



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01182**

(22) Data de depozit: **25.11.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.09.2015** BOPI nr. 9/2015

(41) Data publicării cererii:
30.07.2012 BOPI nr. 7/2012

(73) Titular:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• MATEI CRISTIAN,
STR.MIHAIL SEBASTIAN NR.110, BL.V 86,
SC.1, PARTER, AP.4, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;

• BERGER DANIELA CRISTINA,
STR.MIHAIL SEBASTIAN NR.110, BL.V 86,
SC.1, PARTER, AP.4, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• STOLERIU PAULA ȘTEFANIA,
ȘOS.SĂLAJ NR.263, BL.B 2, SC.A, ET.2,
AP.12, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 20060110606 (A1);
US 20020024270 (A1); US 5958361

(54) **PROCEDEU DE DEPNERE A STRATURILOR OXIDICE
CERAMICE**



RO 127660 B1

1 Invenția se referă la un procedeu general de depunere a straturilor aderente de oxizi
metalici simpli sau mixt pe diferite suporturi care pot fi din sticlă, ceramică sau metal.

3 Până în prezent, nu există un procedeu general acceptat pentru depunerea de straturi
oxidice ceramice, fie dense, fie poroase. Un procedeu simplu și fiabil poate fi util atât pentru
5 acoperiri de suprafețe mari, de exemplu, straturi anticorozive, izolații termice, panouri
fotovoltaice, catalizatori, pile de combustie cu electrolit oxidic solid etc., cât și pentru obținerea
7 de senzori pentru gaze, biosenzori, rezistori sau dielectrici, memorii magnetice etc. Invenția
de față propune un procedeu inovativ de depunere de materiale oxidice pe diverse suporturi
9 ce poate să răspundă cerințelor unei varietăți largi de aplicații.

11 Se cunoaște, din documentul de brevet **US 2006110606 (A1)**, o metodă de obținere
a unui material acoperit cu un strat hidrofob dielectric, care cuprinde depunerea pe suport
13 a unui substrat de SiO₂ prin pirolază în flacără la presiune atmosferică a unui gaz și sau lichid
care conține siliciu, urmată de formarea unui strat hidrofob pe substratul de SiO₂ anterior depus
15 prin piroliză în flacără. Documentul **US 2002024270 (A1)** descrie o metodă de formare a unui
film piezoelectric, a unui film pe un substrat care poate fi din metal, rășină polimerică,
compus organic sau material ceramic, la o temperatură scăzută, prin depunere electroforetică
17 sau piezoelectrică, cuprinzând etapele: prepararea unei soluții sau dispersii care conține
elementele constituente ale ceramicii prin dizolvarea sau dispersarea materiilor prime dintr-un
19 solvent sau mediu de dispersie, prepararea unei soluții prin adăugarea de acid citric; obținerea
unei pulberi ultrafine de oxid ceramic cu particule de dimensiuni mai mici de 1 μm cu o
21 distribuție uniformă a diametrelor particulelor printr-o reacție redox de combustie neexplozivă,
urmată de un tratament termic la 100°C...500°C; prepararea unei dispersii de particule de oxid
23 într-un mediu organic de dispersie, obținerea unui sol prin dizolvarea acelorași precursori
ceramici sau similari în apă sau solvent organic la care se adaugă dispersia de pulbere oxidică
25 ultrafină; formarea filmului piezoelectric prin imersarea substratului în suspensia care conține
pulbere oxidică ultrafină și solul de precursori ceramici și efectuarea depunerii electroforetice;
27 tratamentul termic al filmului piezoelectric la 100...600°C, în urma căruia solventul este
îndepărtat, iar solul de precursori acționează ca un liant între particulele ultrafine de oxid
29 ceramic. În brevetul **US 5958361**, este descris un procedeu de preparare a unor oxizi ceramici
metalici simpli sau micști, cu particule având dimensiunea medie a particulelor în intervalul
31 de 2...500 nm, care pot fi depuși pe un suport de sticlă, prin piroliza cu pulverizare cu flacără
a unei soluții de precursor ceramic care conține unul sau mai mulți glicolați de polimetalooxani
33 dizolvați într-un solvent organic volatil.

35 Procedeul de depunere a straturilor oxidice ceramice prezentat, denumit aici combustie
prin pulverizare, combină avantajele obținerii pulberilor oxidice prin procedeul combustiei
soluțiilor cu cele ale depunerii de straturi prin pulverizare pirolitică.

37 Procedeul combustiei soluțiilor, pus la punct de K. C. Patil (**T. Mimani, K. C. Patil,**
Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites, Mater. Phys.
39 **Mech. 4, 2001, 134-137**) este adecvat pentru sinteza unei varietăți largi de nanopulberi oxidice
(**A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka, Solution combustion synthesis of nanomaterials,**
41 **proceedings of the Combustion Institute, 31, 2007, 1789-1795**), foarte apreciat la nivelul
comunității științifice internaționale, fiind caracterizat prin simplitate și rapiditate (**D. Berger,**
43 **C. Matei, F. Papa, et al. Pure and doped lanthanum manganites obtained by combustion**
method, J. Eur. Ceram. Soc. 27, 2007, 2395-4398).

45 Aceste caracteristici sunt asigurate de reacția redox, puternic exotermă, dată de
compoziția precursorului, astfel calculată pentru a susține o reacție de combustie autopropagată
47 (**K. Deshpande, A.S. Mukasyan, A. Varma, Aqueous combustion synthesis of strontium-**
doped lanthanum chromite cermics, J. Am. Ceram. Soc. 86, 2003, 1149-1154).

RO 127660 B1

Există un număr mare de variante ale acestui procedeu, în general, depinzând de modalitatea prin care se inițiază combustia, de exemplu, cu inițiere în câmp de microunde (Z. Chen, Y. Yan, J. Liu, et al. **Microwave induced solution combustion synthesis of nano-sized phosphors**, *J. Alloy Comp.* **473**, 2009, 13-16) sau prin pulverizare într-o zonă cu temperatură ridicată (S. Lee, B. Jun, **Preparation of ultrafine PZT powders by ultrasonic spray combustion synthesis**, *Cer. Int.* **31**, 2005, 53-56).

Cu toate acestea, procedeu nu poate fi acceptat pentru aplicații comerciale, atât timp cât există un potențial risc de explozie. Pe de altă parte, și procedeu de obținere a straturilor oxidice ceramice prin pulverizare pirolitică [D. Perednis, L. Gauckler, **Thin film deposition using spray pyrolysis**, *J. Electroceram.* **14**, 2005, 103-111] este unul simplu, des utilizat în acest scop, ce se bazează pe descompunerea unor precursori metalici, cel mai des utilizați fiind azotații sau acetati metalici, fie pe suprafața suportului aflată la temperaturi ridicate, fie anterior impactului cu suprafața suportului, cum este cazul pulverizării pirolitice în flacără (US 5958361, **Ultrafine metal oxide powders by flame spray pyrolysis**).

Descompunerea azotaților, ca și evaporarea solvenților organici utilizați, generează un volum important de gaze toxice și periculoase pentru mediu, în principal, NO_x, și compuși organici volatili, dar și nanoparticule solide. Toate aceste neajunsuri sunt într-o mare măsură eliminate în cazul procedurii de depunere a straturilor oxidice ceramice, prin combustie prin pulverizare, ce face obiectul acestei invenții.

La baza invenției, stă reacția exotermă ce are loc pe suprafața substratului, menținut la o temperatură controlată, la contactul cu fluxul de micropicături pulverizate dintr-o soluție apoasă ce conține precursorul complex al oxidului metalic. Acesta se obține anterior pulverizării, prin reacția în soluție apoasă dintre azotații de ceriu și gadolinu și un agent de chelare (alanină, acid tartric, glicină etc.) în rapoarte molare corespunzătoare unei reacții redox puternic exotermă, calculate similar ca în procedeu de combustie a soluțiilor (K. Deshpande, A.S. Mukasyan, A. Varma, **Aqueous combustion synthesis of strontium-doped lanthanum chromite cermics**, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 2003, 1149-1154). Pentru a putea fi pulverizată, soluția se concentrează prin fierbere până la atingerea unei viscozități optime și o concentrație totală în ioni metalici de 0,5...2 mol, dar fără a forma produși solizi. Pentru o bună aderență la suport și pentru obținerea de straturi uniforme depuse, excesul de compus organic trebuie să fie de maximum 25%. Temperatura suportului trebuie să fie suficient de ridicată, pentru a asigura evaporarea apei din picăturile pulverizate, dar și inițierea reacției de combustie, 200...300°C. Căldura degajată prin reacția redox determină arderea componentelor organice, formarea oxidului cristalin și fixarea acestuia pe suprafața substratului. Un tratament termic ulterior depunerii poate fi necesar, în unele cazuri, pentru creșterea gradului de cristalinitate a oxidului depus.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu care să permită obținerea în mod simplu și rapid a unor suprafețe variate dimensional și morfologic.

Procedeu înlătură dezavantajele menționate mai sus, deoarece se pulverizează o soluție apoasă de precursor pe suprafața suportului, soluție care se obține prin dizolvarea în apă distilată a azotaților de ceriu și gadolinu, și a unui compus organic α -alanină cu rol de agent de chelare, în exces de maximum 25%, soluția astfel obținută este încălzită până la fierbere, până la o concentrație totală de 0,5...2 M de ioni metalici, și pulverizată pneumatic în cea de-a doua etapă, sub formă de picături micrometrice, pe suportul aflat la o temperatură de 200...300°C, astfel încât să se asigure în momentul impactului cu fluxul de picături, atât evaporarea apei, cât și energia necesară inițierii reacției de combustie, care va duce la o creștere a temperaturii în microzonele de impact, suficientă pentru a forma oxidul metalic și a asigura o aderență foarte bună a acestuia la suport.

RO 127660 B1

1 Avantajele prezentei invenții față de alte procedee similare constau în:
2 (i) utilizarea energiei reacției de combustie atât pentru obținerea oxidului, cât și pentru
3 asigurarea aderenței la suprafața suportului;
4 (ii) necesită o temperatură relativ joasă a suportului în timpul depunerii;
5 (iii) utilizarea apei ca solvent și o combustie totală a precursorilor conduce la formarea
6 doar de gaze netoxice, CO_2 , N_2 și H_2O ;
7 (iv) pulverizarea precursorului sub formă de soluție apoasă și realizarea combustiei
8 doar la nivelul fiecărei micropicături elimină orice risc de explozie sau combustie necontrolată.
9 Din punct de vedere comercial, poate fi un procedeu simplu și rapid, pentru acoperirea cu

10 Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

11 Se depune un strat oxidic de soluție solidă cu compoziția $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.90}$ (notată CG20)
12 prin combustie prin pulverizare, pe suport de sticlă, metalic, respectiv, ceramic, procedeu diferit
13 de pulverizarea pirolitică în flacără, cel mai frecvent utilizat pentru depunerea de straturi de
14 CG20. Pentru depunere, s-a utilizat o soluție apoasă de precursor, care s-a obținut din soluțiile
15 apoase de azotați de ceriu și gadoliniu cu concentrația de 0,5 M, la care s-a adăugat ca agent
16 de chelare, α -alanină. Amestecul de reacție a fost încălzit până la fierbere, pentru ca azotații
17 metalici să reacționeze cu alanina și să formeze un precursor complex. Astfel, soluția care
18 conține precursorul soluției solide CG20 devine mai concentrată și mai vâscoasă prin
19 evaporarea parțială a apei. S-a stabilit că, pentru o depunere omogenă, soluția de precursor
20 trebuie să aibă o concentrație în ioni metalici de 1...2 M. De asemenea, s-a stabilit că, în acest
21 caz, excesul optim de agent de chelare este de 20%. Depunerile s-au făcut pe suport de sticlă -
22 sticlă borosilică, metalic - folie de aluminiu, respectiv, ceramic - zirconă stabilizată cu oxid
23 de ytriu. Temperatura la suprafața suportului de depunere a fost controlată cu ajutorul unei
24 plite electrice dotată cu regulator digital de temperatură și fixată la 300°C. Pentru pulverizare,
25 s-a folosit un aerograf cu acțiune simplă și amestecare externă, alimentat cu aer comprimat
26 de la un compresor cu presiunea de lucru controlată cu un robinet multitură și manometru.
27 Parametrii instalației au fost fixați astfel: presiune de lucru 2 bari, distanță de pulverizare 25
28 cm, perpendiculară pe suport. Având în vedere că au fost folosite soluții apoase, iar
29 temperatura de aprindere a precursorului și deci de inițiere a reacției de combustie este de
30 206°C, temperatura suportului a fost fixată la 300°C. Dacă temperatura la suprafața substratului
31 a scăzut cu cel mult 50°C, s-a întrerupt pulverizarea până la revenirea la temperatura
32 programată. La nivelul fiecărei microzone unde s-a inițiat reacția, temperatura crește suficient
33 pentru a forma oxidul metalic și a asigura o aderență foarte bună a acestuia la suport. Straturile
34 depuse au fost caracterizate din punct de vedere structural prin difracție de raze X, iar din
35 punct de vedere morfologic, prin microscopie electronică de baleiaj. Indiferent de natura
36 substratului pe care a fost realizată depunerea, difractogramele de raze X au dovedit formarea
37 soluției solide de $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.90}$ cu structură fluoritică și simetrie cubică direct din etapa de
38 depunere.

39 În fig. 1, se prezintă o difractogramă de raze X pentru stratul ceramic cu compoziția
40 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.90}$ cu structură de tip fluorit și simetrie cubică, depus pe sticlă.

41 Microscopia electronică a relevat obținerea unui strat compact, aderent format prin
42 interconectarea granulelor nanometrice de soluție solidă de oxid.

43 În fig. 2, se prezintă o imagine de microscopie electronică a unei secțiuni transversale
44 a stratului depus (stratul superior) pe suportul de sticlă.

45 Fig. 3 relevă morfologia stratului de CG20 depus pe suportul ceramic-zirconă stabilizată
46 cu oxid de ytriu.
47

RO 127660 B1

În mod asemănător, prin acest procedeu s-au depus pe suporturi din sticlă, metal, respectiv, ceramică, și alte straturi de oxizi: NiO, LaFeO₃, CoFe₂O₄, Ce_{0.9}Sm_{0.10}O_{1.90} și La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ}, respectiv, compozite oxidice NiO-CG20. 1
3

În concluzie, depunerea straturilor ceramice de tip soluție solidă Ce_{0.9}Gd_{0.10}O_{1.90} se bazează pe căldura degajată în reacția de combustie dintre azotații metalici de ceriu și de gadoliniu și α-alanina, ceea ce a permis atingerea unei temperaturi la nivelul stratului preîncălzit suficient de ridicate pentru formarea stratului ceramic, aderarea acestuia pe suportul de sticlă și degajarea doar de gaze netoxice. 5
7

RO 127660 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a unor straturi aderente de oxizi metalici pe diferite suporturi, ceramice, metalice sau sticlă, **caracterizat prin aceea că** se pulverizează o soluție apoasă de precursor pe suprafața suportului, soluție care se obține prin dizolvarea în apă distilată a azotaților de ceriu și gadolinu și a unui compus organic α -alanină cu rol de agent de chelare, în exces de maximum 25%, soluția astfel obținută este încălzită până la fierbere, până la o concentrație totală 0,5...2 M de ioni metalici, și pulverizată pneumatic în cea de-a doua etapă, sub formă de picături micrometrice, pe suportul aflat la o temperatură de 200...300°C, astfel încât să se asigure în momentul impactului cu fluxul de picături, atât evaporarea apei, cât și energia necesară inițierii reacției de combustie, care va duce la o creștere a temperaturii în microzonele de impact, suficientă pentru a forma oxidul metalic și a asigura o aderență foarte bună a acestuia la suport.

5

7

9

11

13

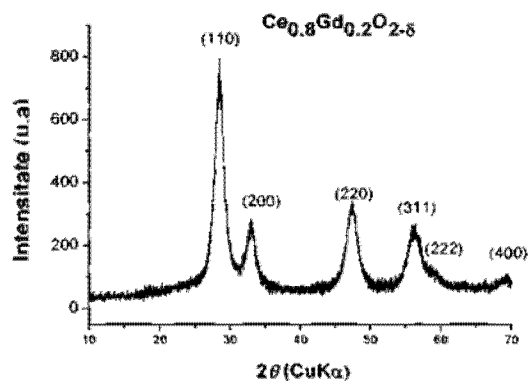


Fig. 1

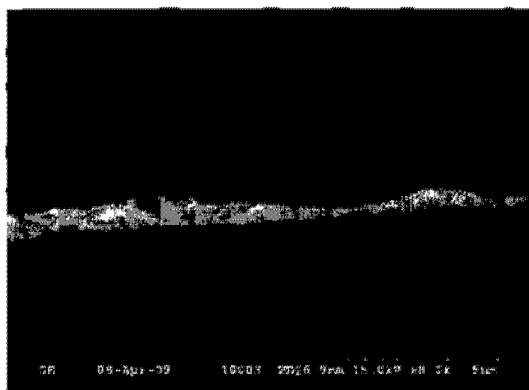


Fig. 2

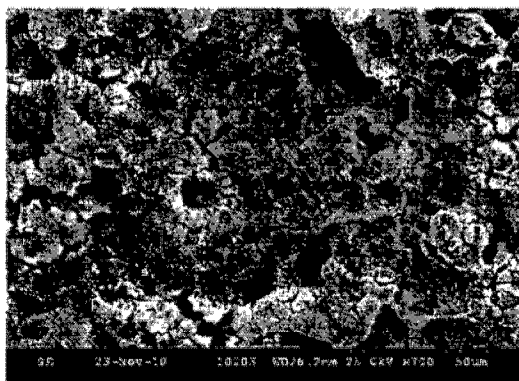


Fig. 3

