



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 00801

(22) Data de depozit: 07.10.2009

(41) Data publicării cererii:  
30.06.2011 BOPI nr. 6/2011

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE ELECTROCHIMIE ȘI  
MATERIE CONDENSATĂ,  
STR. DR. AUREL PĂUNESCU PODEANU  
NR. 144, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:  
• CHIRIȚĂ MIHĂILĂ ION MARIUS,  
STR. PIĂTRA CRAIULUI NR.3, SC. D2 +3,  
AP.26, TIMIȘOARA, TM, RO;  
• BĂNICĂ RADU, STR. HOREA NR.180,  
DEVA, HD, RO;  
• DABICI ANAMARIA, STR. DUNĂREA  
NR.160, GHIRODA, TM, RO;  
• GROZESCU IOAN, STR. DUNĂREA  
NR.160, GHIRODA, TM, RO

(54) PROCEDU DE SINTEZĂ A NANOPARTICULELOR DE  
HEMATITĂ (ALPHA  $Fe_2O_3$ ) PRIN DESCOMPUNEREA HIDRO-  
TERMALĂ A COMPLEXULUI Fe-EDTA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a nanocristalelor de hematită - alpha  $Fe_2O_3$  în mediu lichid, prin descompunerea hidrotermală a complexului Fe - EDTA (Acid Etilendiamino Tetraacetic), nanocristalele cu proprietăți semiconductoare fiind folosite în fotoelectrochimie cu multiple aplicații în conversia energiei solare, fotocataliza, senzorică, medicina mediului și în procesul de descompunere a apei. Procedeu conform invenției constă, într-o primă fază, în amestecarea unei soluții apoase de sulfat dublu de fier și amoniu -  $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  - cu  $Na_4$  EDTA, până se obține un lichid de culoare roșiatică, urmată de obținerea unei alte soluții formate prin dizolvarea completă a ureei în apă oxigenată, după care se amestecă cele două soluții și se toarnă într-o autoclavă de teflon cu manta de oțel, la un grad de umplere de maximum 80%; autoclava se

încălzește până la o temperatură de proces cuprinsă între 150...250°C și presiuni cuprinse între 20...40 bari, în funcție de gradul de umplere al autoclavei, timpul de menținere la acești parametri stabilindu-se în funcție de dimensiunea dorită a nanoparticulelor, în timpul încălzirii în jurul temperaturii de 140°C având loc descompunerea complexului Fe - EDTA și eliberarea Fe care oxidează ulterior, din cauza apei oxigenate, formarea centrilor de nucleație și creșterea nanoparticulelor având loc la temperaturi cuprinse între 150...250°C, iar în final se face separarea prin filtrare a nanoparticulelor, spălarea cu apă deionizată și uscarea acestora.

Revendicări: 1  
Figuri: 1



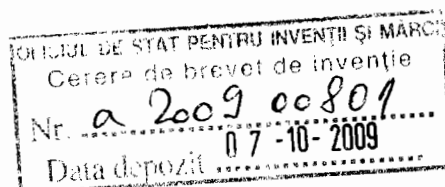
PROCEDEU DE SINTEZA A NANOPARTICULELOR DE HEMATITA ( $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
PRIN DESCOMPUNEREA HIDROTERMALA A COMPLEXULUI Fe-EDTA

**Domeniul tehnic: metode noi de sinteza**

Hematita ( $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) este una dintre cele patru forme polimorfe ale oxidului feric ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  si  $\epsilon$ ). Structura cristalina a hematitei este similara cu a corindonului (6:4)  $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Anionii au o structura hexagonal compacta, iar cationii ocupa 2/3 din interstiitiile octoedrice formate, asigurand o distributie uniforma a acestora. Altfel spus, la hematita ionii de oxigen sunt distribuiti hexagonal impachetat (trei axe coplanare cu 60 de grade intre ele si o a patra de marime diferita, perpendiculara pe planul celor trei axe cu formele cele mai simple) in care Fe este prezent numai in sit-urile octoedrale spre deosebire de mahemita si magnetita unde ionii de oxigen sunt distribuiti intr-o retea cubica impachetata, inconjurati de atomi de Fier care ocupa atat locatii tetraedrale cat si locatii octoedrale.

Capacitatea de magnetizare a hematitei este dependenta de temperatura, datorita faptului ca distantele dintre atomi cresc cu cresterea temperaturii. In acest context, nanoparticulele de hematita antiferomagnetice merita o atentie speciala cu atat mai mult cu cat aceasta nu este un antiferomagnet tipic. Hematita mai este supranumita si magnetul fals pentru ca momentele magnetice a doua sublatice nu se anuleaza complet unul cu altul, rezultand un mic moment magnetic in directia planului de baza (antiferomagnetism).

Hematita prezinta un feromagnetism slab deasupra temperaturii de 263 °K si un antiferomagnetism inclinat sub 263 °K [3]. In bulk, la temperatura camerei, momentul magnetic al hematitei este 1 emu/cm<sup>3</sup>. Modificarea proprietatilor suprafetei, aproape si la suprafata particulei rezulta din ruperea simetriei laticiei si din ruperea legaturilor care duc la o crestere a anizotropiei "sit-urilor" pe suprafata specifica, micșorand ordinea (alinierea) spinilor. Mai mult, cuplajul spinilor la interfata dintre diferitele suprafete si structurile miezului magnetic, poate duce la marirea anizotropiei de schimb. In sistemele de nanoparticule concentrate, interactiunile de schimb intre particule, cu implicarea atomilor de suprafata este posibila datorita faptului ca particulele se afla in contact apropiat. In particular, efectele de suprafata joaca un rol dominant in comportarea magnetica a nanoparticulelor antiferomagnetice, datorita momentului magnetic intrinsec mic.



Datorita potentialului lor legat de investigarea efectelor de suprafata si magnetizare inversa prin tunelare cuantica, nanoparticulele antiferomagnetice au inceput sa redevina interesante.

Proprietatile fotoresponsive ale hematitei au inceput sa fie studiate intens in ultimii ani, mai ales acelea cu aplicatii in fotoelectroliza apei, efect fotovoltaic, efect fotocatalitic. Problema este sa producem semiconductori ieftini cu o banda interzisa mica care sa fie capabili sa absoarba o mare cantitate de energie din spectrul solar. Hematita poate absorbi in spectrul vizibil. Fe (III) are o banda interzisa de 2-2,1 eV si absoarbe de la 600 la 295 nm.

Proprietatile semiconductoare ale hematitei sunt extreme de folositoare in domeniul fotoelectrochimiei, cu multiple aplicatii pe subdomenii cum ar fi conversia energiei solare, fotocataliza, senzoriala, medicina mediului, descompunerea apei, etc. Pe langa proprietatile preponderent electrofotocatalitice ale hematitei, acest tip de material poate fi obtinut cu costuri de productie minime, ceea ce il face extrem de atractiv. In acest context, in ultima decada, pe plan international s-a pus un accent deosebit pe diversificarea metodelor de obtinere a nanoparticulelor de hematita, metode care au urmarit obtinerea de nanostructuri cristaline cu bune proprietati electrofotocatalitice, la costuri de procesare minime

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a nanocristalelor de hematita (alfa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), in mediu lichid, la temperaturi cuprinse intre 150 si 250°C si presiuni cuprinse intre 20 si 40 barr, prin descompunerea hidrotermala a complexului Fe-EDTA (Ethilenediamine Tetraacetic Acid) cu controlul riguros al dimensiunilor si proprietatilor morfostructurale ale acestor materiale.

Se cunosc procedee pentru sinteza hidrotermala prin procedeul clasic a nanocristalelor oxidice in solutii acide sau bazice, la diferite temperaturi si grade de umplere a incintei de sinteza. Dezavantajele acestei metode constau in aceea ca procesul de sinteza necesita prezenta unor aditivi, dimensiunea particulelor este situata in afara domeniului nanometric, dispersia dimensionala a particulelor este mare, iar calitatea materialului obtinut este scazuta, insa unul dintre cele mai mari dezavantaje ale metodelor hidrotermale de obtinere a hematitei cunoscute, este acela ca in cele mai multe cazuri se obtin structuri cristaline polimorfe ale oxidului feric, cum ar fi hematita cu maghemita sau hematita combinata cu forma cristalina epsilon a oxidului feric.

In literatura de specialitate, sunt extrem de putin prezente metode de sinteza a hematitei al carei spectru de difractie sa prezinte o stare cristalina pura, cu pik-uri distincte, aferente formei hematita.

Procedeul de obtinere a nanocristalelor de hematita conform inventiei, inlatura dezavantajele mentionate mai sus prin aceea ca se pot obtine materiale de calitate superioara cu un consum redus de energie si timp, in lipsa aditivilor de sinteza care ulterior trebuie indepartati prin diverse procedee post autoclavare, pe baza descompunerii in mediul de sinteza din incinta a complexului Fe-EDTA in prezenta unui mediu bazic si a unui oxidant, stimuland astfel procesul de cristalizare si dispersia dimensionala a nanoparticulelor.

Procedeul conform inventiei prezinta avantajul ca se obtin nanomateriale de calitate superioara, cu dimensiune, faza cristalina, omogenitate dimensionala si proprietati, noi sau imbunatatite, controlate.

Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei referitor la sinteza nanocristalelor de hematita pe baza descompunerii in mediul de sinteza din incinta, a complexului Fe-EDTA in prezenta unui mediu bazic si a unui oxidant, stimuland astfel procesul de cristalizare si dispersia dimensionala a nanoparticulelor.

Prin procedeul descris in continuare s-a obtinut o hematita a carui spectru de difractie prezinta pik-uri aferente tuturor planelor de difractie ale hematitei si care pot furniza o identificare rapida si neechivoca a acestei forme cristaline a oxidului feric, in stare pura.

Procedeul de sinteza a nanocristalelor de hematita are loc in patru secvente distincte, dupa cum urmeaza:

Secventa 1 – se desfasoara in doua etape. In prima etapa solutia apoasa de sulfat dublu de fier si amoniu -  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , se amesteca intr-un pahar Berzelius cu  $\text{Na}_4\text{EDTA}$  pana se obtine un lichid de culoare rosietica, iar in cea de-a doua etapa se amesteca uree cu apa oxigenata intr-un pahar Berzelius pana la dizolvarea ureei. Incadrul acestei secvente, in prima etapa, fierul este complexat de catre complexonul  $\text{Na}_4\text{EDTA}$

Secventa 2 - se amesteca solutia obtinuta in prima etapa a secventei 1 cu solutia obtinuta in etapa a doua a aceleiasi secvente si se introduc intr-o autoclava de teflon cu manta de otel, la un grad de umplere de 80%.

In cadrul acestei secvente ureea, prin descompunere in amoniac, asigura valoarea optima a Ph-ului necesar sintezei nanoparticolelor de hematita.

Secventa 3 - se incalzeste programat autoclava pana la atingerea unei temperaturi de proces de 230 °C si o presiune de 20 - 40 barr, in functie de gradul de umplere a autoclavei si se mentine la aceasta temperatura si presiune constante o perioada de timp a carei valoare se stabileste in functie de dimensiunea nanoparticolelor pe care ne propunem sa le obtinem.

In timpul incalzirii, in jurul temperaturii de 140 °C, complexul Fe-EDTA se descompune, eliberand fierul care oxideaza ulterior datorita prezentei apei oxigenate. Formarea centrilor de nucleatie si cresterea propriuzisa are loc la temperaturi cuprinse intre 150°C si 250°C.

Secventa 4 - se filtreza si se spala nanoparticulele obtinute cu apa deionizata, dupa care se usuca si se ambaleaza.

Urmand aceste secvente, s-au obtinut nanocristale de hematita de inalta puritate. Spectrul de difractie prezentat in figura 1 scoate in evidenta pik-urile aferente tuturor planelor de difractie ale hematitei si ele permit o identificare rapida si neechivoca a acestei forme cristaline a oxidului feric.

**Revendicari:**

Procedeu de obtinere a nanoparticulelor de hematita in stare cristalina pura cu proprietati controlate in mediu lichid, prin descompunerea hidrotermala a complexului Fe-EDTA, la temperaturi cuprinse intre 150<sup>0</sup>C - 250<sup>0</sup>C, presiuni cuprinse intre 20 si 40 barr si timpi de autoclavare intre 10 si 24h.

07-10-2009

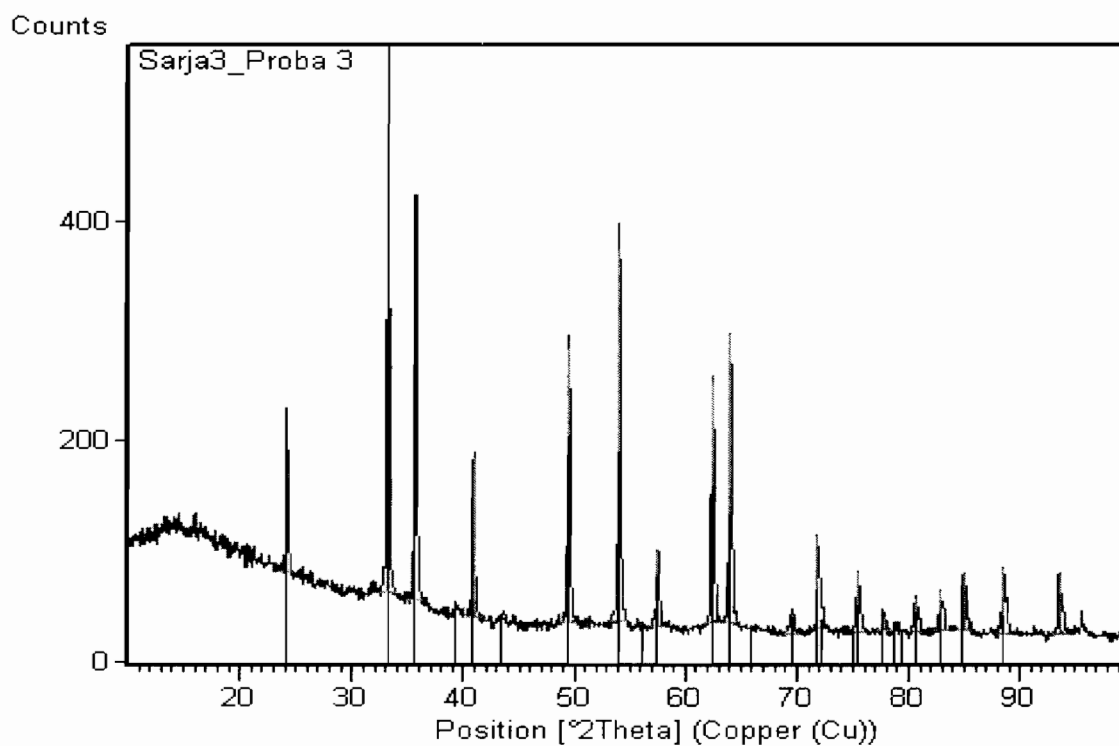


Figura 1 Spectrul de difracție de raze X aferent nanocristalelor de hematita