



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01285**

(22) Data de depozit: **02.12.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.08.2013 BOPI nr. **8/2013**

(71) Solicitant:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR, BD.BIRUINTEI NR.102, COMUNA PANTELIMON, IF, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE PENTRU TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI MOLECULARE ITIM, STR. DONATH NR. 65-103, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:

- PITICESCU RADU ROBERT, ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR.155, BL.21, SC.C, ET.2, AP.90, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- VÂLSAN SORINA NICOLETA, STR. DELURENI NR. 13, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
- RAITA OANA, STR. TĂUTULUI NR. 100B, FLOREȘTI, CJ, RO

(54) **PROCEDEU HIDROTERMAL DE SINTEZĂ A PULBERILOR NANOSTRUCTURATE DE DIOXID DE TITAN, DOPAT CU COBALT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu hidrotermal de sinteză a pulberilor nanostructurate de dioxid de titan, dopat cu cobalt, oxizii semiconductori diluați fiind utilizati la aplicațiile în spinotronică, datorită proprietăților feromagnetice. Procedeul conform inventiei constă în sinteza unor pulberi nanocristaline pe bază de dioxid de titan, dopat cu 0,5...10% procente în greutate cobalt, având structura constantă 100% sub formă de anatas și distribuție omogenă a dopantului în rețeaua cristalină și morfologie sub formă de nanobare, morfologia fiind controlată prin controlul pH-ului în intervalul 9...10, obținut prin adăugarea de hidroxid de potasiu, a

timpului de creștere a nanobarelor în intervalul 15...120 min și a presiunii în domeniul 75...150 atm, obținut prin introducerea de argon sub presiune în vasul autoclavei, formarea unor pulberi cu morfologie controlată fiind realizată prin formarea inițială a fazei de oxid hidratat de potasiu și titan, conform formulei $K_{0,48}H_{0,22}Ti_{1,825}O_4(H_2O)_{0,52}$, care reprezintă matricea de creștere a dioxidului de titan anatas dopat.

Revendicări: 2

Figuri: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conjuinate în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Procedeu hidrotermal de sinteza a pulberilor nanostructurate de dioxid de titan dopat cu cobalt

Inventia se refera la sinteza pulberilor nanostructurate de dioxid de titan dopat cu cobalt.

Oxizii semiconductori diluati pe baza de dioxid de titan dopat cu cobalt au devenit un material de interes cu un important potential de aplicatii in spintronica datorita proprietatilor sale feromagnetice [1, 2].

Proprietatile magnetice ale acestor materiale sunt puternic influentate de concentratia si distributia dopantilor, prezenta vacantelor de oxigen, dimensiunile de graunti si morfologia acestora [3]. In acest scop au fost propuse diferite metode chimice sau fizice de sinteza a dioxidului de titan dopat cu cobalt [4].

Procedeele hidrotermale de sinteza reprezinta o metoda cunoscuta pentru capacitatea de a produce pulberi oxidice nanocristaline intr-o singura etapa dintr-o mare varietate de precursori solubili sau amorfi.

Este cunoscuta o metoda de sinteza hidrotermala pentru metalele oxidice ale grupei IVB (oxizi de Ti, Zr, Hf). Metoda descrisa in [5] consta in precipitarea hidroxizilor cu solutii alcaline, spalarea pentru indepartarea altor impuritati, dispersarea hidroxidului precipitat pentru a realiza reactia hidrotremala de obtinere a suspensiei metal - oxid. Realizarea tratamentului ulterior a suspensiei lichide permite obtinerea pulberii de oxid metalic. Aceasta metoda poate duce la formarea pulberii de zirconie pura sau dopata prin reactie la temperatura joasa cu grad redus de aglomerare. In patent nu este descrisa obtinerea pulberilor de dioxid de titan prin procedeul descris.

Suspensii de oxid de titan cu proprietati fotocatalitice, stabilitate si dispersibilitate bune au fost preparate prin procedeul descris in [6]. Metoda de preparare a suspensiei cu proprietati fotocatalitice cuprinde urmatoarele etape: hidrolizarea unui compus de titan cu apa in prezenta unui solvent organic si a unui acid, reactia de sinteza hidrotermala pentru cresterea de cristale amestecand compusul de titan si solventul organic cu apa, incalzirea solutiei mixte si adaugarea unui acid in solutia incalzita pentru imbunatatirea dispersibilitatii solutiei rezultate printr-o reactie de sinteza in mediu apos, amestecarea compusului respectiv obtinut prin sinteza hidrotermala si sinteza in mediu apos pentru a obtine o solutie cu proprietati fotocatalitice. Compusul de titan este de forma tetrapropoxid de titan, alcoxid de titan, clorura de titan, azotat de titan, sulfat de titan sau aminoossalat de titan. Solutia fotocatalizatoare are un continut de oxid de titan de 0,5 la 5 % greutate. Reactia de sinteza hidrotermala are loc la

temperaturi cuprinse intre 150 si 200°C si presiuni de la 10 la 20 atm timp de 2 - 3 ore. Procedeul descris nu permite doparea cu Co si controlul dimensiunilor si morfologiei nanocrystalitelor.

In [7] este descrisa o metoda de obtinere a unui material cu proprietati photocatalitice utilizand sinteza hidrotermala. Metoda presupune urmatoarele etape : (a) introducerea materiilor prime de titan ca de exemplu alcoxid de titan, clorura de titan, azotat de titan, sulfat de titan aminoossalat de titan, apa distilata, amine si saruri metalice si (b) ajustarea continutul de dioxid de titan la 3 pana la 30 % greutate si a catalizatorilor metalici Fe, Al, Si, Cu, Ni, Ge, Ga, Sr, Ba, Mn, Mg, Ag, Cr, V, Ca, Zn, Pd, Pt, Rh, W, Mo, Zr, Th, Nb, Ta la 0,5 pana la 5 % greutate, hidroliza si peptizarea utilizand amine alifatice si ciclice. Procedeul descris nu mentioneaza posibilitatea de dopare cu cobalt.

O alta metoda de obtinere a solutiei de oxid de titan photocatalizator imbunatatind procesul de hidroliza existent al unei metode sol gel a fost elaborata in [8]. Solutia de oxid de titan mentionata are proprietati excelente de dispersie, acoperire si capacitatea photocatalitica de descompunere a diverselor materiale organice. Metoda consta in: hidroliza in apa a precursorilor organici si anorganici ai titanului (ca de exemplu: tetraetoxid de titan, tetraizopropoxid de titan, clorura de titan, sulfat de titan, oxi-sulfat de titan); cresterea cristalelor de anatas din suspensia apoasa prin adaugarea de acizi minerali (acid azotic, clorhidric, sulfuric sau fluorhidric), reactia hidrotermala a suspensiei acide cu amine (trimetilamina, monoetilamina, dietilamina, trietilamina, hidroxid de trietilamoniu sau tetrabutilamoniu) la 80 - 210°C si 3 - 50 atm timp de 1 - 48 ore si in final adaugarea in oxidul de titan obtinut sub forma de dispersie cu pH = 9,5 - 13 si concentratie 20 - 80 % a unor solventi organici non-volatili (ca de exemplu etilenglicol sau polietilenglicol) si eliminarea apei pentru a obtine o solutie cu pH intre 7,0 – 8,0 si concentratie controlata de dioxid de titan. Procedeul este realizat in mai multe etape si doparea cu cobalt nu a fost realizata.

In [9] este prezentata fabricarea unui material semiconductor magnetic diluat cu temperatura Curie sub 400 K, avand proprietati feromagnetice. Metoda se bazeaza pe doparea hidrotermala cu unul din metalele tranzitionale Ni, Co sau Fe si obtinerea nanostructurilor de titanat. Principalul dezavantaj al metodei consta in controlul dopajului din punct de vedere al omogenitatii compozitionale.

Procedeul de sinteza hidrotermala propus conform brevetului inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca permite sinteza intr-o singura etapa, la temperaturi joase, cu consum redus de materiale, a unor pulberi nanocrystalline pe baza de dioxid de titan dopat cu

0,5-10% greutate cobalt avand structura constanta 100 % sub forma de anatas si distributie omogena a dopantului in reteaua cristalina si morfologie sub forma de nanobare. Controlul morfologiei conform inventiei este realizat prin controlul pH-ului in intervalul 9 - 10 obtinut prin adaugarea de hidroxid de potasiu, a timpului de crestere a nanobarelor in intervalul 15 - 120 minute si a presiuni in domeniul 75 - 150 atmosfere obtinut prin introducerea de argon sub presiune in vasul autoclavei. Formarea unor pulberi cu morfologie controlata conform procedeului descris este explicata prin formarea initiala a fazei de oxid hidratat de potasiu si titan cu formula $K_{0.48}H_{0.22}Ti_{1.825}O_4(H_2O)_{0.52}$ care reprezinta matricea de crestere a dioxidului de titan anatas dopat. Pulberile cu aceasta structura si morfologie au un potential de aplicare in spintronica avand proprietati feromagnetice.

Figura 1 prezinta difractograma de raze X a probelor de dioxid de titan dopat cu 5 % cobalt la 275°C si diferite durate ale procesului de sinteza hidrotermala, avand structura anatas.

In figura 2 este reprezentata microscopia electronica de transmisie a pulberilor de dioxid de titan anatas dopat cu 5 % cobalt.

In figura 3 este prezentata microscopia de inalta rezolutie a pulberii de anatas dopat cu 5 % cobalt care evidentaiza planurile cristalografice ale fazelor de oxid de potasiu si titan hidratat si respectiv anatas.

In figura 4 este reprezentat spectrul de rezonanta electronica paramagnetica a pulberilor de dioxid de titan anatas dopat cu 5 % cobalt.

Se prezinta in continuare un exemplu de realizare a inventiei.

Obtinerea nanopulberii de anatas dopat cu 5 % greutate cobalt, a fost realizata intr-o autoclava de otel inoxidabil captusita cu un vas de teflon (Cortest Inc., USA), prin procedeul de sinteza hidrotermala. Ca materii prime au fost folosite solutie apoasa de oxiclorura de titaniu TiO_2Cl_2 si acetat de cobalt $[Co(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$. Cantitatile introduse au fost folosite pentru prepararea a 1000 ml de solutie. Solutia initiala de oxiclorura de titaniu Merck (105,47 ml), acetat de cobalt (99 % Chimopar) si apa distilata (100 ml) au fost amestecate intr-un pahar Berzelius prin agitare cu ajutorul unui agitator magnetic. Intr-un alt pahar Berzelius au fost amestecate 9 ml de KOH (agent de mineralizare) si 500 ml apa distilata. Continutul primului amestec a fost adaugat prin picurare, cel din urma fiind sub agitate continua. Dupa 10 - 15 minute de agitate, pH-ul solutiei obtinute a fost ajustat la valoarea de 9,5 cu aproximativ 44 ml KOH. Precursorul astfel obtinut a fost supus tratamentului hidrotermal la temperaturi cuprinse intre 200 - 275°C timp de 10 - 120 minute. Presiunea a fost realizata prin introducerea de argon (125 atm) in vasul autoclavei.

Dupa sinteza hidrotermala, suspensia obtinuta a fost scoasa din autoclava si spalata in 3 cicluri cu apa distilata. Dupa uscarea in etuva la 105°C pulberea a fost caracterizata prin metode fizico-chimice pentru a verifica continutul final de cobalt. Concentratiiile de titan si cobalt au fost determinate prin spectroizometrii in plasma cuplata inductiv. Morfologia pulberii a fost analizata prin microscopie electronica de transmisie. Masuratorile de rezonanata electronica paramagnetica pe pulberile de dioxid de titan anatas dopat cu 5 % greutate cobalt au aratat comportamentul feromagnetic al pulberilor. In domeniul 110 – 160 K temperatura Curie a fost de $\theta = 110$ K, iar in domeniul 170 – 230 K temperatura Curie masurata a fost $\theta = 165$ K.

Revendicari

1. Procedeu de sinteza hidrotermala a pulberilor nanocristaline de dioxid de titan cu structura anatas dopat cu 0.5 - 10 % cobalt , avand distributie omogena a dopantului in reteaua cristalina
2. Procedeu de sinteza hidrotermala a pulberilor nanocristaline de dioxid de titan anatas cu 0.5 - 10 % cobalt avand morfologie sub forma de nanobare ca rezultat al controlului pH-ului si timpului de reactie, procesul de cristalizare avand loc pe matricea fazei de oxid hidratat de potasiu si titan cu formula $K_{0.48}H_{0.22}Ti_{1.825}O_4(H_2O)_{0.52}$ formata initial.

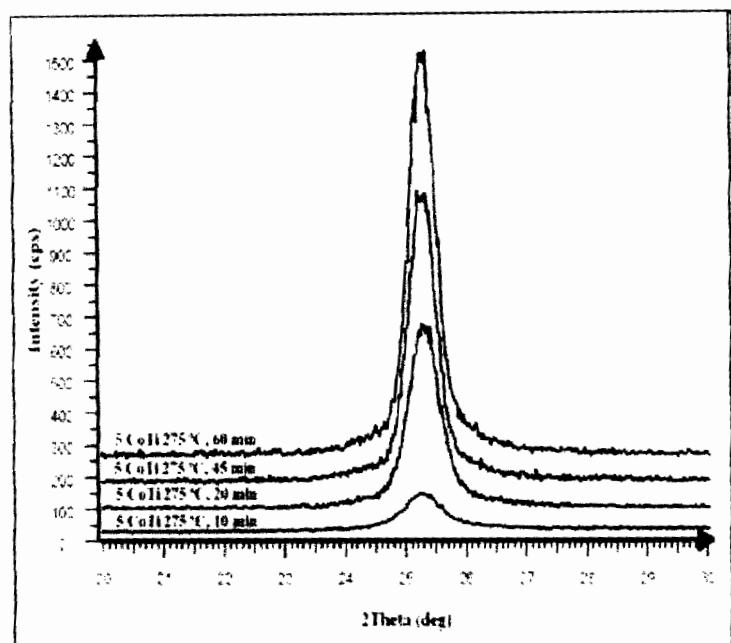
Figuri

Figura 1. Evolutia picului caracteristic [101] al probei de dioxid de titan anatas dopat cu 5 % cobalt, sintetizat la 275°C pentru diferiti timpi de reactie



Figura 2. Microscopia electronica de transmisie a pulberii de dioxid de titan anatas dopat cu 5 % cobalt

Q-2011-01285--
02-12-2011

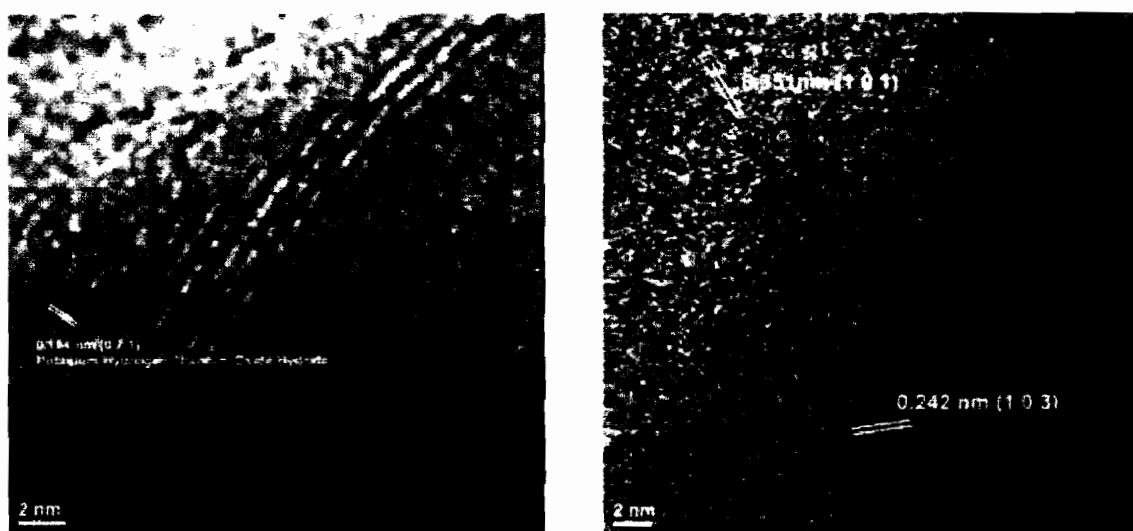


Figura 3. Micrografie TEM de inalta rezolutie a pulberi de dioxid de titan anatas dopat cu 5 % Co, evidențiind creșterea fazei de anatas cu distanță interplanară $d = 3.51$ și 2.42 \AA corespunzătoare planelor cristalografice $(1\ 0\ 1)$ și $(1\ 0\ 3)$ pe matricea fazei $\text{K}_{0.48}\text{H}_{0.22}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.52}$ cu distanțe interplanare $d = 1.94 \text{ \AA}$ corespunzătoare planelor cristalografice $(0\ 7\ 1)$

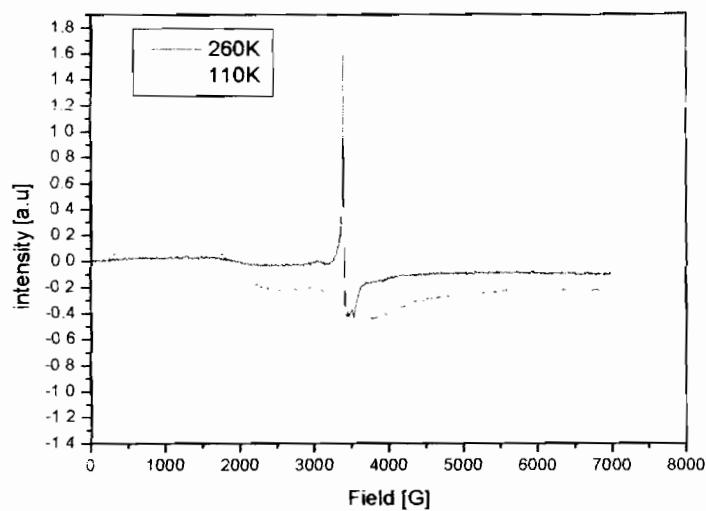


Figura 4. Spectru de rezonanță electronică paramagnetică pentru două temperaturi a pulberi de dioxid de titan dopat cu 5 % cobalt