitei.



Dimensiunea nanopulberii de oxid de fier, calculată cu ajutorul ecuației Debye-Scherrer [35] este ~60 nm. Cristalite de platina sunt identificate în difractogramele de raze X și au dimensiunea de ~3 nm din evaluarea picului (111) al Pt la probele SF83Pt2 și SF83Pt3).

Suprafața specifică a nanopulberii de oxid de fier este de 33,2 m<sup>2</sup>/g măsurată prin metoda Brunauer–Emmett–Teller (BET). După decorarea NPs de oxid de fier cu platină, suprafața specifică se micșorează valorile de suprafață specifică situându-se între 11.8-13.4 m<sup>2</sup>/g cu un optim/ maxim pentru proba SF83Pt2.

## PREZENTAREA AVANTAJELOR INVENTIEI IN RAPORT CU STADIUL TEHNICII

Metoda descrisă în brevet de decorare a nanopulberii de oxid de fier cu NPs de platină are următoarele avantaje în comparație cu nanopulberi catalitice obținute prin alte tehnici:

- Mod continuu de obținere a nanopulberii de oxid de fier cu dimensiuni mai mici 10 nm și randamentul înalt;
- Compoziția și fazele cristaline a nanoparticulelor de oxid de fier sunt mai bine controlate;
- Metoda de decorare simplă și controlabilă folosind reactanți ușor accesibili și des utilizați în industria de profil;
- Utilizarea unei temperaturi maxime în procesul de decorare de 150 °C aduce avantaje relativ la consumul de energie necesar procesului;
- Permite o paletă destul de largă a ponderii NPs de Pt pe suprafața nanopulberii de oxid de fier fără o modificare semnificativă a omogenității decorării și a morfo-structurii NPs de Pt;
- Suportul nanometric (NPs de oxid de fier), cu suprafața specifică mare (~30 m<sup>2</sup>/g) pentru materialul de decorare conduce la dimensiuni foarte mici (3-4 nm), cu distribuție dimensională îngustă a cristalitelor de platină;
- Un proces de obținere a pulberii decorate cu efecte minime asupra poluării mediului;
- Stabilitatea rețelei cristaline la temperaturi înalte.
- Purity ridicată a nanoparticulelor de oxid de fier





## PREZENTAREA FIGURILOR DIN DESENE

Fig. 1: Schema metodei de piroliza laser indusa cu laser în obținerea pulberii de oxid de fier.

Fig.2 : Imagine HREM de NPs din proba SF83R- etalon

Fig 3 : Imagine TEM si HREM din proba SF83Pt3

Fig.4: Spectrul de difracției a razelor X a nanopulberii de oxid de fier decorate cu diferită concentrație atomilor de platină.

## PREZENTAREA IN DETALIU A UNUI MOD DE REALIZARE CU REFERIRE LA DESENE

Obținerea NPs de oxid de fier este realizată prin piroliza laser, instalația experimentală fiind reprezentată în Fig. 1. La început, instalația de sinteză constă în camera de reacție, camera de colectare și anexe este vidată până la presiunea de 0.1 mbar pentru verificarea etanșeității, pentru a reduce contaminarea și prevenirea reacțiilor chimice nedorite. Materialul camerei de reacție este chimic și termic rezistent la gazele și vapori folosiți. Experimentele sunt realizate cu un laser CO<sub>2</sub> în undă cvasicontinua, având o distribuție energetică Gaussiană și putere maximă de 110 W. Forma și dimensiunile transversale ale fasciculului sunt evaluate cu un material organic ce își modifică culoarea sub iradierea laserului. Ferestrele și lentilele sunt din ZnSe cu un strat antireflector. Duza este poziționată la distanța de 0.2 cm de la linia trecerii laserului, iar fasciculul laser focalizat are o formă circulară ( $\varphi=2$  mm) deasupra centrului duzei. Puterea laserului este măsurată cu powermetru și controlată. Cu ajutorul pompei de vid și a unui sistem de control a ratei de evacuare gaze se menține presiunea constantă și dorită în volumul quasiînchis care trebuie să acopere tot volumul camerei de reacție pentru prevenirea răspândirii necontrolate a precursorului. Camera de colectare a nanopulberii este poziționată între camera de reacție și pompa de vid, unde cu ajutorul filtrului se separă nanopulberea și gazele.

În Fig. 2 se prezintă analiza imaginilor TEM și HREM realizate pe proba etalon proaspăt sintetizată focalizată pe câteva NPs. Se observă că structura cristalină este un tip monodomeniu, iar distanțarea planelor interatomice corespunde structurii de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dimensiunea Nps variază între 8 și 15 nm.



In Fig 3 se prezinta analiza imaginilor TEM si HREM realizate pe proba SF83Pt3 privind morfologia nanostructurilor generate prin decorarea NPs de oxid de fier cu Nps de Pt. Sunt evidentite cu claritate zonele in care NPs de 3-4 nm foarte probabil de Pt, avand un contrast net mai inchis se ataseaza pe suprafata Nps de fier, de dimensiuni net mai mari (~50 nm). Analiza distantarii planelor interatomice indica valori de 0.227 specifice planului Pt(111) de maxima intensitate de difractie de raze X si pe o zona mai extinsa in dreapta sus o distantare la 0.25 nm specifica planului (113) al maghemitei/ magnetitei (XRD, SAED si TEM nu pot face distinctie intre cele doua faze cristaline datorita structurarii asemănătoare).

In Fig.4 avem o suprapunere a difractogramelor de raze X pentru nanopulberile de oxid de fier decorate cu diferite ponderi de NPs de Pt.

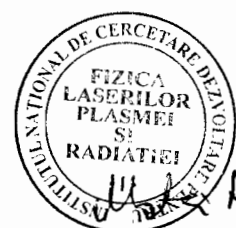
### MODUL IN CARE SE POATE APLICA INDUSTRIAL

Sinteza oxidului de fier nanometric decorat cu Pt pentru a putea fi aplicata la scară industrială implica in primul rind sa existe o instalatie de piroliza cu laser care sa produca pulberile nanometrice. Asa cum rezulta din prezentarea procedurii din paragrafele anterioare procesul de preparare a acestor nanostructuri catalitice are trei zone distincte:

- sinteza de nanoparticule de oxid de fier prin piroliza laser (cu avntajele expuse mai sus)
- decorarea nanoparticulelor cu platina
- tratamentul termic

la care se mai adauga procesul de:

- analiza morfologica si structurala a nanostructurilor rezultate



## REFERINTE

- [1] F. Subhan, S. Aslam, Z. Yan, M. Yaseen, A. Marwat, A. Ahmad. Catalytic reduction of nitrophenol and MB waste water using homogeneous Pt NPs confined in hierarchically porous silica. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 105567 (<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105567>)
- [2] F. Liang, X. Sun, S. Hu, H. Ma, F. Wang, G. Wu. Photocatalytic water splitting to simultaneously produce H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by two-electron reduction process over Pt loaded Na<sup>+</sup> introduced g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalyst. *Diamond and Related Materials*, 108(2020) 107971 (<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107971>)
- [3] J.C. Brown, E. Gulari. Hydrogen production from methanol decomposition over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ceria promoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Communications*, 5 (2004) 431-436 (<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.05.008>)
- [4] A.V. Miller, V.V. Kaichev, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov. Mechanistic study of methanol decomposition and oxidation on Pt(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 8189-8197 (<https://doi.org/10.1021/jp3122177>)
- [5] Jie Li. Composition of the Earth's core. *Encyclopedia of Geology (Second Edition)*, (2021), 150-163 (<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102908-4.00159-4>)
- [6] P.A. Tasker, D.Doidge. The Coordination Chemistry of Extractive Metallurgy. *Comprehensive Coordination Chemistry III (Third Edition)*, (2021) 494-557 (<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102688-5.00063-5>)
- [7] H. Liu, M. Liu, R. Nakamura, Y. Tachibana. Primary photocatalytic water reduction and oxidation at an anatase TiO<sub>2</sub> and Pt-TiO<sub>2</sub> nanocrystalline electrode revealed by quantitative transient absorption studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 296 (2021) 120226 (<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120226>)
- [8] A. Micek-Ilnicka, N. Ogrodowicz, U. Filek, A. Kusior. The role of TiO<sub>2</sub> polymorphs as support for the Keggin-type tungstophosphoric heteropolyacid as catalysts for n-butanol dehydration. *Catalysis Today*, In press (2021) (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.04.021>)
- [9] A. Tiple, P.S. Sinhmar, P.R. Gogate. Improved direct synthesis of TiO<sub>2</sub> catalyst using sonication and its application for the desulfurization of thiophene. *Ultrasonics Sonochemistry*, 73 (2021) 105547 (<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105547>)



- [10] S. Sai Santosh, K. Mani Divya, N. Sasikala, D.V. Surya Prakash, M. Vangalapati. Enhanced catalyst performance copper doped ZnO nanoparticles for removal of dicofol. *Materials Today: Proceedings*, 26 (2020) 1718-1722 (<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.362>)
- [11] N. Nasseh, F.S. Arghavan, S. Rodriguez-Couto, A.H. Panahi, M. Esmati, T.J. A-Musawi. Preparation of activated carbon@ZnO composite and its application as a novel catalyst in catalytic ozonation process for metronidazole degradation. *Advanced Powder Technology*, 31 (2020) 875-885 (<https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.12.006>)
- [12] J. Liu, P. Wang, W. Qu, H. Li, L. Shi, D. Zhang. Nanodiamond-decorated ZnO catalysts with enhanced photocorrosion-resistance for photocatalytic degradation of gaseous toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 257 (2019) 117880 (<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117880>)
- [13] I. del Hierro, Y. Perez, M. Fajardo. Silanization of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles with ionic liquids based on amino acids and its application as heterogeneous catalysts for Knoevenagel condensation reactions. *Molecular Catalysis*, 450 (2018) 112-120 (<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.03.008>)
- [14] Z. Tang, W. Zhang, Yi Li, Z. Huang, H. Guo, F. Wu, J. Li. Gold catalysts supported on nanosized iron oxide for low-temperature oxidation of carbon monoxide and formaldehyde. *Applied Surface Science*, 364 (2016) 75-80 (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.112>)
- [15] Li-Zhi Huang, M. Zhu, Z. Liu, Z. Wang, Hans C.B. Hansen. Single sheet iron oxide: An efficient heterogeneous electro-Fenton catalyst at neutral pH. *Journal of Hazardous Materials*, 364 (2019) 39-47 (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.026>)
- [16] M. Fondell, F. Johansson, M. Gorgoi, L. von Fieandt, M. Boman, A. Lindblad. Phase control of iron oxides grown in nano-scale structures on FTO and Si(100): Hematite, maghemite and magnetite. *Vacuum*, 117 (2015) 85-90 (<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.03.037>)
- [17] A. Bera, A. Bhattacharya, N. Tiwari, S.N. Jha, D. Bhattacharyya. Morphology, stability, and X-ray absorption spectroscopic study of iron oxide (Hematite) nanoparticles prepared by micelle nanolithography. *Surface Science*, 669 (2018) 145-153 (<https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.11.022>)



- [18] S. Hallstrom, L. Hoglung, J. Agren. Modeling of iron diffusion in the iron oxides magnetite and hematite with variable stoichiometry. *Acta Materialia*, 59 (2011) 53-60 (<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.08.032>)
- [19] Gul Rahman, Oh-Shim Joo. Electrodeposited nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films for solar water splitting: Influence of Pt doping on photoelectrochemical performance. *Materials Chemistry and Physics*, 140 (2013) 316-322 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.042>)
- [20] Ya-Ping Hsu, Sheng-Wei Lee, Jeng-Kuei Chang, Chung-Jen Tseng, Kan-Rong Lee, Chih-Hao Wang. Effects of platinum doping on photoelectrochemical properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8(2013) 11615-11623
- [21] M. Labbe, M.P. Clark, Z. Abedi, A. He, K. Cadien, D.G. Ivey. Atomic layer deposition of iron oxide on a porous carbon substrate via ethylferrocene and an oxygen plasma. *Surface and Coating Technology*, 421 (2021) 127390 (<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127390>)
- Gavrila, Popovici, Morjan, Diamandescu, Raditoiu, Raditoiu, Wagner, Badoi, Miron/Metoda de sinteza de np/nanostructuri de TiO<sub>2</sub> prin piroliza cu laser de CO<sub>2</sub>/a 2015 00534
- [22] Popovici / Transfer energetic prin particule solide in zona de sinteză în piroliza cu laser cu laser de nanoparticule / a 2015 00167
- [23] G.W. Rice / Laser synthesis of refractory oxide powders / U.S. Patent, Patent Number: 4,548,798
- [24] Gavrila, Popovici, Morjan /Instalație de sinteză de nanostructuri prin piroliza laser din precursori solizi/ a 2013 00984
- [25] W.R. Cannon, S.C. Danforth, J.H. Flint, J.S. Haggerty, R.A. Marra. Sinterable ceramic powders from laser driven reactions, Part 1: Process description and modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 65 (1982) 324-330 (<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10464.x>)
- [26] M.T. Swihart. (2003) Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8 (2003) 127-133 ([https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00007-4))
- [27] I. Morjan, R. Alexandrescu. New Advances in the Production of Iron-Based Nanostructures Manufactured by Laser Pyrolysis. (2014) ([https://doi.org/10.1007/978-3-662-43899-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-662-43899-2_2))



- [28] A. Panariti, B. Lettiero, R. Alexandrescu, M. Collini, L. Sironi, M. Chanana, I. Morjan, D. Wang, G. Chirico, G. Miserochi, C. Bucci, I. Rivolta. Dynamic Investigation of Interaction of Biocompatible Iron Oxide Nanoparticles with Epithelial Cells for Biomedical Applications. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 9 (2013) 1556-1569 (<https://doi.org/10.1166/jbn.2013.1668>)
- [29] H. Kang, D. Lee, Ki-M. Lee, H.-H. Kim, H. Lee, M.S. Kim, C. Lee. Nonradical activation of peroxymonosulfate by hematite for oxidation of organic compounds: A novel mechanism involving high-valent iron species. *Chemical Engineering Journal*, 426 (2021) 130743 (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130743>)
- [30] A.L. Stepanov, A.N. Golubev, S.I. Nikitin, Y.N. Osin. A review on the fabrication and properties of platinum nanoparticles. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 38 (2014) 160-175
- [31] Abha Bharti, Gouri Cheruvally. Influence of various carbon nano-forms as supports for Pt catalyst on proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 360 (2017) 196-205 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.117>)
- [32] Q. C. Do, Chungman Moon, Seokoh Ko, Seoktae Kang, Am Jang, D. Kim. Hydrothermal decoration of iron oxide nanoparticles on expanded graphite for adsorption of phosphorus. 2015 IEEE 15th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), (2015) 258-261 (<https://doi.org/10.1109/NANO.2015.7388972>)
- [33] Z. Yang, K. Xu, Bei Zhang, Bing Xu, X. Zhang, Chi K. Chang. Photosensitizer decorated iron oxide nanoparticles: bimodal agent for combined hyperthermia and photodynamic therapy. *Proc. SPIE 6139, Optical Methods for Tumor Treatment and Detection: Mechanisms and Techniques in Photodynamic Therapy XV*, 613906 (6 March 2006); (<https://doi.org/10.1117/12.646341>)
- [34] A. Kompch, W. Jin, I.-K. Lee, M. Winterer. Influence of carrier gas on particle size in chemical vapor synthesis of nanocrystalline iron oxide. *Proceedings of International Congress on Particle Technology, PARTEC2007*, 27-29 March 2007.
- [35] A.L. Patterson. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review Journals*, 56 (1939) 978 (<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>)



## REVENNICARILE

Procedura descrisă de obținere a nanoparticulelor de oxid de fier decorate cu platina este caracterizată prin:

- a) Obținerea nanopulberii de oxid de fier de dimensiuni mici (8-20 nm) DE INALTA PURITATE cu faza cristalină de tip maghemita/ magnetita, folosind metoda pirolizei laser cu: laserul de CO<sub>2</sub> cu lungimea de undă 10,59 μm, precursorul – pentocarbonil de fier, mediul de confinare – argon, oxidantul – oxigen sintetic și senzitivantul – etilena;
- b) Obținerea de nanopulberii de oxid de fier decorati cu NPs platină DE INALTA PURITATE prin reacție chimică a suspensiei de etilen glicol cu oxid de fier cu acidul cloroplatinic la temperaturi ridicate (până la 150 °C);
- c) Controlul asupra dimensiunilor (3-4 nm) și a distribuției NPs de platină pe suprafața nanopulberii de oxid de fier cu ajutorul cantităților mici de PVP
- d) Stabilitatea parametrilor (caracteristici) fizici ai nanopulberii de oxid de fier decorat cu platina la expunerea la temperaturi înalte (700 °C).



## DESENELE EXPLICATIVE

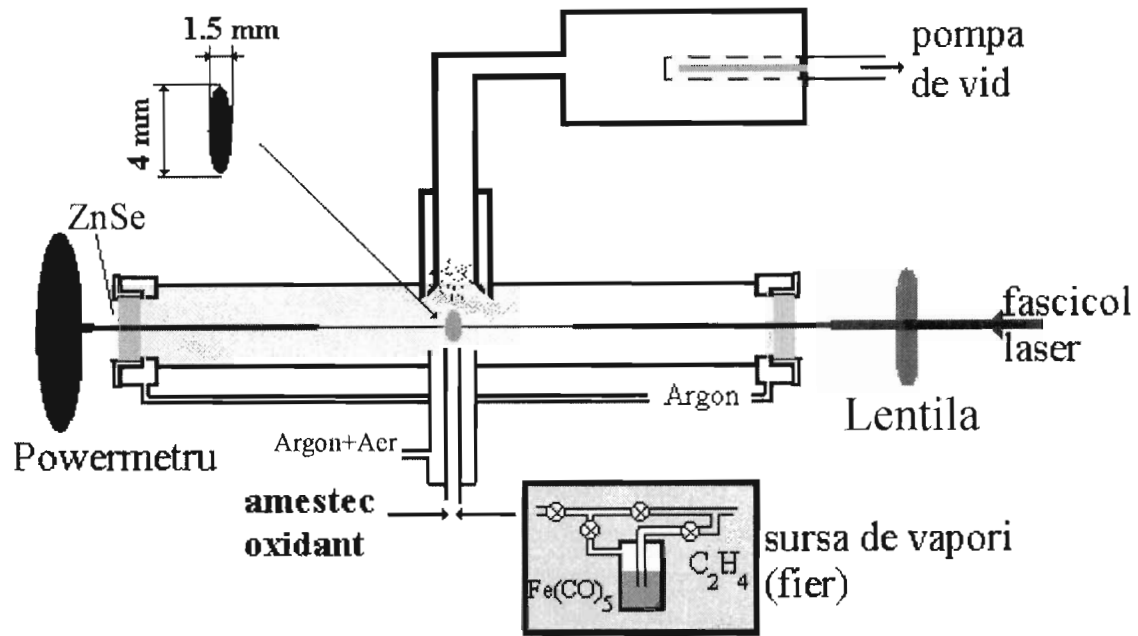


Fig. 1: Schema metodei de piroliza laser indusa cu laser în obținerea pulberii de oxid de fier.

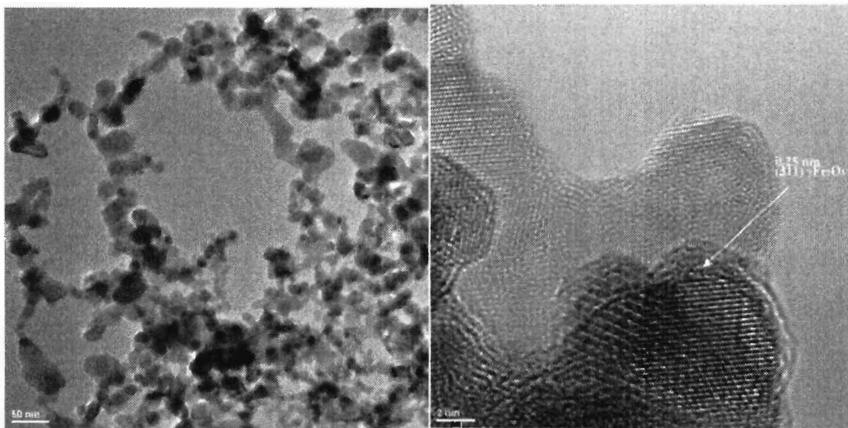


Fig.2 : Imagine HREM de NPs din proba SF83R- etalon



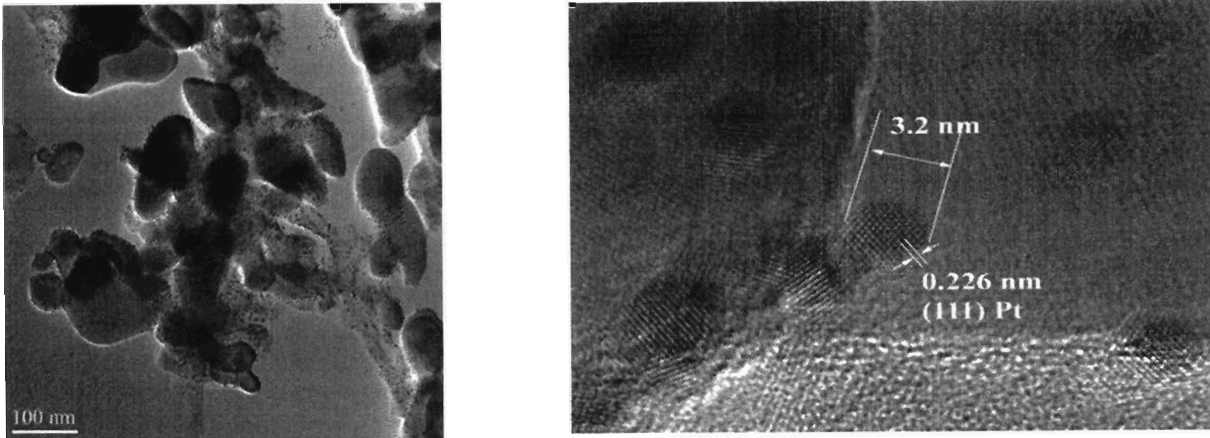


Fig 3 : Imagine TEM si HREM din proba SF83Pt3

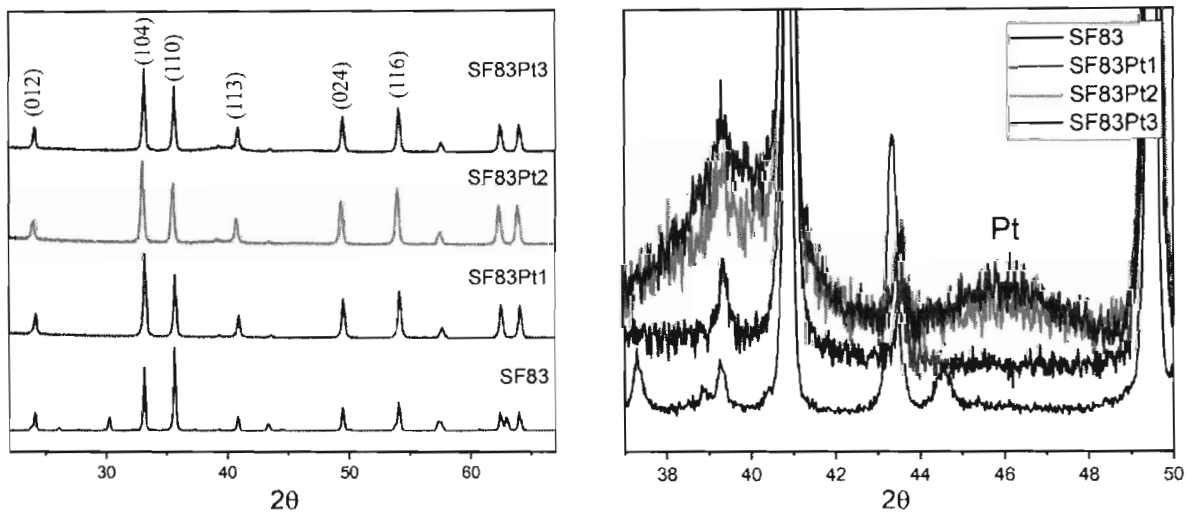


Fig. 4: Difractograme de raze X a nanopulberii de oxid de fier Decorate/ nedecorate cu diferite concentrații de NPs de platină: stanga imagine in ansamblu; dreapta zona maximului de difracție specific Pt (111).

