



(11) **RO 128716 B1**

(51) Int.Cl.

**B01J 23/75** (2006.01),  
**B82B 3/00** (2006.01),  
**C01G 23/047** (2006.01),  
**C01G 23/053** (2006.01),  
**H01F 10/16** (2006.01)

(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **02/12/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2016** BOPI nr. **6/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**30/08/2013** BOPI nr. **8/2013**

(73) Titular:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,  
BD.BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF,  
RO;  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
PENTRU TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI  
MOLECULARE - ITIM CLUJ-NAPOCA,  
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.100 B,  
FLOREȘTI, CJ, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 101053839 (A); KR 20060114060 (A);**  
**JP 2005206890 (A)**

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



# RO 128716 B1

1 Inventția se referă la sinteza pulberilor nanostructurate de dioxid de titan dopat cu  
cobalt. Oxizii semiconductori diluați pe bază de dioxid de titan dopat cu cobalt au devenit un  
3 material de interes cu un important potențial de aplicații în spintronică, datorită proprietăților  
sale feromagnetice.

5 Proprietățile magnetice ale acestor materiale sunt puternic influențate de concentrația  
și distribuția dopanților, prezența vacanțelor de oxigen, dimensiunile de grăunți și morfologia  
7 acestora. În acest scop au fost propuse diferite metode chimice sau fizice de sinteză a  
dioxidului de titan dopat cu cobalt.

9 Procedeele hidrotermale de sinteză reprezintă o metodă cunoscută pentru  
capacitatea de a produce pulberi oxidice nanocristaline într-o singură etapă, dintr-o mare  
11 varietate de precursori solubili sau amorfii.

13 Este cunoscută o metodă de sinteză hidrotermală pentru metalele oxidice ale grupei  
IV B (oxizi de Ti, Zr, Hf). Metoda constă în precipitarea hidroxizilor cu soluții alcaline, spălarea  
15 pentru îndepărtarea altor impurități, dispersarea hidroxidului precipitat, pentru a realiza reacția  
hidrotermală de obținere a suspensiei metal-oxid. Realizarea tratamentului ulterior al suspensiei  
17 lichide permite obținerea pulberii de oxid metalic. Această metodă poate duce la formarea  
pulberii de zirconie pură sau dopată, prin reacție la temperatură joasă, cu grad redus de  
aglomerare.

19 Suspensiile de oxid de titan cu proprietăți fotocatalitice, stabilitate și dispersibilitate  
bune sunt supuse următoarelor etape: hidrolizarea unui compus de titan cu apă, în prezența  
21 unui solvent organic și a unui acid, reacția de sinteză hidrotermală, pentru creșterea de  
cristale amestecând compusul de titan și solventul organic cu apă, încălzirea soluției mixte  
23 și adăugarea unui acid în soluția încălzită, pentru îmbunătățirea dispersibilității soluției  
rezultate printr-o reacție de sinteză în mediu apos, amestecarea compusului respectiv,  
25 obținut prin sinteza hidrotermală, și sinteza în mediu apos, pentru a obține o soluție cu  
proprietăți fotocatalitice. Compusul de titan este de forma tetrapropoxid de titan, alcoxid de  
27 titan, clorură de titan, azotat de titan, sulfat de titan sau aminooxalat de titan. Soluția  
fotocatalizatoare are un conținut de oxid de titan de 0,5 la 5% greutate. Reacția de sinteză  
29 hidrotermală are loc la temperaturi cuprinse între 150 și 200°C, și presiuni de la 10 la 20 atm,  
timp de 2...3 h. Procedul descris nu permite doparea cu Co și controlul dimensiunilor și  
31 morfologiei nanocristalitelor.

33 Din brevetul **CN 102008961 A** este cunoscut procedeul care se referă la sinteza  
nanocristalelor de dioxid de titan dopat cu cobalt, și cuprinde etapele de dizolvare a acidului  
sulfuric concentrat sau acid clorhidric în soluție de apă deionizată, prepararea soluției de apă  
35 deionizată-alcool, respectiv, dizolvarea unor săruri anorganice sau oxid de cobalt și sare  
anorganică de cobalt, sau oxid de cobalt dizolvat în alcool, cu obținerea unui alcoxid de titan,  
37 reglarea pH-ului la 1...6 cu sodă caustică, pentru a se obține soluție transparentă, dizolvarea  
hidroxidului de sodiu în alcool, sau dizolvarea amoniacului în apă, urmată apoi de agitare,  
39 spălare, separare, uscare, apoi măcinarea pentru uniformizarea dimensiunilor particulelor.

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

# RO 128716 B1

Din brevetul **KR 2007010570105707 (A)** este cunoscută o metodă de obținere a unui material cu proprietăți fotocatalitice utilizând sinteza hidrotermală. Metoda presupune următoarele etape: (a) introducerea materiilor prime de titan, ca, de exemplu, alcoxid de titan, clorură de titan, azotat de titan, sulfat de titan, aminooxalat de titan, apă distilată, amine și săruri metalice, și (b) ajustarea conținutului de dioxid de titan la 3 până la 30% greutate, și 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 până la 5% greutate, hidroliza și peptizarea utilizând amine alifatiche și ciclice. Procedura descrisă nu menționează posibilitatea de dopare cu cobalt.

Din brevetul **JP 2005206890 A** este cunoscută o metodă de obținere a unui film multistrat de dioxid de titan dopat cu cobalt cu o grosime a stratului de 5...100 nm, la o temperatură de 300...500°C, caracterizat prin aceea că prezintă proprietăți feromagnetice și efecte magnetooptice.

Problema tehnică va consta în sintetizarea pulberilor nanostructurate de dioxid de titan, oxizi semiconductori diluați, dopați cu cobalt, cu un important potențial în spintronică, datorită proprietăților sale feromagnetice.

Procedura de sinteză hidrotermală propusă, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că permite sinteza într-o singură etapă, la temperaturi joase, cu consum redus de materiale, a unor pulberi nanocristaline pe bază de dioxid de titan dopat cu 0,5...10% greutate cobalt, având structura constantă 100% sub formă de anatas, și distribuție omogenă a dopantului în rețeaua cristalină, și morfologie sub formă de nanobare. Controlul morfologiei conform invenției este realizat 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, conform procedurii descrise, este explicată prin formarea inițială a fazei de oxid hidratat de potasiu și titan cu formula  $K_{0,48}H_{0,22}Ti_{1,825}O_4(H_2O)_{0,52}$ , ce reprezintă matricea de creștere a dioxidului de titan anatas dopat. Pulberile cu această structură și morfologie au un potențial de aplicare în spintronică, prezentând proprietăți feromagnetice.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- procedura permite sinteza într-o singură etapă, la temperaturi joase, din materii prime diferite, parametrii tehnologici diferiți, precum și utilizarea, pentru controlul morfologiei și a pH-ului, a hidroxidului de potasiu KOH.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a procedurii de sinteză hidrotermală a pulberilor nanostructurate de dioxid de titan dopat cu cobalt, conform invenției, în legătură și cu fig. 1...4, ce reprezintă:

- fig. 1, difractograma de raze X a probelor de dioxid de titan dopat cu 5% cobalt la 275°C, și diferite durate ale procesului de sinteză hidrotermală, având structura anatas;

- fig. 2, microscopia electronică de transmisie a pulberilor de dioxid de titan anatas dopat cu 5% cobalt;

- fig. 3, microscopia de înaltă rezoluție a pulberii de anatas dopat cu 5% cobalt, care evidențiază planurile cristalografice ale fazelor de oxid de potasiu și titan hidratat și, respectiv, anatas;

- fig. 4, spectrul de rezonanță electronică paramagnetică a pulberilor de dioxid de titan anatas dopat cu 5% cobalt.

Obținerea nanopulberii de anatas dopat cu 5% greutate cobalt a fost realizată într-o autoclavă de oțel inoxidabil, captușită cu un vas de teflon, prin procedura de sinteză hidrotermală. Ca materii prime au fost folosite soluție apoasă de oxiclură de titanil  $TiO_2Cl_2$  și acetat de cobalt  $[Co(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ . Cantitățile introduse au fost folosite pentru

# RO 128716 B1

1 prepararea a 1000 ml de soluție. Soluția inițială de oxiclurură de titanil (105,47 ml), acetat  
de cobalt și apă distilată (100 ml) au fost amestecate într-un pahar Berzelius, prin agitare cu  
3 ajutorul unui agitator magnetic. Într-un alt pahar Berzelius au fost amestecați 9 ml de KOH  
(agent de mineralizare) și 500 ml apă distilată. Conținutul primului amestec a fost adăugat  
5 prin picurare, cel din urmă fiind sub agitate continuă. După 10...15 min de agitate, pH-ul  
7 soluției obținute a fost ajustat la valoarea de 9,5 cu aproximativ 44 ml KOH. Precursorul  
9 astfel obținut a fost supus tratamentului hidrotermal la temperaturi cuprinse în intervalul  
200...275°C, timp de 10...120 min. Presiunea a fost realizată prin introducerea de argon  
(125 atm) în vasul autoclavei.

După sinteza hidrotermală, suspensia obținută a fost scoasă din autoclavă și spălată  
11 în 3 cicluri cu apă distilată. După uscarea în etuvă la 105°C, pulberea a fost caracterizată prin  
metode fizico-chimice, pentru a verifica astfel conținutul final de cobalt. Concentrațiile de titan  
13 și cobalt au fost determinate prin spectroizometrie în plasmă cuplată inductiv. Morfologia  
pulberii a fost analizată prin microscopie electronică de transmisie. Măsurătorile de  
15 rezonanță electronică paramagnetică pe pulberile de dioxid de titan anatas dopat cu 5%  
17 greutate cobalt au arătat comportamentul feromagnetic al pulberilor. În domeniul 110...160°K  
temperatura Curie a fost de  $\theta = 110^\circ\text{K}$ , iar în domeniul 170...230°K temperatura Curie  
măsurată a fost  $\theta = 165^\circ\text{K}$ .

# RO 128716 B1

## Revendicare

1

Procedeu de sinteză hidrotermală a pulberilor nanocristaline de dioxid de titan cu structură de anatas, dopat cu cobalt, caracterizat prin aceea că se amestecă sub agitare o soluție apoasă de oxiclură de titanil  $\text{TiO}_2\text{Cl}_2$ , acetat de cobalt  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  și apă distilată, după care se adaugă hidroxid de potasiu KOH, pentru controlul morfologiei sub formă de nanobare, realizat prin reglarea pH-ului în intervalul 9...10, la temperatură cuprinsă în intervalul 200...250°C, într-un timp de creștere a nanobarelor de 10...120 min, la o presiune de 75...150 atm, obținută prin introducerea de argon, procesul de cristalizare având loc pe matricea fazei de oxid hidratat de potasiu și titan cu formula  $\text{K}_{0,48}\text{H}_{0,22}\text{Ti}_{1,825}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,52}$  formată inițial.

11

(51) Int.Cl.

*B01J 23/75* (2006.01),  
*B82B 3/00* (2006.01),  
*C01G 23/047* (2006.01),  
*C01G 23/053* (2006.01),  
*H01F 10/16* (2006.01)

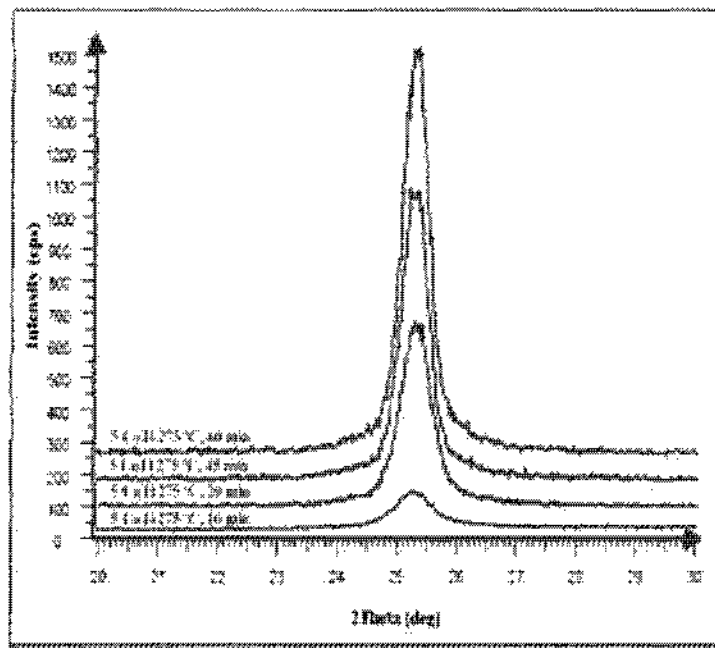


Fig. 1

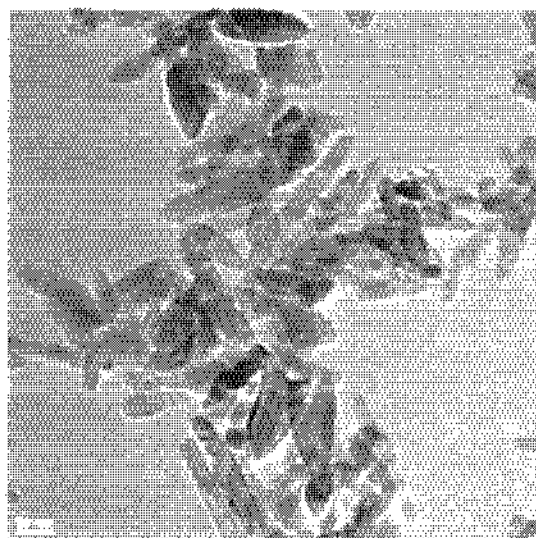


Fig. 2

(51) Int.Cl.  
B01J 23/75 (2006.01),  
B82B 3/00 (2006.01),  
C01G 23/047 (2006.01),  
C01G 23/053 (2006.01),  
H01F 10/16 (2006.01)

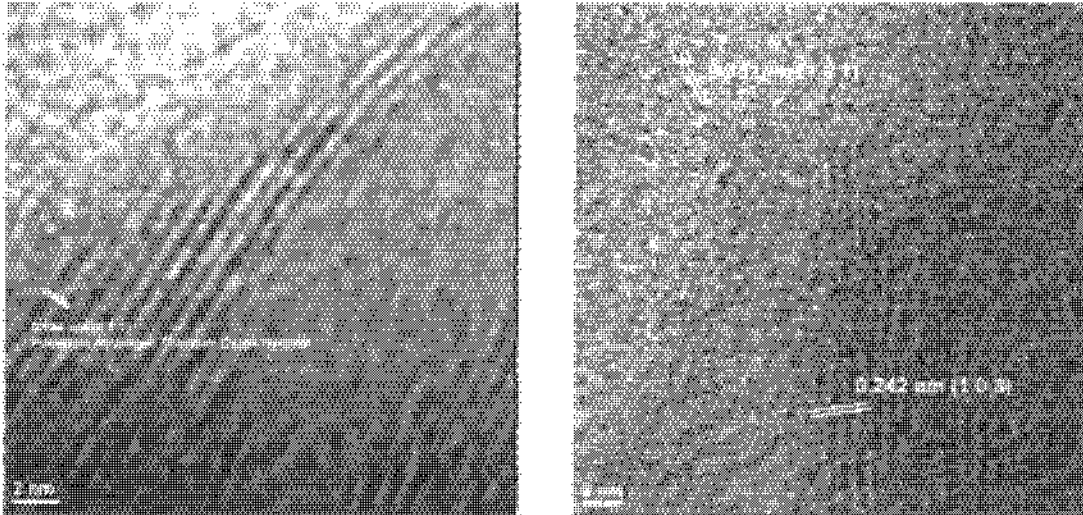


Fig. 3

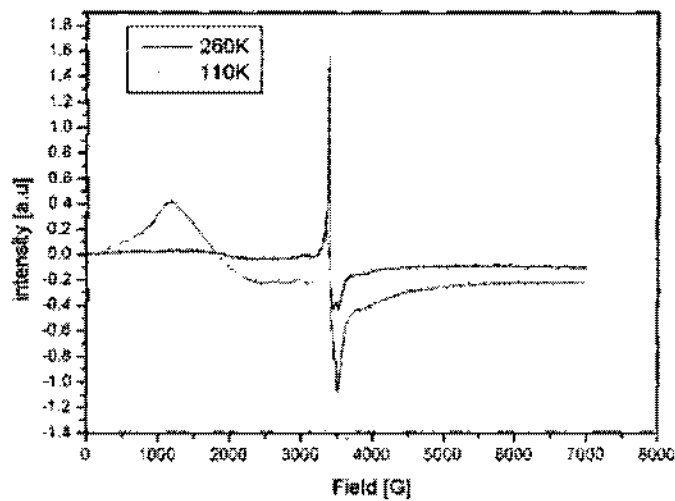


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 288/2016