



قوه قضائیه

سازمان ثبت اسناد و املاک کشور

# گواهی نامه ثبت اختراع



۰۳۶۹۹۰ الف/۸۹

مشخصات مالک: حسین عبداللهی ۲۵٪- امیر ارشاد لنگرودی ۲۵٪- علی سلیمی ۱۰٪- اعظم رحیمی ۱۰٪- پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران ۳۰٪

به نشانی تهران ۱۵ کیلومتر ۱۵ تهران کرج شهرک پژوهش پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

مشخصات مخترع: حسین عبداللهی- امیر ارشاد لنگرودی - علی سلیمی - اعظم رحیمی

به نشانی فوق تابعیت دولت جمهوری اسلامی ایران

عنوان اختراع: تهیه پوششهای نانو کامپوزیت هیبریدی فوتوکاتالیست بانانو ذرات هسته - پوسته  $TiO_2-SiO_2$  به روش سل - ژل

طبقه بندی بین المللی:

حق تقدم:

شماره و تاریخ اظهار نامه اصلی:

محل ثبت:

شماره و تاریخ ثبت اختراع: ۱۳۹۱/۰۵/۱۰-۷۶۲۹۶	شماره و تاریخ ثبت اظهار نامه: ۱۳۹۱/۰۳/۰۳-۱۳۹۱۵۰۱۴۰۰۰۳۰۴۹۸۷	مدت حمایت: ۲۰ سال از تاریخ ۱۳۹۱/۰۳/۰۳ تا ۱۳۹۱/۰۳/۰۳
--	--	---

امضاء: 	تاریخ: ۱۳۹۱/۰۷/۱۰	مهرداد الیاسی	اداره کل مالکیت صنعتی رئیس اداره ثبت اختراعات
--	-------------------	---------------	--

\* خانم گواهی نامه: توصیف ادعا، خلاصه توصیف و نقشه

\* در صورت تعدد مخترعین، مالکین و یا تغییرات مراتب شرح ندرج در دفتر گواهی نامه می باشد.

ت (۳۰) الف-۳-۸۹

۵۵۰۰  
ریال

## توصیف اختراع

### زمینه فنی اختراع

امروزه، سنتز نانوذرات سرامیکی ( ذراتی که حداقل اندازه یکی از ابعاد آن زیر ۱۰۰ نانو متر باشد) به علت خواص نوری، الکترونیکی و قابلیت چگالش بهتر، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این ذرات در ساخت پوششهای مختلفی از جمله پوششهای فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار می گیرند. پوشش های فوتوکاتالیست بر روی سطوحی که در تماس با آلودگی هستند به کار برده می شوند. هم اکنون این نوع پوشش ها به دو شکل پوشش های آلی و غیر آلی تولید می شوند. عامل تأثیر گذار مهم در عملکرد این دسته از پوشش های هوشمند، اکسیدهای فیزی نیمه هادی و فوتوکاتالیست هایی نظیر  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$  و  $\text{ZnO}$  هستند که از میان آنها استفاده از دی اکسید تیتانیوم به دلیل پایداری شیمیایی بالا، سمیت پایین، خواص الکتریکی، نوری و فوتوکاتالیستی خوب و ارزان بودن رایج تر است. کاربرد و کارایی  $\text{TiO}_2$  به شدت تحت تاثیر ساختار بلوری، شکل و اندازه ذرات (و در نتیجه سطح موثر) آن است. روش های مختلفی برای تهیه دی اکسید تیتانیوم فوتوکاتالیست بکار برده میشود که می توان به دو دسته کلی تقسیم بندی کرد: روش شیمی مرطوب مانند روش سل ژل و روش های خشک مانند روش ایروسول که هر کدام نتیجه متفاوتی در پی دارد. دی اکسید تیتانیوم سه حالت بلوری آناتاز، روتیل و بروکلیت است که ساختار کریستالی آناتاز آن دارای خاصیت فوتوکاتالیستی بالایی است. جفت های حفره- الکترون دی اکسید تیتانیوم در اثر تابش نور ماورابنفش در داخل ذرات تولید و به سطح مهاجرت کرده و سبب ایجاد اثر بوزدایی، ضد باکتری، گند زدایی، ضد قارچ و تصفیه آب و پاکسازی هوا خواهند شد.

### مشکلات فنی، کار های انجام شده پیشین و بیان اهداف

امروزه به دلیل خاصیت فوتوکاتالیستی مطلوب نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آناتاز این نانوذرات به صورت تجاری و در حالت پودر سفید رنگ تولید میشود. رنگ سفید این نانوذرات موجب کاهش شفافیت پوشش های تهیه شده می شود. همچنین به دلیل وجود ناخالصی فاز های دیگر علاوه بر فاز بتوری آناتاز و اندازه بزرگ کریستال ها موجب کاهش قدرت فوتوکاتالیستی این نانوذرات می شود که در برخی کاربردها جواب گوی نیاز ها نیست.

رشد نگرانی های عمومی در آلودگی آبهای زیر زمینی موجب انجام تحقیقات بسیاری در سم زدایی از آب گردید. برای استفاده از عملکرد فوتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$ ، از پودر  $\text{TiO}_2$  و پوشش دهی آن بر سطح یک ماده پایه در جریان فاضلاب یا آب استفاده شده و سپس در معرض پرتو UV قرار میدهند. به هر حال هزینه استفاده از این نانوذرات و هزینه بازیابی آنها در این روشها قابل توجه است. در زمینه بهبود قدرت

فوتوکاتالیستی این نانوذرات تلاش های فراوانی انجام شده است. از جمله می توان به بررسی تاثیر میزان کریستالینیت این نانوذرات و تاثیر ترکیبات نیمه هادی مانند ترکیب سیلانی بر میزان فوتوکاتالیستی اشاره کرد. ولی با این حال سرعت و شدت اثر را هیچ یک به تنهایی بهبود نمی دهند. در پاره ای از کاربردها که زیبایی سطح نیز مورد توجه است نیاز به پوشش شفاف حاوی این نانوذرات می باشد. برای این قبیل از کاربردها از پیش ماده های الکوکسید تیتانیوم به روش سل-زل در دمای پایین و تحت تقصیر بازگشتی استفاده شده است. ولی نانوذرات به دست آمده خواص فوتوکاتالیستی قابل توجهی ندارند. از طرف دیگر وجود این نانوذرات در ماتریس پلیمری پوششهای آلی تحت نور ماوراءبنفش موجب تخریب خود این پوشش ها می شود. همچنین در پلیمر های معدنی علاوه بر این که چسبندگی و سایر خواص مورد نیاز در حد مطلوبی برآورده نمی شود بلکه تحقیقات نشان داده است که میزان قدرت فوتوکاتالیستی این نانوذرات در ماتریس پلیمر معدنی بسیار کم است.

بنابراین جهت رفع مشکلات بیان شده در این اختراع پوشش های هیبریدی آلی-معدنی ساخته شد. که هدف از آن: ۱) تهیه نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با بلورینگی صد در صد آناناز (۲) افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات آناناز تهیه شده، ۳) ارائه روشی برای تهیه نانوذرات با شفافیت بسیار مطلوب (۴) افزایش اندازه ذرات جهت سهولت بازیابی این نانوذرات همزمان با افزایش سطح موثر (۵) تهیه پوشش فوتوکاتالیست که دارای خواص فیزیکی و مکانیکی خوب بوده و با ایجاد چسبندگی مناسب در برابر تخریب فوتوکاتالیستی مقاومت می کند. ۶) تاثیر لایه سیلانی بر خاصیت فوتوکاتالیستی پوشش بدلیل افزایش تعداد گروههای هیدروکسل در سطح ذرات و منفی تر شدن نوار رسانش تیتانیوم دی اکساید (که نشان دهنده بالا بودن تعداد الکترونها در دسترس جهت انجام واکنشهای فوتوکاتالیستی میباشد)

### ارائه راه حل

در این اختراع پوشش های نانوکامپوزیتی بر پایه دی اکساید تیتانیوم آناناز و پیش ماده های سیلانی به روش سل-زل (هسته پوسته شدن) تهیه شد. پوشش های تهیه شده در این اختراع دو نوع مختلف بصورت پوشش با شفافیت بالا (بدلیل داشتن حالت سل) و قدرت فوتوکاتالیستی متوسط و پوشش های با شفافیت کم ولی قدرت فوتوکاتالیستی بالا برای کاربردهای مختلف می باشند.

جهت ساخت این نوع پوشش ها مراحل زیر انجام شد.

**مرحله اول:** تهیه نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آناناز از  $Ti(OR)_4$

قبل از استفاده از پیش ماده تیتانی در ساخت محلول سل جهت جلوگیری از واکنش های ناخواسته از عمل کیلیت کننده استفاده می شود.



۱- محلول سل که در پوشش شفاف استفاده می شود به روش تقطیر بازگشتی دی اکسید تیتانیوم در محدوده دمایی  $200^{\circ}\text{C}$  -  $80^{\circ}\text{C}$  تهیه می شود.

۲- برای پوشش با قدرت فوتوکاتالیستی بالا (تهیه پودر آناز)، نمونه های محلول سل تقطیر نشده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  -  $600^{\circ}\text{C}$  کلسینه میشوند.

در هر دو حالت نانو ذرات کروی شکل با قطر کمتر از  $100$  نانومتر بدست می آید. ابعاد کریستالی بدست آمده در محدوده زیر  $50$  نانومتر در محلول سل سبب میشود ذرات از شفافیت بالایی برخوردار باشند و مانع از تفرق نور در کاربردهای پوشش دهی گردد. در صورتی که در هنگام کلسینه کردن اندازه کریستال ها رشد کرده و در محدوده زیر  $70$  نانومتر حاصل میشود. در این صورت با وجود اینکه فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش می یابد ولی پودر حاصل سبب کدر شدن جزئی پوشش نهایی میشود. به منظور بررسی ساختار کریستالی، نانوذرات به دست آمده تحت آزمون تفرق اشعه ایکس قرار گرفت.

#### مرحله دوم: ایجاد ساختار هسته-پوسته

ابتدا از پیش ماده سیلانی محلول سل تهیه شده و سپس این محلول سل با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آناز تهیه شده در مرحله قبل مخلوط می گردد. مخلوط حاصل جهت رسیدن به ساختار هسته-پوسته مناسب تحت دما و زمان های مشخصی همزده می شود.

#### مرحله سوم:

در آخرین مرحله محلول با ساختار هسته پوسته از مرحله دوم در محلول سل ترکیب آلی-معدنی حاوی گروه های سیلانی دیسپرس می شود. مخلوط فوق در دمای محیط در زمانهای معینی همزده می شود. محصول نهایی بر روی سطح مورد نظر اعمال و پس از خشک شدن فیلم تحت آزمون های بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی و آنتی باکتریالی قرار گرفت. برای رسیدن به فرمولاسیون بهینه پارامترهای مختلفی از جمله دما، زمان، pH محلول سل و نسبت ترکیب سیلانی به دی اکسید تیتانیوم بررسی شد که برخی فرمولاسیون ها در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: بررسی پارامترهای مختلف

Ti(OR) <sub>4</sub> : عامل کیلیت ساز	Ti(OR) <sub>4</sub> : پیش ماده سیلانی	pH محلول سل دی اکسید تیتانیوم	زمان هم زدن محلول سل دی اکسید تیتانیوم
۳:۱	۱:۲	۱.۵	۲ ساعت
۲:۱	۱:۱	۲	۴ ساعت
۱:۱	۲:۱	۲.۵	۸ ساعت
۱:۲	.....	۳	۱۲ ساعت

### روش تهیه نانو کامپوزیت به همراه یک مثال اجرایی

مرحله اول: برای تهیه محلول سل  $TiO_2$  پس از رقیق شدن پیش ماده تیتانی مثل تتران- $n$ -بوتیل اورتوتبتانات (TBT) در الکل و همگن کردن آن به مدت یک ساعت، برای کنترل سرعت واکنش هیدرولیز از ترکیبات کیلیت ساز مثل استنول استات (Acac) بر روی آن اضافه میشود. بعد از هیدرولیز کامل جهت رسیدن به ذرات کریستالی در محلول سل، محلول فوق در محیط کنترل شده اسیدی در دمای حدود  $50^{\circ}C$  به مدت ۸۰ به مدت زمان مشخص تحت تقطیر بازگشتی همزده میشود. همچنین برای تهیه نانوذرات آنتاز بودری

محلول سل هیدرولیز شده در کوره تا دمای حدود  $500^{\circ}C$  و به مدت زمان مشخص قرار داده می شود. مرحله دوم: برای تهیه نانوذرات هسته-پوسته آنتاز-سیلیس ابتدا پیش ماده سیلانی همچون تترانوکسی اورتو سیلیکات (TEOS) در دمای اتاق و به مدت حدود ۱ ساعت توسط عامل هیدرولیز کننده هیدرولیز شد. نانوذرات تیتانیوم اکسید در حضور محلول سل سیلانی به مدت حدود ۱۲-۴۸ ساعت هم زده و برای تکمیل واکنش تراکم ذرات سیلانی آمورف بر روی ذرات تیتانیوم اکسید کریستالی محلول فوق در دمای حدود  $50^{\circ}C$  و به مدت زمان مشخص تحت تقطیر بازگشتی قرار داده شد.

مرحله سوم: برای تهیه ماتریس پیمیری طی فرآیند سل ژل پیش ماده الی معدنی همچون ۳ گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPTMS) در دمای اتاق و به مدت حدود ۱ ساعت توسط عامل هیدرولیز کننده به آزامی هیدرولیز شد. سپس نانوذرات هسته پوسته شده مرحله دوم به آن اضافه شده و برای توزیع بهتر و تشکیل پیوند های Si-O-Si بین پوسته سیلانی ذرات و بخش معدنی هیبرید الی معدنی محلول فوق در دمای اتاق و به مدت زمان مشخص هم زده شد. برای تشکیل پیوندهای عرضی یک عامل شبکه ای کننده مثل (BPA) به پوشش الی معدنی اضافه شد. پوشش بدست آمده بر روی لام

شیشه ای روکش شده و در دمای حدود  $130^{\circ}\text{C}$  به مدت زمان مشخص جهت تکمیل واکنش پخت قرار داده می شود.

جدول ۲: نسبتهای مولی به کار رفته برای تهیه محلول سل تیتانیوم اکسید آمورف

عامل کینیت ساز Acac/ TBT	TBT/الکل	TBT/آب
۱	۴۰	۱۰۰

جدول ۳: نسبتهای مولی به کار رفته برای تهیه پوشش نانوکامپوزیت فوتوکاتالیستی

TBT/TEOS	Ethanol/GP TMS	Ethanol/T EOS	GPTMS/BPA	H <sub>2</sub> O/T EOS	H <sub>2</sub> O/GP TMS	GPTMS/T EOS
۱	۵	۵	۲	۴	۳	۸

### خلاصه نتایج

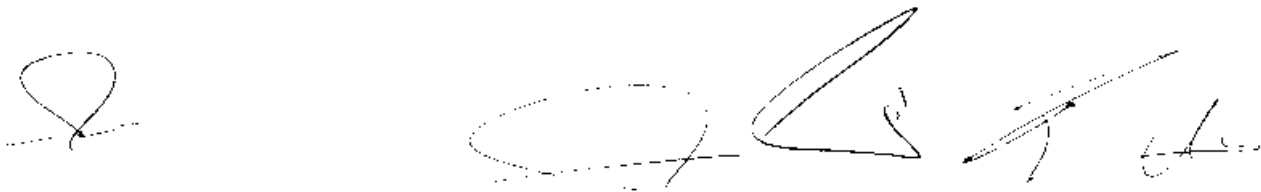
- نتایج حاصل از TEM نشان می دهد که اندازه ذرات تهیه شده در حد نانو (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) بوده همچنین تشکیل لایه  $\text{SiO}_2$  بر روی هسته  $\text{TiO}_2$  را تایید می کند.
- به وسیله آزمون میکروسکوپ الکترون روبشی و با تکنیک EDX توزیع خوب نانوذرات آنتاز در پوشش نهایی تایید شد.
- به وسیله آزمون cross-cut چسبندگی هر دو پوشش به دست آمده بر روی سطوح شیشه ای و فلزی انجام شد و چسبندگی مطلوب پوشش ها تایید شد.

## مزایای اختراع

- ۱ پوششهای تهیه شده در این اختراع دارای خاصیت فوتوکاتالیستی تحت نور ماوراء بنفش می باشند.
- ۲- این پوششها دارای چسبندگی بسیار خوب بر روی سطوح فلزی، شیشه و منسوجات می باشند.
- ۳- افزایش اندازه ذرات جهت سهولت بازیابی این نانوذرات همزمان با افزایش سطح موثر
- ۴- افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی بدلیل حضور پیش ماده سیلانی از طریق افزایش مساحت سطح و همچنین بازیابی هر چه راحتتر دی اکسید تیتانیوم
- ۵- مقاومت پوشش در برابر تخریب فوتوکاتالیستی با ایجاد چسبندگی مناسب

## بیان صریح کاربرد

پوشش های تهیه شده در این اختراع با فرمولاسیونهای خاص در زمینه پوششهای ابرن و خود تمیز شونده، مواد پاک کننده لکه های شیشه، در صنعت نساجی برای تهیه پارچه های خود تمیز شونده، همچنین در صنایع رنگ و روکش، تمیزکننده هوا و تصفیه آب و فاضلاب کارایی دارند.



## خلاصه اختراع

نانوذرات سرامیکی ( ذراتی که حداقل اندازه یکی از ابعاد آن زیر ۱۰۰ نانو متر باشد) در ساخت پوششهای مختلفی از جمله پوششهای فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار می گیرند. پوشش های فوتوکاتالیست بر روی سطوحی که در تماس با آلودگی هستند به کار برده می شوند. رشد نگرانی های عمومی در آلودگی آبهای زیر زمینی موجب انجام تحقیقات بسیاری در سم زدایی از آب گردید. برای استفاده از عملکرد فوتوکاتالیستی  $TiO_2$ ، از پودر  $TiO_2$  و پوشش دهی آن بر سطح یک ماده پایه در جریان فاضلاب یا آب استفاده شده و سپس در معرض پرتو UV قرار میدهند. به هر حال هزینه استفاده از این نانوذرات و هزینه بازیابی آنها در این روشها قابل توجه است. از طرف دیگر وجود این نانوذرات در ماتریس پلیمری پوششهای آلی تحت نور ماوراءبنفش موجب تخریب خود این پوشش ها می شود. همچنین در پلیمر های معدنی علاوه بر این که چسبندگی و سایر خواص مورد نیاز در حد مطلوبی برآورده نمی شود بلکه تحقیقات نشان داده است که میزان قدرت فوتوکاتالیستی این نانوذرات در ماتریس پلیمر معدنی بسیار کم است. بنابراین جهت رفع مشکلات بیان شده در این اختراع پوشش های هیبریدی آلی-معدنی با خاصیت فوتوکاتالیستی افزایش یافته، با شفافیت بسیار مطلوب ساخته شد. پوششهای نانوکامپوزیتی هیبریدی فوتوکاتالیستی فوق صی سه مرحله شامل: تهیه نانوذرات دی اکسید تیتانیوم انا تا ز، تهیه ساختار هسته-پوسته و مرحله پلیمریزاسیون جهت تشکیل هیبرید آلی معدنی طی فرایند سل-ژل می باشد. محصول نهایی بر روی سطح مورد نظر اعمال و پس از خشک شدن فیلم تحت آزمون های بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی و آنتی باکتریالی قرار گرفت. برای رسیدن به فرمولاسیون بهینه پارامترهای مختلفی از جمله دما، زمان، pH محلول سل و نسبت ترکیب سیلانی به دی اکسید تیتانیوم بررسی شد.

