



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2008 00216

(22) Data de depozit: 20.03.2008

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: 30.10.2013 BOPI nr. 10/2013

(41) Data publicării cererii:
29.08.2008 BOPI nr. 8/2008

(73) Titular:
• IANOȘ ROBERT,
STR.ȘTEFAN CEL MARE NR.6, BL.47,
AP.3, CUGIR, AB, RO;
• LAZĂU IOAN,
STR.MARTIR SILVIU MOTOHON NR.56,
BL.140, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
• PĂCURARIU CORNELIA, STR.SUCEAVA
NR.30, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
• BARVINSCHI PAUL,
STR.ACADEMICIAN SEXTIL PUȘCARIU
NR.9, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• IANOȘ ROBERT,
STR.ȘTEFAN CEL MARE NR.6, BL.47,
AP.3, CUGIR, AB, RO;
• LAZĂU IOAN,
STR.MARTIR SILVIU MOTOHON NR.56,
BL.140, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
• PĂCURARIU CORNELIA, STR.SUCEAVA
NR.30, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
• BARVINSCHI PAUL,
STR.ACADEMICIAN SEXTIL PUȘCARIU
NR.9, TIMIȘOARA, TM, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 2007120005 A1; JP 6219855 A;
RO 113731 B1

(54) METODĂ DE OBTINERE A PULBERII SPINELICE $MgAl_2O_4$

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a pulberilor nanocristaline de spinel $MgAl_2O_4$, respectiv, compozite de tip spinel-periclaz, cu suprafețe specifice cuprinse între 9 și 65 m^2/g . Procedeu conform invenției constă în aceea că în reacția de combustie, inițiată la 300°C, se folosește un amestec format din azotat de magneziu și azotat de aluminiu, împreună cu un amestec combustibil format din uree, ca partener optim

pentru azotatul de aluminiu, și monoetanolamină, β -alanină sau glicină, ca partener optim pentru azotatul de magneziu, obținându-se produsul dorit, sub formă de pulbere albă, cu un randament practic de 100%.

Revendicări: 2

Figuri: 3



RO 123568 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei pulberi nanocristaline de spinel
MgAl₂O₄, respectiv, compozite de tipul spinel-periclaz, cu suprafețe specifice cuprinse între
3 9 și 65 m²/g.

5 Spinelul de magneziu este un compus oxidic ce prezintă o serie de proprietăți valoroase:
temperatură de topire ridicată, conductivitate termică scăzută, coeficient de dilatare termică liniară
7 scăzut, rezistență mecanică, rezistență la șoc termic, rezistență la atacul chimic. Datorită acestor
proprietăți, MgAl₂O₄ reprezintă un material ceramic utilizat în domenii dintre cele mai variate:
9 suport pentru catalizatori, senzor de umiditate, tehnică nucleară, materiale refractare, stoma-
tologie. Una dintre problemele pe care le ridică obținerea unor materiale de tipul celor menționate
11 anterior o constituie sinteza pulberilor de MgAl₂O₄ în condiții cât mai avantajoase, atât din punct
de vedere economic, cât și din punct de vedere al dezvoltării durabile. Acesta este motivul pentru
13 care numeroși autori au propus diferite metode de sinteză: metoda clasică [I. Ganesh, K.A. Teja,
N. Thiyagarajan, R. Johnson: **Formation and Densification Behaviour of Magnesium
Aluminate Spinel: The Influence of CaO and Moisture in the Precursors**, J. Am. Ceram.
15 Soc, vol. 88, p. 2752-2761, 2005], activare mecanică [D. Domanski, G. Urretavizcaya, F.J.
Castro, F.C. Gennari: **Mechanochemical Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel Powder
at Room Temperature**, J. Am. Ceram. Soc, vol. 87, p. 2020-2024, 2004], sol-gel [D. Lepkova,
17 A. Batarjav, B. Samuneva, Y. Ivanova, L. Georgieva: **Preparation and properties of ceramics
from magnesium spinel sol-gel technology**, J. Mater. Sci., vol. 26, p. 4861-4864, 1993],
19 descompunerea termică a unor combinații complexe [C. Păcurariu, I. Lazău, Z. Ecsedi, R.
Lazău, P. Barvinschi, G. Mărginean: **New synthesis methods of MgAl₂O₄ spinel**, J. Eur.
21 Ceram. Soc, vol. 27, p. 707-710, 2007], coprecipitare [G. Ye, G. Oprea, T. Troczynski:
23 **Synthesis of MgAl₂O₄ Spinel Powder by Combination of Sol-Gel and Precipitation
Processes**, J. Am. Ceram. Soc, vol. 88, p. 3241-3244, 2005], Pechini [V. Montouillout, D.
25 Massiot, A. Douy, J. P. Coutures: **Characterization of MgAl₂O₄ Precursor Powders Prepared
by Aqueous Route**, J. Am. Ceram. Soc, vol. 82, p. 3299-3304, 1999], SHS [L.R. Ping, A.M.
27 Azad, T.W. Dung: **Magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel produced via self-heat-sustained
(SHS) technique**, Mater. Res. Bull, vol. 36, p. 1417-1430, 2001] etc. Obținerea pulberilor
29 spinelice MgAl₂O₄ și a unor materiale sinterizate pe bază de spinel fac obiectul multor brevete
de invenție: RO 113731 B1, US 5492871, US 6306360, US 5736114, US 5344802, US 5008420,
31 US 5525561, US 4710435, US 6261983, US 6239051, US 4729974, US 5021374, US 5447967,
US 5482907, US 5316571, US 4728635.

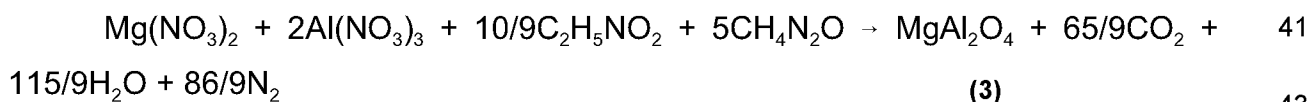
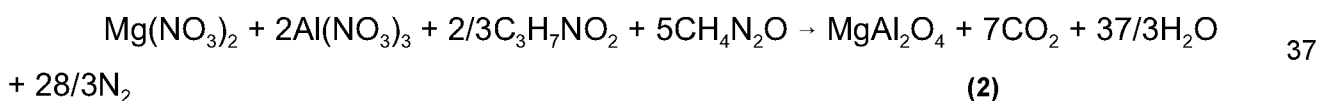
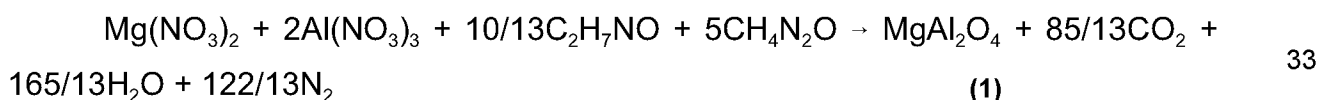
33 În metodele utilizate până în prezent, obținerea fazei spinelice proiectate este condițio-
nată de aplicarea unor tratamente termice costisitoare, ce presupun temperaturi ridicate și/sau
35 paliere lungi de calcinare. În plus, pulberile astfel obținute prezintă o comportare inadecvată la
presare și, ulterior, la sinterizare. Pentru a găsi o soluție la aceste probleme, atenția noastră s-a
37 îndreptat spre metoda combustiei. Principiul acestei metode constă în valorificarea entalpiei
reacției de combustie ce are loc la încălzirea rapidă a unei soluții apoase conținând azotați ai
39 metalelor dorite - agenți oxidanți - și diferite substanțe organice cu conținut de azot (care acțio-
nează ca agenți reducători), ca și combustibili. Caracterul puternic exoterm al acestor reacții
41 permite evoluția lor în manieră autopropagată, iar în anumite cazuri, temperatura dezvoltată în
amestecul reactant este suficient de ridicată - frecvent peste 1000°C - încât asigură formarea
43 compusului dorit, fără a mai necesita tratamente termice suplimentare.

45 În pofida potențialului ridicat pe care această metodă îl prezintă, în literatura de specia-
litate nu există o abordare sistematică privind alegerea celui mai potrivit combustibil. În plus, nu
se oferă nicio explicație în ceea ce privește reactivitatea diferită pe care unii azotați metalici o
47 manifestă în raport cu unul și același combustibil. Astfel, în articolele din literatura de
specialitate au fost raportate o serie de încercări privind sinteza aluminatului de magneziu prin

metoda combustiei. În toate aceste cazuri s-a utilizat, pe post de agent reducător, un singur combustibil: uree [K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani: *Combustion synthesis: an update*, *Curr. Opin. Solid St. M.*, vol. 6, p. 507-512, 2002], alanină [C. Păcurariu, I. Lazău, Z. Ecsedi, R. Lazău, P. Barvinschi, G. Mărginean: *New synthesis methods of MgAl₂O₄ spinel*, *J. Eur. Ceram. Soc*, vol. 27, p. 707-710, 2007], sucroză [I. Ganesh, B. Srinivas, R. Johnson, B.P. Saha, Y.R. Mahajan: *Effect of the fuel type on morphology and reactivity of combustion synthesised MgAl₂O₄ powders*, *Br. Ceram. Trans.*, vol. 101, p. 247-254, 2002], acid citric [S.K. Behera, P. Barpanda, S.K. Pratihar, S. Bhattacharyya: *Synthesis of magnesium-aluminium spinel from autoignition of citrate-nitrate gel*, *Mater. Lett.*, vol. 58, p. 1451-1455, 2004]. Conform rezultatelor prezentate de acești autori, produsul obținut în urma reacției de combustie este unul amorf sau foarte slab cristalin, de multe ori impurificat cu carbon rezidual, provenit din desfășurarea parțială a reacției de combustie. În consecință, obținerea aluminatului de magneziu ca fază cristalină unică este condiționată de calcinarea ulterioară a pulberii rezultate în urma procesului de combustie.

Prezenta propunere de invenție urmărește obținerea spinelului MgAl₂O₄ nanocristalin pur, direct din reacția de combustie, fără a mai fi nevoie de tratamente termice ulterioare. În acest scop ne-am bazat pe rezultatele anterioare obținute de noi [R. Ianoș, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi: *Application of New Organic Fuels in the Direct MgAl₂O₄ Combustion Synthesis*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 931-938, 2008], privind comportarea Mg(NO₃)₂·6H₂O și Al(NO₃)₃·9H₂O în reacția de combustie față de un număr mare de combustibili: uree (U), glicină (Gly), β-alanină (β-Ala), monoetanolamină (MEA), trietanolamină (TEA), trihidroximetilaminometan (THAM), trietilentetramină (TETA). S-a dovedit că cei doi azotați metalici, Mg(NO₃)₂·6H₂O și Al(NO₃)₃·9H₂O, prezintă o comportare diametral opusă în raport cu unul și același combustibil, variind de la a nu reacționa și până la a reacționa exploziv.

Soluția propusă de noi pentru obținerea spinelului MgAl₂O₄ direct din reacția de combustie constă în utilizarea unor amestecuri de combustibili formate din partenerul optim pentru fiecare dintre azotați, și anume: uree (U) pentru Al(NO₃)₃·9H₂O, respectiv, monoetanolamină (MEA), β-alanină (β-Ala) sau glicină (Gly) pentru Mg(NO₃)₂·6H₂O. Reacțiile exoterme de oxidoreducere care stau la baza formării spinelului sunt prezentate în continuare: (1) - amestec de uree și monoetanolamină; (2) - amestec de uree și β-alanină; (3) - amestec de uree și glicină.



S-au folosit reactivi Merck, având indicativul de calitate pro analysis: Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, uree (U), glicină (Gly), β-alanină (β-Ala), monoetanolamină (MEA).

Prin aplicarea procedurii conform invenției se obțin următoarele avantaje:

- se obține spinelul MgAl₂O₄ în condiții avantajoase din punct de vedere economic;
- randamentele de obținere a produsului sunt aproape 100%.

RO 123568 B1

1 Sunt prezentate în continuare patru exemple de realizare a invenției.

2 **Exemplul 1.** Rețetele au fost astfel concepute încât să se obțină 0,070 moli (9,940 g)
3 de spinel $MgAl_2O_4$. După dozarea cantităților necesare de azotat de magneziu (17,920 g
4 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) și azotat de aluminiu (52,500 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) într-o capsulă de porțelan cu
5 diametrul de 20 cm, s-a adăugat cantitatea corespunzătoare de agent reducător: 21,000 g uree
6 și 3,25 mL monoetanolamină, conform reacției (1). Peste materiile prime deja cântărite s-a
7 adăugat un volum minim de apă distilată (15,0 mL), astfel încât la încălzire să se obțină o soluție
8 omogenă. Ulterior, capsula a fost amplasată într-un cuib electric preîncălzit la $\sim 300^\circ C$. În prima
9 fază se realizează evaporarea apei, concomitent cu trecerea soluției într-o stare cvasigelică,
10 cu viscozitate ridicată, după care se produce inițierea reacției de combustie, marcată de apariția
11 unei regiuni puternic incandescente, care se propagă în întreg volumul probei, realizând
12 transformarea materialului vâscos într-un material ușor friabil. Intervalul de timp scurs de la
13 inițierea reacției de combustie și finalizarea acesteia a fost de aproximativ 50 s. Produsul obținut
14 în urma reacției de combustie este o pulbere albă, randamentul procesului fiind practic 100%.

15 **Exemplul 2.** Rețetele au fost astfel concepute încât să se obțină 0,070 moli (9,940 g)
16 de spinel $MgAl_2O_4$. După dozarea cantităților necesare de azotat de magneziu (17,920 g
17 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) și azotat de aluminiu (52,500 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) într-o capsulă de porțelan cu
18 diametrul de 20 cm, s-a adăugat cantitatea corespunzătoare de agent reducător: 21,000 g uree
19 și 4,153 g β -alanină, conform reacției (2). Peste materiile prime deja cântărite s-a adăugat un
20 volum minim de apă distilată (15,0 mL), astfel încât la încălzire să se obțină o soluție omogenă.
21 Ulterior capsula a fost amplasată într-un cuib electric preîncălzit la $\sim 300^\circ C$. În prima fază se
22 realizează evaporarea apei, concomitent cu trecerea soluției într-o stare cvasi-gelică, cu visco-
23 zitate ridicată, după care se produce inițierea reacției de combustie, marcată de apariția unei
24 regiuni puternic incandescente care se propagă în întreg volumul probei, realizând trans-
25 formarea materialului vâscos într-un material ușor friabil. Intervalul de timp scurs de la inițierea
26 reacției de combustie și finalizarea acesteia a fost de aproximativ 60 s. Produsul obținut în urma
27 reacției de combustie este o pulbere albă, randamentul procesului fiind practic 100%.

28 Comportarea la încălzire a amestecului precursor format din azotat de magneziu, azotat
29 de aluminiu, uree și β -alanină a fost studiată prin intermediul analizelor termice efectuate cu
30 ajutorul unui derivatograf TGA851/LF/1100, Mettler. Domeniul de temperatură investigat a fost
31 de 25...1000 $^\circ C$, viteza de încălzire de 10 $^\circ C/min$, în aer utilizând creuzete de alumină. În fig. 1
32 este prezentată comportarea termică a amestecului de azotat de magneziu, azotat de aluminiu,
33 uree și β -alanină, preparat conform exemplului 2.

34 Se observă că reacția de combustie este într-adevăr un proces puternic exoterm, care
35 se desfășoară cu viteză maximă la 300 $^\circ C$.

36 **Exemplul 3.** Rețetele au fost astfel concepute încât să se obțină 0,070 moli (9,940 g)
37 de spinel $MgAl_2O_4$. După dozarea cantităților necesare de azotat de magneziu (17,920 g
38 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) și azotat de aluminiu (52,500 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) într-o capsulă de porțelan cu
39 diametrul de 20 cm, s-a adăugat cantitatea corespunzătoare de agent reducător: 21,000 g uree
40 și 5,833 g glicină, conform reacției (3). Peste materiile prime deja cântărite s-a adăugat un
41 volum minim de apă distilată (15,0 mL), astfel încât la încălzire să se obțină o soluție omogenă.
42 Ulterior, capsula a fost amplasată într-un cuib electric preîncălzit la $\sim 300^\circ C$. În prima fază se
43 realizează evaporarea apei, concomitent cu trecerea soluției într-o stare cvasigelică, cu
44 viscozitate ridicată, după care se produce inițierea reacției de combustie, marcată de apariția
45 unei regiuni puternic incandescente, care se propagă în întreg volumul probei, realizând
46 transformarea materialului vâscos într-un material ușor friabil. Intervalul de timp scurs de la
47 inițierea reacției de combustie și până la finalizarea acesteia a fost de aproximativ 75 s.
48 Produsul obținut în urma reacției de combustie este o pulbere albă, randamentul procesului fiind
49 practic 100%.

RO 123568 B1

Compoziția fazală a probelor rezultate s-a determinat prin intermediul difracției de raze X, utilizând un difractometru Bruker D8 Advance System, radiația CuK α . Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată pe baza spectrelor RX, cu ajutorul ecuației lui Sherrer. Maximele de difracție luate în considerare pentru calculul dimensiunii cristalitelor și, respectiv, a parametrului reticular au fost cele aferente planelor reticulare hkl: 111, 220, 311, 400, 511 și 440. În fig. 2 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale pulberilor albe rezultate din exemplele 1, 2 și 3.

Se observă că singura fază cristalină prezentă în toate cele trei pulberi este spinelul de magneziu MgAl $_2$ O $_4$, existând o bună concordanță între spectrele de difracție RX, înregistrate pe pulberile obținute, și fișa JCPDS 21-1152, corespunzătoare spinelului MgAl $_2$ O $_4$.

În tabelul 1 sunt prezentate valorile dimensiunii medie a cristalitelor și ale parametrului reticular, precum și suprafețele specifice ale pulberilor spinelice obținute direct din reacția de combustie din exemplele anterior menționate.

Tabelul 1

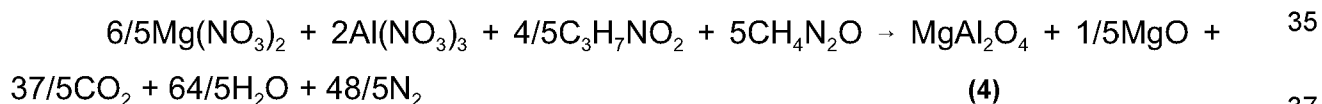
Dimensiunea medie a cristalitelor (D), valoarea medie a parametrului reticular (a) și suprafața specifică (S) a pulberilor spinelice obținute în urma reacțiilor de combustie

Numărul probei	Combustibil	S [m 2 /g]	D [nm]	a [Å]
1	U + MEA	34	27	8,070
2	U + β -Ala	9	26	8,063
3	U + Gly	65	21	8,070

Suprafețele specifice ale pulberilor spinelice obținute utilizând amestecuri de combustibili formate din uree și monoetanolamină, uree și β -alanină, respectiv, uree și glicină s-au determinat prin metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller), utilizând un aparat Micromeritics ASAP 2020. Gazul de adsorbție folosit a fost N $_2$.

Metoda descrisă pentru obținerea pulberilor spinelice utilizând amestecuri de combustibili, permite fără nicio dificultate obținerea unor pulberi compozite de tipul spinel-periclaz - ilustrată în exemplul 4 - respectând principiul descris al alegerii combustibililor.

Exemplul 4. Rețetele au fost astfel concepute încât să se obțină 0,070 moli (10,500 g) de compozit, MgAl $_2$ O $_4$: 0,2MgO. După dozarea cantităților necesare de azotat de magneziu (21,504 g Mg(NO $_3$) $_2$ ·6H $_2$ O) și azotat de aluminiu (52,500 g Al(NO $_3$) $_3$ ·9H $_2$ O) într-o capsulă de porțelan cu diametrul de 20 cm, s-a adăugat cantitatea corespunzătoare de agent reducător: 21,000 g uree și 4,984 g β -alanină, conform reacției (4).



Peste materiile prime deja cântărite s-a adăugat un volum de 15,0 mL apă distilată, astfel încât la încălzire să se obțină o soluție omogenă. Ulterior, capsula a fost amplasată într-un cuib electric preîncălzit la ~300°C. În prima fază se realizează evaporarea apei, concomitent cu trecerea soluției într-o stare cvasigelică, cu viscozitate ridicată, după care se produce inițierea reacției de combustie, marcată de apariția unei regiuni puternic incandescente, care

RO 123568 B1

1 se propagă în întreg volumul probei, realizând transformarea materialului vâscos într-un
material ușor friabil. Intervalul de timp scurs de la inițierea reacției de combustie și până la
3 finalizarea acesteia a fost de aproximativ 70 s. Produsul obținut în urma reacției de combustie
este o pulbere albă, randamentul procesului fiind practic 100%. În fig. 3 este prezentat spectrul
5 de difracție RX al pulberii astfel obținute.

7 Se observă că singurele faze cristaline prezente pe spectrul de difracție sunt MgAl_2O_4
(spinel) și MgO (periclaz), ceea ce atestă formarea pulberii compozite spinel-periclaz direct din
reacția de combustie. Suprafața specifică BET a pulberii rezultate este de $16 \text{ m}^2/\text{g}$.

RO 123568 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unei pulberi spinelice $MgAl_2O_4$ nanocristalină cu suprafață specifică ce este cuprinsă între 9 și 65 m^2/g , prin reacție de combustie directă, inițiată la 300°C, fără tratamente termice ulterioare, **caracterizat prin aceea că** se utilizează un amestec de reacție format din $Mg(NO_3)_2$ și $Al(NO_3)_3$ într-un raport molar de 1:2 și, drept combustibil, se utilizează un amestec compus din uree, ca partener optim pentru $Al(NO_3)_3$, și monoetanolamină, β -alanină sau glicină, ca partener optim pentru $Mg(NO_3)_2$. 3 5 7
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru obținerea unor pulberi compozite de tip spinel-periclaz $MgAl_2O_4-xMgO$, azotații metalici se dozează într-un raport molar $Mg(NO_3)_2:Al(NO_3)_3$ de $(1+x):2$, în care x are valori cuprinse între 0 și 5, iar amestecul combustibil utilizat este cel definit în revendicarea 1. 9 11

(51) Int.Cl.

C01F 7/16 (2006.01),

C04B 35/443 (2006.01)

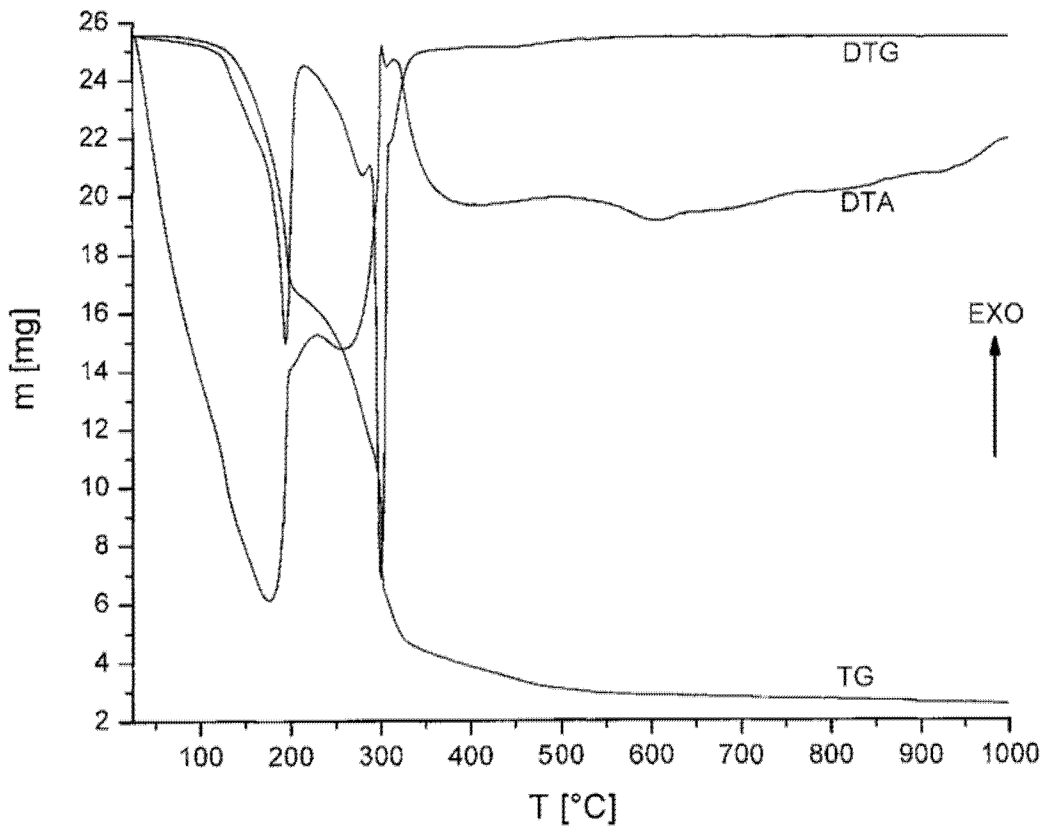


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C01F 7/16 (2006.01);

C04B 35/443 (2006.01)

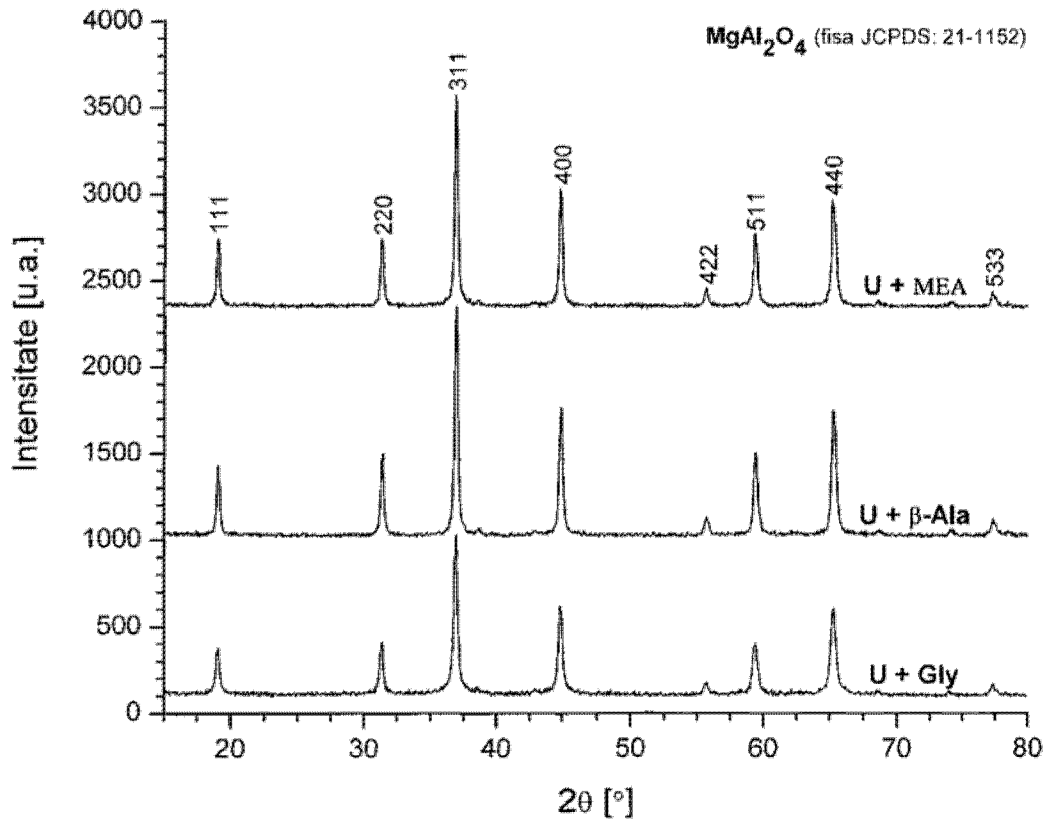


Fig. 2

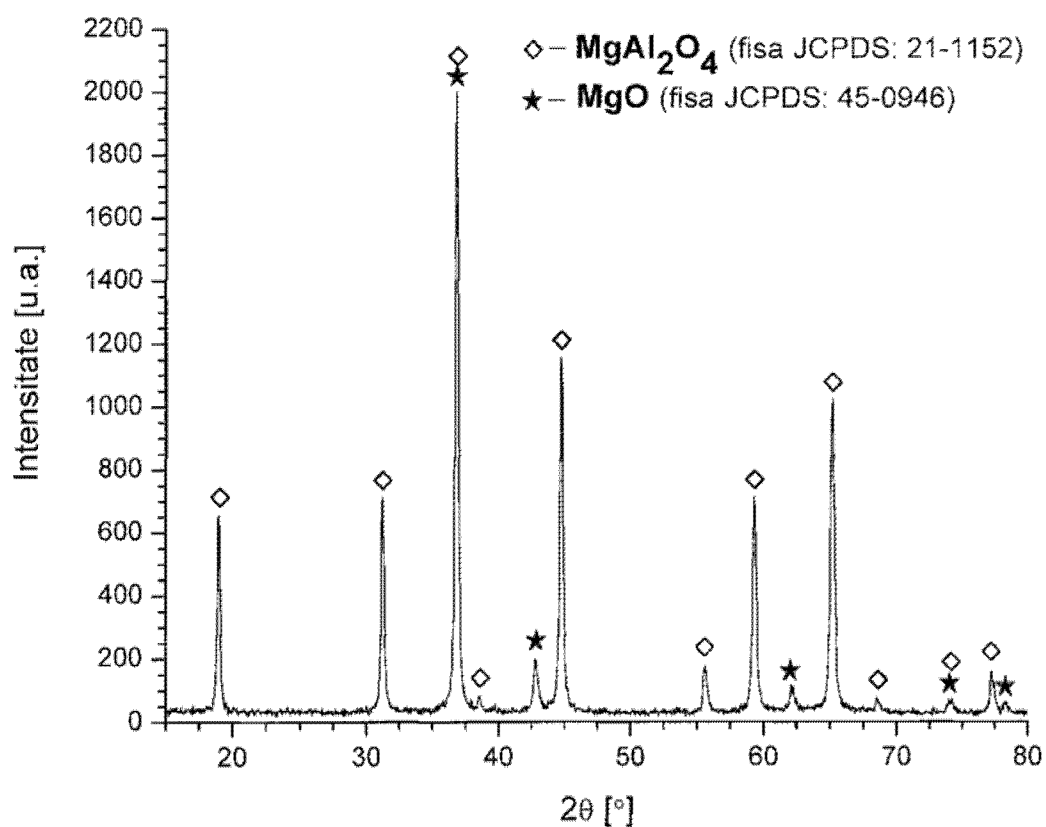


Fig. 3

