



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 01076**

(22) Data de depozit: **28/12/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2017** BOPI nr. **10/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2014 BOPI nr. **6/2014**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE,
STR. EROU IANCU NICOLAE NR.126 A,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **SOMĂCESCU SIMONA,
ȘOS.PANTELIMON NR.231, BL.69, SC.B,
ET.7, AP.78, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **SCURTU RAREȘ GEORGE,
STR. DREPTĂȚII NR. 17, PLOIEȘTI, PH,
RO;**
• **DINESCU ADRIAN MIRON,
STR. BUJORILOR NR. 4, BL. G3, SC. B,
ET. 1, AP. 20, MĂGURELE, IF, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**KR 20080091653 (A); CN 102008961 (A);
KR 20060114060 A**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A OXIZILOR BINARI
NANOSTRUCTURAȚI DE TIP ZnO-TiO₂, RESPECTIV,
ZnO-TiO₂ DOPAT CU Fe**



1 Invenția se referă la procedeul de sinteză a oxizilor binari nanostructurați de tip ZnO-
-TiO₂, respectiv ZnO-TiO₂ dopat cu Fe, materialele nanostructurate obținute sunt cristaline,
3 poroase, cu suprafețe specifice de aproximativ 70 m²/g și stoichiometrie experimentală foarte
apropiată de cea calculată teoretic.

5 Se cunosc procedee de obținere a ZnO folosind surfactanți ca agenți de direcționare
a structurii. Astfel de procedee presupun metode mai complexe, cum ar fi metoda emulsiei
7 inverse, care presupune organizarea surfactanților în diferite medii organice.

9 Oxizii mai sus menționați prezintă inconvenientul obținerii doar a oxizilor simpli și
micști ai metalelor tranziționale cu distribuții relativ largi ale dimensiunilor porilor. Pe de altă
parte, în cazul impregnării, gradul de omogenitate al componentei care se impregnează este
11 redus, producându-se astfel aglomerări de particule.

13 ZnO este un semiconductor de tip n-tip, având lărgimea benzii interzise (band gap)
de 3,3 eV. Caracteristicile sale electronice pot fi controlate prin doparea cu alte elemente sau
prin controlul condițiilor de sinteză. De asemenea, găsirea de noi metode de depunere a
15 filmelor oxidice, continue, omogene și cu cost scăzut reprezintă o direcție de cercetare
pentru multe grupuri de cercetători. Aceste proprietăți au fost îmbunătățite prin modificarea
17 compoziției printr-un procedeu care presupune sinteza directă, obținându-se astfel oxizi
binari cu stoichiometrie controlată din faza de preparare.

19 Este cunoscută, din cererea de brevet **KR 20080091653 (A)**, prepararea unei pulberii
anorganice compozit prin co-precipitare sau impregnare, fiind utilizată în mod util pentru
21 blocarea UV, și conținând un oxid metalic, cum ar fi CeO₂, TiO₂, Fe₂O₃ sau ZnO este
impregnată într-o pulbere anorganică sau un polimer organic.

23 De asemenea, se cunoaște, din cererea de brevet **CN 102008961 (A)**, sinteza
nanocristalelor de dioxid de titan dopat cu cobalt, care cuprinde etapele de dizolvare a
25 acidului sulfuric concentrat sau a acidului clorhidric în soluție de apă deionizată, prepararea
soluției de apă deionizată-alcool, respectiv dizolvarea unor săruri anorganice sau oxid de
27 cobalt și sare anorganică de cobalt sau oxid de cobalt dizolvat în alcool, cu obținerea unui
alcoxid de titan, reglarea pH-ului la 1...6 cu sodă caustică, pentru a se obține soluție
29 transparentă, dizolvarea hidroxidului de sodiu în alcool sau dizolvarea amoniacului în apă,
urmată apoi de agitare, spălare, separare, uscarea, apoi măcinarea pentru uniformizarea
31 dimensiunilor particulelor.

33 Se cunoaște, din **KR 20060114060 A**, o metodă de formare a peliculei de dioxid de
titan sub formă de anatas dopat cu cobalt, folosind depunere laser pulsată, ce are
caracteristici semiconductoare feromagnetice și cuprinde etape de amestecare a dioxidului
35 de titan și cobalt pentru a forma un prim amestec lichid, uscarea timp de 22 h la o tempe-
ratură de 80...100°C, și pulverizarea, filtrarea, recristalizare prin calcinare timp de 2...4 h la
37 850...950°C, și un al doilea amestec lichid, în care pulberea a fost recristalizată din
amestecul lichid prim, care este apoi uscat, pulverizat, filtrat, forma anatas obținându-se la
39 1400...1500°C, după 5...7 h.

41 Problema tehnică, așa cum rezultă din descriere, constă în obținerea unor oxizi binari
de tip ZnO-TiO₂, respectiv ZnO-TiO₂ dopat cu Fe, cu omogenitate ridicată, bună dispersie
a componentei active și o foarte bună porozitate.

43 Oxizii nanostructurați conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea
că permit obținerea directă de oxizi binari, cu dimensiuni de particulă sub 20 nm, cu grad de
45 omogenitate ridicat al componentelor chimice, o foarte bună dispersie a componentei active
și o foarte bună porozitate. Procedeul de sinteză oferă avantajul că, în oxizii binari și oxizii
47 binari dopați cu Fe, este favorizată doar formarea fazei anatas pentru TiO₂, conducând la
îmbunătățirea performanțelor senzitive ale acestor materiale.

Oxizii binari de tip ZnO-TiO₂ și ZnO-TiO₂ dopat cu Fe, sintetizați prezintă două faze cristaline, una caracteristică oxidului de zinc, de tip wurtzite, și una de tip anatas, caracteristică dioxidului de titan, cu omogenitate ridicată și dimensiuni de particulă sub 10 nm.

Procedeul de sinteză conform invenției constă în patru etape:

Etapă I: Dispersarea surfactantului în apă deionizată pentru organizarea acestuia sub formă micelară și formarea micelilor de asociație.

Etapă II: Încorporarea precursorilor anorganici cu ajutorul micelilor de asociație formate.

Etapă III: Precipitarea ionilor din soluția micelară folosind o soluție apoasă 25% de amoniac pentru formarea precipitatului ultrafin.

Etapă IV: Reglarea pH-ului la valoarea 3, folosind acid acetic glacial.

Etapă V: Izolarea precipitatului prin centrifugare urmată de tratament termic, în scopul îndepărtării surfactantului, precum și în scopul stabilizării rețelei cristaline.

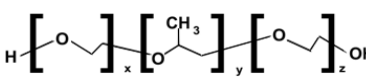
Studiile efectuate până în prezent au pus în evidență, în cazul materialelor utilizate ca senzori de gaze toxice necesitatea reducerii dimensiunilor de particulă, creșterea gradului de omogenitate al materialelor oxidice și a gradului de cristalinitate, și, în același timp, prezența unei structuri poroase. Aceștia sunt factori determinanți pentru creșterea performanțelor senzorilor.

Procedeul de sinteză conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- reducerea dimensiunilor particulelor oxidice sub 20 nm;
- înlătură dezavantajele metodelor clasice, precum precipitarea, prevenind aglomerările de particule și înlăturând neuniformitatea;
- oxizii obținuți prezintă structură poroasă cu suprafețe specifice până la 70 m²/g;
- oxizii obținuți prezintă două faze cristaline, cu o pondere considerabilă a fazei anatas caracteristică TiO₂ evidențiată prin difractogramele de raze X (fig. 1);
- materialele obținute prezintă o morfologie sferică și lamelară cu un grad ridicat de uniformitate la nivel nanometric (fig. 2);
- materialele prezintă o stoichiometrie experimentală foarte apropiată de cea calculată teoretic. Folosind spectroscopia de fotoelectroni, toate elementele introduse din precursori anorganici au fost detectate pe suprafață. Procedeul de sinteză permite o încorporare foarte bună a Fe în matricea oxidică și o dispersie înaltă a acestuia (fig. 3 și 4);
- procedeul de sinteză a oxizilor binari de tip ZnO-TiO₂ conform invenției constă în autoasamblarea nanostructurilor, folosind ca agenți de direcționare a structurii surfactanți ionici și neionici. Aceștia au fost dispersați în apă deionizată, organizându-se sub formă micelară. Precursorii anorganici au fost dizolvați în apă deionizată și au fost adăugați în picătură sub agitare puternică, menținând un raport surfactant/metal = 2:1. Precipitarea ionilor din soluția micelară s-a realizat folosind o soluție apoasă de amoniac 25%. Soluția obținută a fost menținută sub agitare puternică timp de 2 h, după care pH-ul a fost reglat la valoarea 3 utilizând acid acetic glacial. Tratamentul hidrotermal s-a realizat la o temperatură 100°C timp 12 h. Precipitatul obținut a fost centrifugat și spălat cu apă distilată, uscat la 100°C timp de 12 h și calcinat la 600°C timp de 4 h în aer.

Surfactanții utilizați ca agenți de direcționare a structurii sunt prezentați în tabel.

Surfactanți neionici utilizați

Denumire surfactant	Structura chimică	Notăție probe
CTABr		ZTCT
Polietilenglicol-bloc-polipropilenglicol)-bloc-polietilenglicol), M = 2800		ZTPO

1 Conform invenției, s-au sintetizat următoarele sisteme oxidice: ZnO-TiO₂, respectiv
2 ZnO-TiO₂ dopat cu Fe.

3 Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

5 Într-un pahar Berzelius se introduce, sub agitare puternică, 1 g bromură de
6 cetiltrimetilamoniu în 60 ml apă distilată. După 1 h de agitare, se adaugă o soluție apoasă
7 a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 1,5 g ZnSO₄ și 1,5 g TiCl₄ și se continuă
8 agitarea timp de 2 h. Precipitarea ionilor din soluția micelară s-a realizat folosind o soluție
9 apoasă de amoniac 25%. Soluția obținută a fost menținută sub agitare puternică timp de 2 h,
10 după care pH-ul a fost reglat la valoarea 3 utilizând acid acetic glacial. Tratamentul
11 hidrotermal s-a realizat la o temperatură 100°C timp 12 h. Precipitatul obținut a fost
12 centrifugat și spălat cu apă distilată, uscat la 100°C timp de 12 h și calcinat la 600°C timp de
13 4 h în aer.

Exemplul 2

15 Într-un pahar Berzelius se introduce, sub agitare puternică, 1 g polietilen glicol-blok-
16 -polipropilen glicol-blok-polietilen glicol, M = 2800, în 60 ml apă distilată. După 1 h de agitare,
17 se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 1,5 g ZnSO₄
18 și 1,5 g TiCl₄ și se continuă agitarea timp de 2 h. Precipitarea ionilor din soluția micelară s-a
19 realizat folosind o soluție apoasă de amoniac 25%. Soluția obținută a fost menținută sub
20 agitare puternică timp de 2 h, după care pH-ul a fost reglat la valoarea 3 utilizând acid acetic
21 glacial. Tratamentul hidrotermal s-a realizat la o temperatură 100°C timp 12 h. Precipitatul
22 obținut a fost centrifugat și spălat cu apă distilată, uscat la 100°C timp de 12 h și calcinat la
23 600°C timp de 4 h în aer.

Exemplul 3

25 Într-un pahar Berzelius se introduce, sub agitare puternică, 1 g bromură de
26 cetiltrimetilamoniu în 60 ml apă distilată. După 1 h de agitare, se adaugă o soluție apoasă
27 a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 1,5 g ZnSO₄, 1,5 g TiCl₄, 0,5 g Fe(NO₃)₃
28 și se continuă agitarea timp de 2 h. Precipitarea ionilor din soluția micelară s-a realizat
29 folosind o soluție apoasă de amoniac 25%. Soluția obținută a fost menținută sub agitare
30 puternică timp de 2 h, după care pH-ul a fost reglat la valoarea 3 utilizând acid acetic glacial.
31 Tratamentul hidrotermal s-a realizat la o temperatură 100°C timp 12 h. Precipitatul obținut
32 a fost centrifugat și spălat cu apă distilată, uscat la 100°C timp de 12 h și calcinat la 600°C
33 timp de 4 h în aer.

Exemplul 4

35 Într-un pahar Berzelius se introduce, sub agitare puternică, 1 g polietilen glicol-blok-
36 -polipropilen glicol-blok-polietilen glicol, M = 2800 în 60 ml apă distilată. După 1 h de agitare,
37 se adaugă o soluție apoasă a precursorilor anorganici, obținută prin dizolvarea a 1,5 g
38 ZnSO₄, 1,5 g TiCl₄, 0,5 g Fe(NO₃)₃ și se continuă agitarea timp de 2 h. Precipitarea ionilor
39 din soluția micelară s-a realizat folosind o soluție apoasă de amoniac 25%. Soluția obținută
40 a fost menținută sub agitare puternică timp de 2 h, după care pH-ul a fost reglat la valoarea
41 3 utilizând acid acetic glacial. Tratamentul hidrotermal s-a realizat la o temperatură 100°C
42 timp 12 h. Precipitatul obținut a fost centrifugat și spălat cu apă distilată, uscat la 100°C timp
43 de 12 h și calcinat la 600°C timp de 4 h în aer.

	1
1. Procedeul de sinteză a oxizilor binari de tip ZnO-TiO_2 , respectiv ZnO-TiO_2 dopați cu Fe, obținuți prin precipitarea ionilor din soluție micelară, urmată de un tratament termic și calcinare, caracterizat prin aceea că , într-o primă etapă, se încorporează precursori anorganici în soluția micelară formată prin organizarea surfactantului în mediu apos, urmată de precipitarea ionilor în prezența unei soluții apoase de amoniac 25%, precipitatul obținut după un tratament termic la 100°C timp de 12 h fiind calcinat la 600°C timp de 4 h în aer.	3
2. Procedeul de sinteză a oxizilor binari conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că soluția micelară se obține prin dizolvarea în apă deionizată a precursorilor anorganici ZnSO_4 , TiCl_4 , respectiv $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, și a surfactantului la un raport surfactant:metal de 2:1.	5
3. Procedeul de sinteză a oxizilor binari conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că se utilizează ca surfactant cetiltrimetilamoniu sau polietilenglicol-bloc-etilenglicol.	7
	9
	11
	13

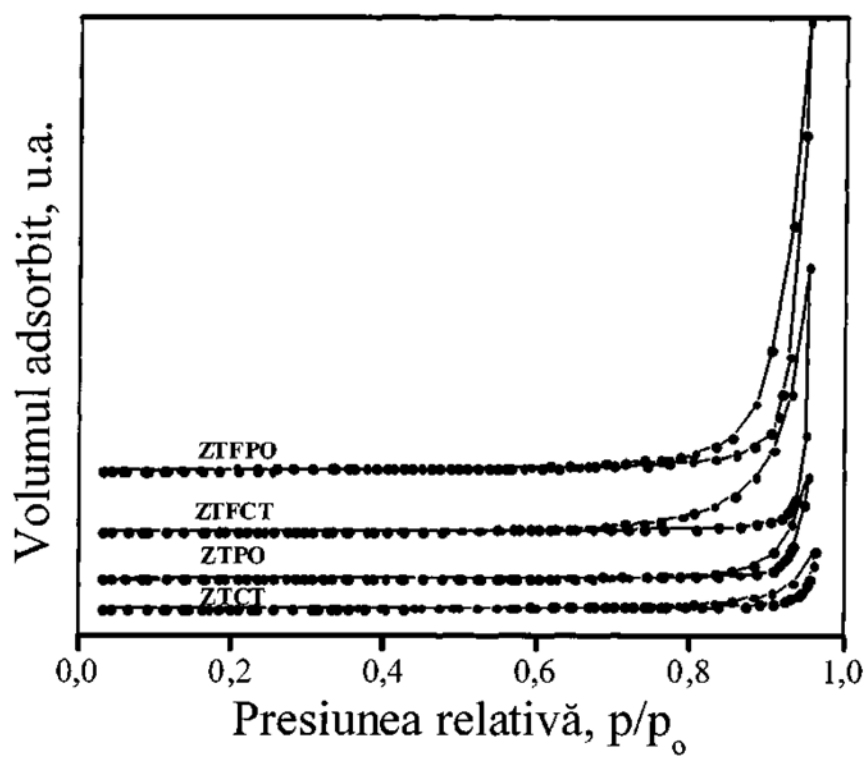


Fig. 1

(51) Int.Cl.
B82Y 30/00 (2011.01);
C23C 8/40 (2006.01)

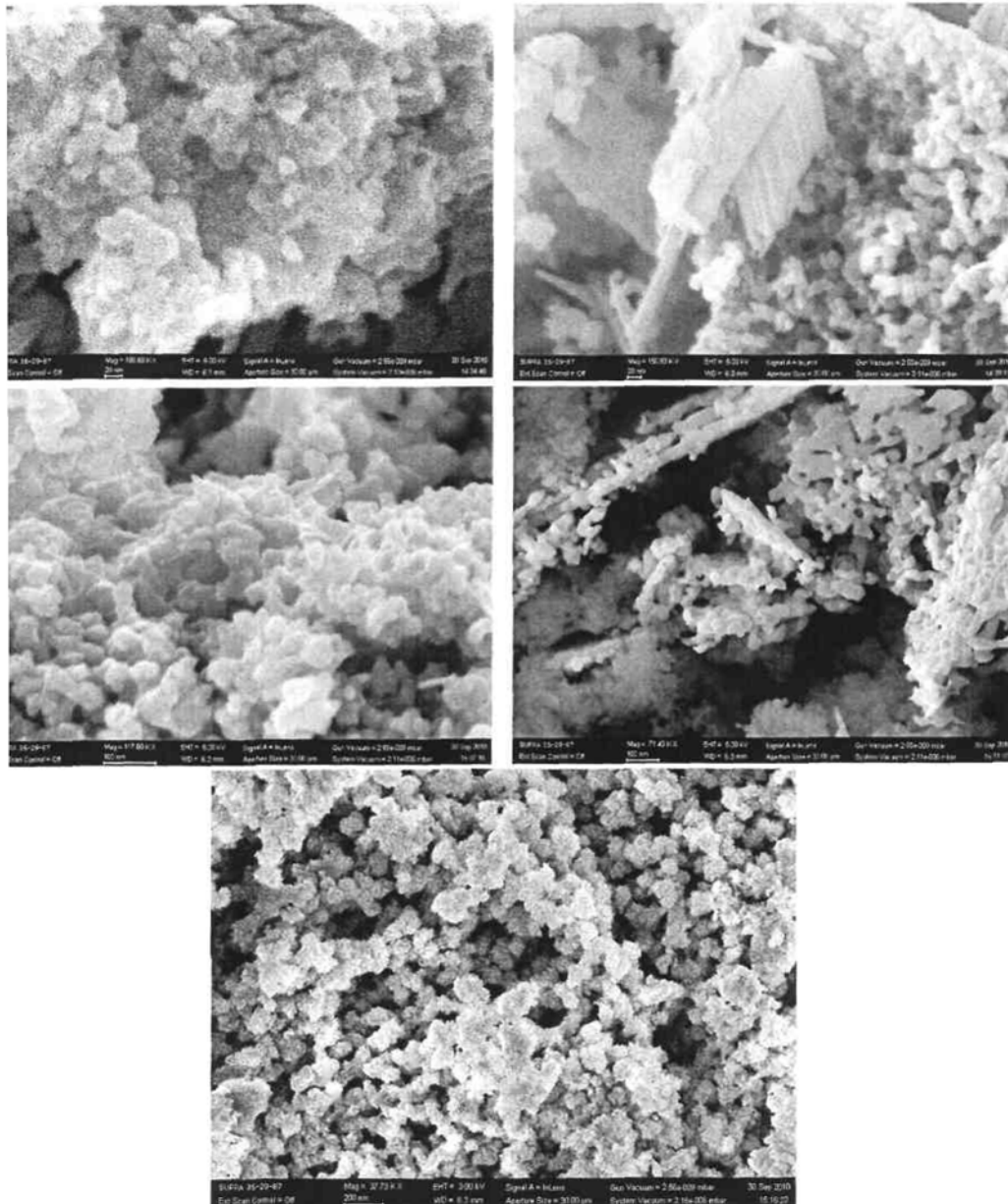


Fig. 2

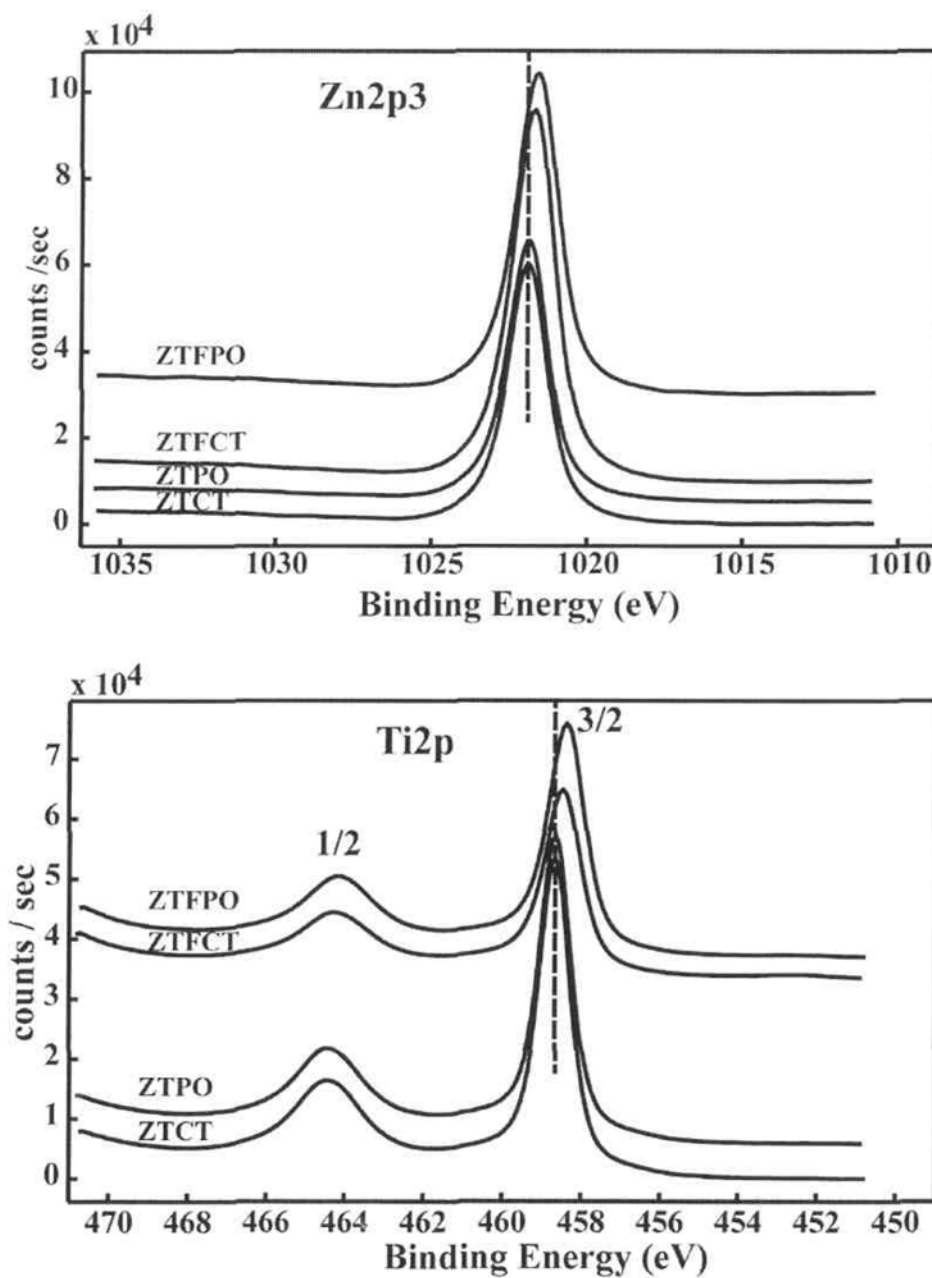


Fig. 3

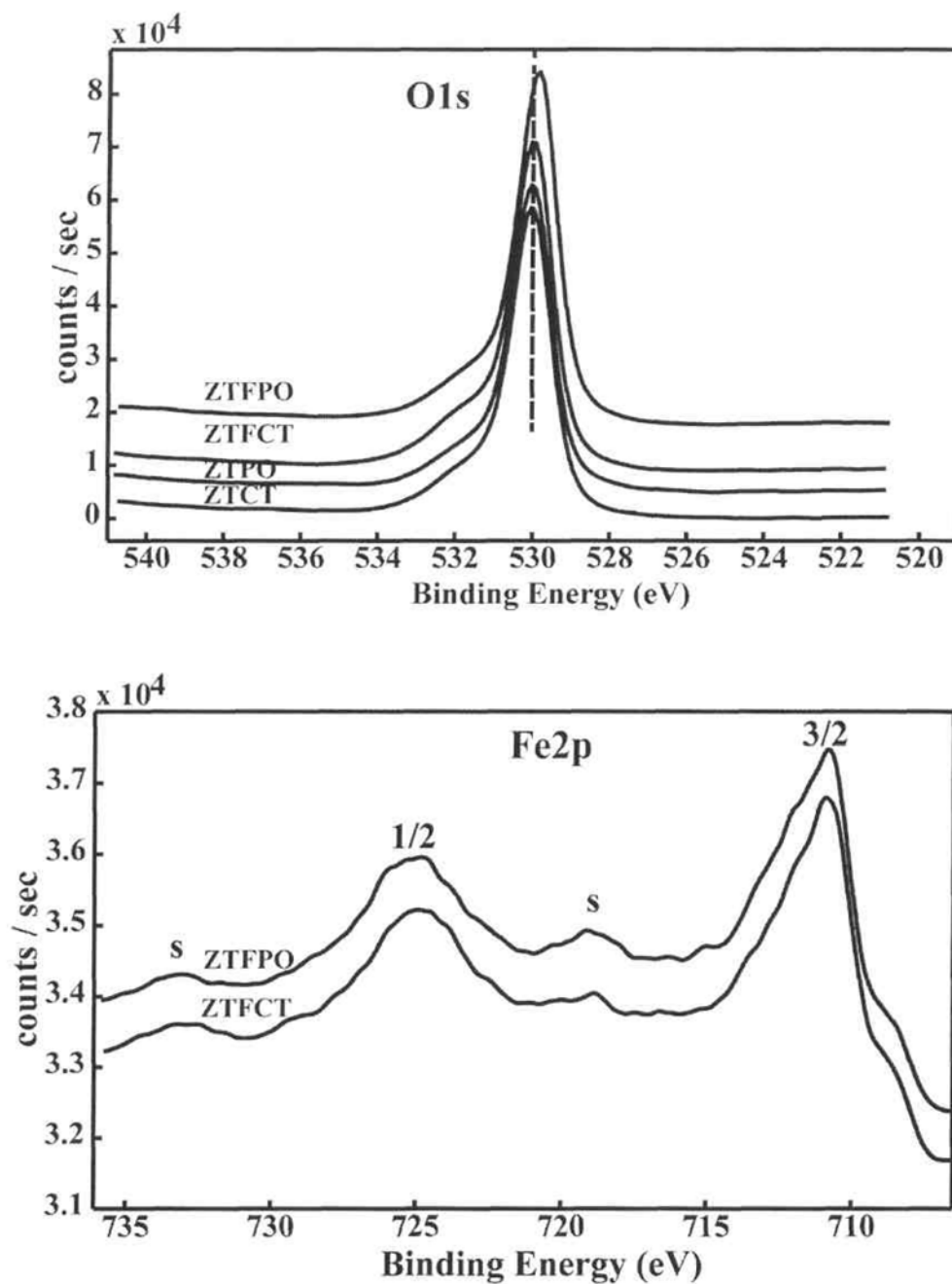


Fig. 4

