



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2012 01076**

(22) Data de depozit: **28.12.2012**

(41) Data publicării cererii:
30.06.2014 BOPI nr. **6/2014**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE,
STR. EROU IANCU NICOLAE NR. 126A,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **SOMĂCESCU SIMONA,
ȘOS. PANTELIMON NR. 231, BL. 69, SC. B,
ET. 7, AP. 78, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **SCURTU RAREȘ GEORGE,
STR. DREPTĂȚII NR. 17, PLOIEȘTI, PH,
RO;**
• **DINESCU ADRIAN MIRON,
STR. BUJORILOR NR. 4, BL. G3, SC. B,
ET. 1, AP. 20, MĂGURELE, IF, RO**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A OXIZILOR BINARI
NANOSTRUCTURAȚI DE TIP ZnO-TiO₂, RESPECTIV, ZnO-
TiO₂ DOPAT CU Fe**

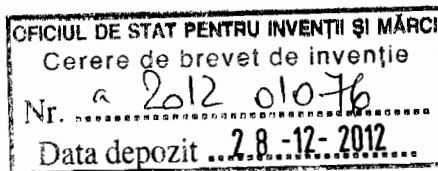
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a oxizilor binari nanostructurați de tip ZnO-TiO₂ și ZnO-TiO₂ dopat cu Fe, utilizați ca senzori de gaze toxice. Procedeu conform invenției constă din sinteza directă a nanostructurilor, folosind, ca agenți de direcționare a structurii, surfactanți ionici și neionici, sub formă micelară, la care se adaugă în picătură, sub agitare, precursorii anorganici într-un raport de 2:1, apoi se adaugă o soluție apoasă de amoniac 25%, ce reali-

zează precipitarea ionilor din soluția micelară, după care soluția obținută este tratată hidrotermal, precipitatul rezultat fiind tratat termic pentru definitivare, nanoparticulele de solid obținute având dimensiuni de 10...20 nm și structură poroasă, având suprafețe specifice în jurul valorii de 70 mp/g.

Revendicări: 4
Figuri: 4





Procedeu de sinteza a oxizilor binari nanostructurati de tip ZnO-TiO₂ si ZnO-TiO₂ dopat cu Fe

Descriere

Inventia se refera la procedeul de sinteza a oxizilor binari nanostructurati de tip ZnO-TiO₂, respectiv ZnO-TiO₂ dopat cu Fe. Materialele oxidice conform inventiei sunt materiale nanostructurate, cristaline, poroase, cu suprafete specifice de ~70 m²/g si stoichiometrie experimentală foarte apropiată de cea calculată teoretic.

Se cunosc procedee de obtinere a ZnO folosind surfactanti ca agenti de directionare a structurii. Astfel de procedee presupun metode mai complexe, precum metoda emulsiei inverse, care presupune organizarea surfactantilor in diferite medii organice.

Oxizii mai sus mentionati prezinta inconvenientul obtinerii doar a oxizilor simpli si micsti ai metalelor tranzitionale cu distributii relativ largi ale dimensiunilor porilor. Pe de alta parte in cazul impregnării gradul de omogenitate al componentei care se impregneaza este redus, producandu-se astfel aglomerari de particule.

ZnO este un semiconductor de tip n-tip avand largimea benzii interzise (band gap) de 3,3 eV. Caracteristicile sale electronice pot fi controlate prin doparea cu alte elemente sau prin controlul conditiilor de sinteza. De asemenea gasirea de noi metode de depunere a filmelor oxidice, continue, omogene si cu cost scazut reprezinta o directie de cercetare pentru multe gupuri de cercetatori. Aceste proprietati au fost imbunatatite prin modificarea compozitiei printr-un procedeu care presupune sinteza directa obtinandu-se astfel oxizi binari cu stoichiometrie controlata din faza de preparare.

Oxizii nanostructurati, conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca permit obtinerea directa de oxizi binari, cu dimensiuni de particula sub 20 nm, cu grad de omogenitate ridicat al componentelor chimice si o foarte buna dispersie a componentei active si o foarte buna porozitate. Procedeul de sinteza ofera avantajul ca in oxizii binari si si oxizii binari dopati cu Fe, este favorizata doar formarea fazei anatas pentru TiO₂, conducand la imbunatatirea performantelor senzitive ale acestor materiale.

Oxizii binari de tip ZnO-TiO₂ si ZnO-TiO₂ dopat cu Fe, sintetizati conform inventiei prezinta doua faze cristaline, una caracteristica oxidului de zinc de tip wurtzite si una de tip anatas caracteristica dioxidului de titan, cu omogenitate ridicata si dimensiuni de particula sub 10 nm.

Procedeul de sinteza conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- ✓ reducerea dimensiunilor particulelor oxidice sub 20 nm.
- ✓ inlatura dezavantajele metodelor clasice precum precipitarea prevenind aglomerarile de particule, inlaturand neuniformitatea.
- ✓ oxizii obtinuti prezinta structura poroasa cu suprafete specifice pana la 70 m²/g.
- ✓ oxizii obtinuti prezinta doua faze cristaline, cu o pondere considerabila a fazei anatas caracteristica TiO₂ evidentiata prin difractogramele de raze X (Figura 1).
- ✓ materialele obtinute prezinta o morfologie sferica si lamelara cu un grad ridicat de uniformitate la nivel nanometric (Figura 2).
- ✓ materialele prezinta o stoichiometrie experimentală foarte apropiată de cea calculată teoretic. Folosind spectroscopia de fotoelectroni toate elementele introduse din precursori anorganici au fost detectate pe suprafața. Procedeul de sinteza permite o incorporare foarte bună a Fe în matricea oxidică și o dispersie înaltă a acestuia (Figurile 3 și 4).
- ✓ Procedeul de sinteza a oxizilor binari de tip ZnO-TiO₂ conform inventiei consta în autoasblarea nanostructurilor folosind ca agenți de direcționare a structurii surfactanți ionici și neionici. Aceștia au fost dispersați în apă deionizată organizându-se sub formă micelară. Precursorii anorganici au fost dizolvați în apă deionizată și au fost adăugați în picătură sub agitare puternică menținând un raport surfactant/metal = 2:1. Precipitarea ionilor din soluția micelară s-a realizat folosind o soluție apoasă de amoniac 25%. Soluția obținută a fost menținută sub agitare puternică timp de 2 ore după care pH-ul a fost reglat la valoarea 3 utilizând acid acetic glacial. Tratamentul hidrotermal s-a realizat la o temperatură 100 °C timp 12 ore. Precipitatul obținut a fost centrifugat și spălat cu apă distilată, uscat la 100 °C timp de 12 ore și calcinat la 600 °C timp de 4h în aer.

Procedeele de sinteză conform invenției, constă în patru etape:

Etapa I: Dispersarea surfactantului în apă deionizată pentru organizarea acestuia sub formă micelară și formarea micelilor de asociere

Etapa II. Incorporarea precursorilor anorganici cu ajutorul micelilor de asociere formate.

Etapa III: Precipitare ionilor din soluția micelară folosind o soluție apoasă 25% de amoniac pentru formarea precipitatului ultrafin.

Etapa IV: Reglarea pH-ului la valoarea 3 folosind acid acetic gacial

Etapa V. Izolarea precipitatului prin centrifugare urmată de tratament termic în scopul îndepărtării surfactantului precum și în scopul stabilizării rețelei cristaline.

Studiile efectuate până în prezent au pus în evidență, în cazul materialelor utilizate ca senzori de gaze toxice necesitatea reducerii dimensiunilor de particulă, creșterea gradului de omogenitate al materialelor oxidice, gradul de cristalinitate sunt ridicate și în același timp prezenta unei structuri poroase sunt factori determinanți pentru creșterea performanțelor senzorilor.

Prezenta invenție își propune sinteza unor materiale oxidice care să aibă caracteristicile mai sus menționate și să fie active ca senzori pentru NO_x.

Surfactanții utilizați ca agenți de direcționare a structurii sunt prezentați în Tabelul 1.

Tabelul 1. Surfactanți neionici utilizați

Denumire surfactant	Structura chimică	Notatie probe
CTABr		ZTCT
Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol)- <i>block</i> -poly(ethylene glycol), M = 2800		ZTPO

Conform invenției s-au sintetizat următoarele sisteme oxidice: ZnO-TiO₂ respectiv ZnO-TiO₂ dopat cu Fe.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției.

Oxizi binari ZnO-TiO₂ (60%ZnO-40%TiO₂)

Exemplul 1. Intr-un pahar Berzelius se introduc sub agitare puternica 1 g bromura de cetiltrimetilamoniu in 60 ml apa distilata. Dupa 1h de agitare se adauga o solutie apoasa a precursorilor anorganici obtinuta prin dizolvarea a 1.5 g ZnSO₄ si 1.5 g TiCl₄ si se continua agitarea timp de 2h. Precipatarea ionilor din solutia micelara s-a realizat folosind o solutie apoasa de amoniac 25%. Solutia obtinuta a fost mentinuta sub agitare puternica timp de 2 ore dupa care pH-ul a fost reglat la valoarea 3 utilizand acid acetic glacial. Tratamentul hidrotermal s-a realizat la o temperatura 100 °C timp 12 ore. Precipitatul obtinut a fost centrifugat si spalat cu apa distilata, uscat la 100 °C timp de 12 ore si calcinat la 600 °C timp de 4h in aer.

Exemplul 2. Intr-un pahar Berzelius se introduc sub agitare puternica 1 g Poly(ethylene glycol)-*block*-poly(propylene glycol)-*block*-poly(ethylene glycol), M = 2800 in 60 ml apa distilata. Dupa 1h de agitare se adauga o solutie apoasa a precursorilor anorganici obtinuta prin dizolvarea a 1.5 g ZnSO₄ si 1.5 g TiCl₄ si se continua agitarea timp de 2h. Precipatarea ionilor din solutia micelara s-a realizat folosind o solutie apoasa de amoniac 25%. Solutia obtinuta a fost mentinuta sub agitare puternica timp de 2 ore dupa care pH-ul a fost reglat la valoarea 3 utilizand acid acetic glacial. Tratamentul hidrotermal s-a realizat la o temperatura 100 °C timp 12 ore. Precipitatul obtinut a fost centrifugat si spalat cu apa distilata, uscat la 100 °C timp de 12 ore si calcinat la 600 °C timp de 4h in aer

Oxizi binari ZnO-TiO₂ dopati cu Fe (60%ZnO-35%TiO₂-5%Fe₂O₃)

Exemplul 3. Intr-un pahar Berzelius se introduc sub agitare puternica 1 g bromura de cetiltrimetilamoniu in 60 ml apa distilata. Dupa 1h de agitare se adauga o solutie apoasa a precursorilor anorganici obtinuta prin dizolvarea a 1.5 g ZnSO₄, 1.5 g TiCl₄, 0.5 g Fe(NO₃)₃ si se continua agitarea timp de 2h. Precipatarea ionilor din solutia micelara s-a realizat folosind o solutie apoasa de amoniac 25%. Solutia obtinuta a fost mentinuta sub agitare puternica timp de 2 ore dupa care pH-ul a fost reglat la valoarea 3 utilizand acid acetic glacial. Tratamentul hidrotermal s-a realizat la o temperatura 100 °C timp 12 ore. Precipitatul obtinut a fost centrifugat si spalat cu apa distilata, uscat la 100 °C timp de 12 ore si calcinat la 600 °C timp de 4h in aer.

Exemplul 4. Intr-un pahar Berzelius se introduc sub agitare puternica 1 g Poly(ethylene glycol)-*block*-poly(propylene glycol)-*block*-poly(ethylene glycol), $M = 2800$ in 60 ml apa distilata. Dupa 1h de agitare se adauga o solutie apoasa a precursorilor anorganici obtinuta prin dizolvarea a 1.5 g $ZnSO_4$, 1.5 g $TiCl_4$, 0.5 g $Fe(NO_3)_3$ si se continua agitarea timp de 2h. Precipatarea ionilor din solutia micelara s-a realizat folosind o solutie apoasa de amoniac 25%. Solutia obtinuta a fost mentinuta sub agitare puternica timp de 2 ore dupa care pH-ul a fost reglat la valoarea 3 utilizand acid acetic glacial. Tratamentul hidrotermal s-a realizat la o temperatura $100\text{ }^\circ\text{C}$ timp 12 ore. Precipitatul obtinut a fost centrifugat si spalat cu apa distilata, uscat la $100\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 12 ore si calcinat la $600\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 4h in aer.

Revendicari

1. Procedeu de sinteza permite sinteza de oxizi nanostructurati de tip ZnO-TiO₂ si ZnO-TiO₂ **caracterizati prin aceea ca** prezinta nanoparticule de solid cu dimensiuni cuprinse intre 10-20 nm si structura poroasa cu suprafete specifice situate in jurul valorii de 70 m²/g , permintand accesul unui numar mare molecule de gaz la centri activi, putand fi utilizati pentru senzori de gaze toxice (NOx)

2. Procedeu de sinteza a oxizilor nanostructurati, de tip ZnO-TiO₂ si ZnO-TiO₂ dopat cu Fe, definiti in revendicarea 1, **caracterizat prin aceea ca** permite sinteza amestecurilor oxidice prin sinteza directa si consta in organizarea fazelor prin dispersarea surfactantilor in apa bidistilata, adaugarea precursorilor anorganici pentru obtinerea unor compozitii 60%ZnO-40%TiO₂ si 60%ZnO-35%TiO₂-5%Fe₂O₃. Precipitarea ionilor din solutia micelara se realizeaza folosind o solutie apoasa de amoniac 25%. Solutia obtinuta se mentine sub agitare puternica timp de 2 ore dupa care pH-ul se regleaza la valoarea 3 utilizand acid acetic glacial. Tratamentul hidrotermal se realizeaza la temperatura de 100 °C timp 12 ore. Precipitatul obtinut se centrifugheaza si se spala cu apa distilata, se uscat la 100 °C timp de 12 ore si se trateaza termic la 600 °C timp de 4h in aer, pentru definitivarea structurii cristaline si poroase.

3. Procedeu de sinteza conform revendicarii 2, **caracterizat prin aceea ca** realizeaza organizarea fazelor cu ajutorul surfactantilor ionici si neionici dispersati in apa bidistilata controland astfel structura poroasa a oxizilor obtinuti dupa tratamentul termic aplicat.

4. Procedeu de sinteza conforma revendicarii 2, **caracterizat prin aceea ca** realizeaza o dispersie omogena a dopantului in matricea oxidica iar stoichiometria experimentală a oxizilor obtinuti este foarte apropiata de cea calculata (teoretic).

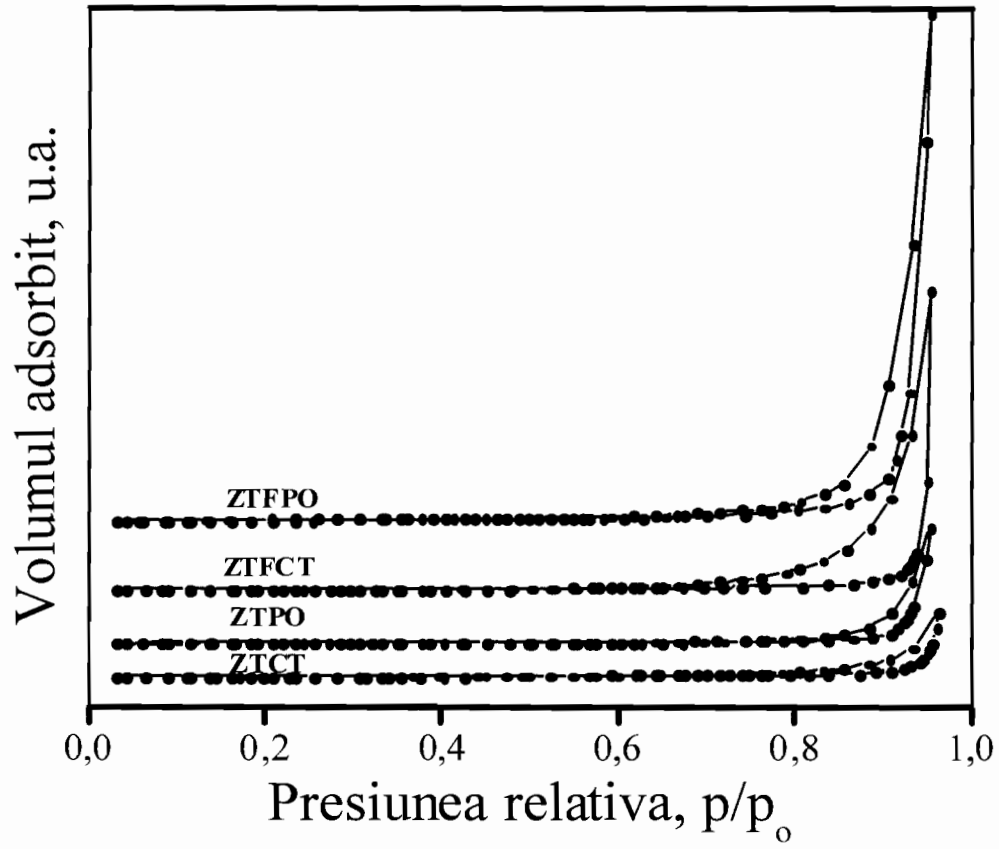


Figura 1. Izotermele de adsorbție/desorbtie de azot pentru oxizii tip ZnO-TiO₂, respectiv ZnO-TiO₂ dopat cu Fe

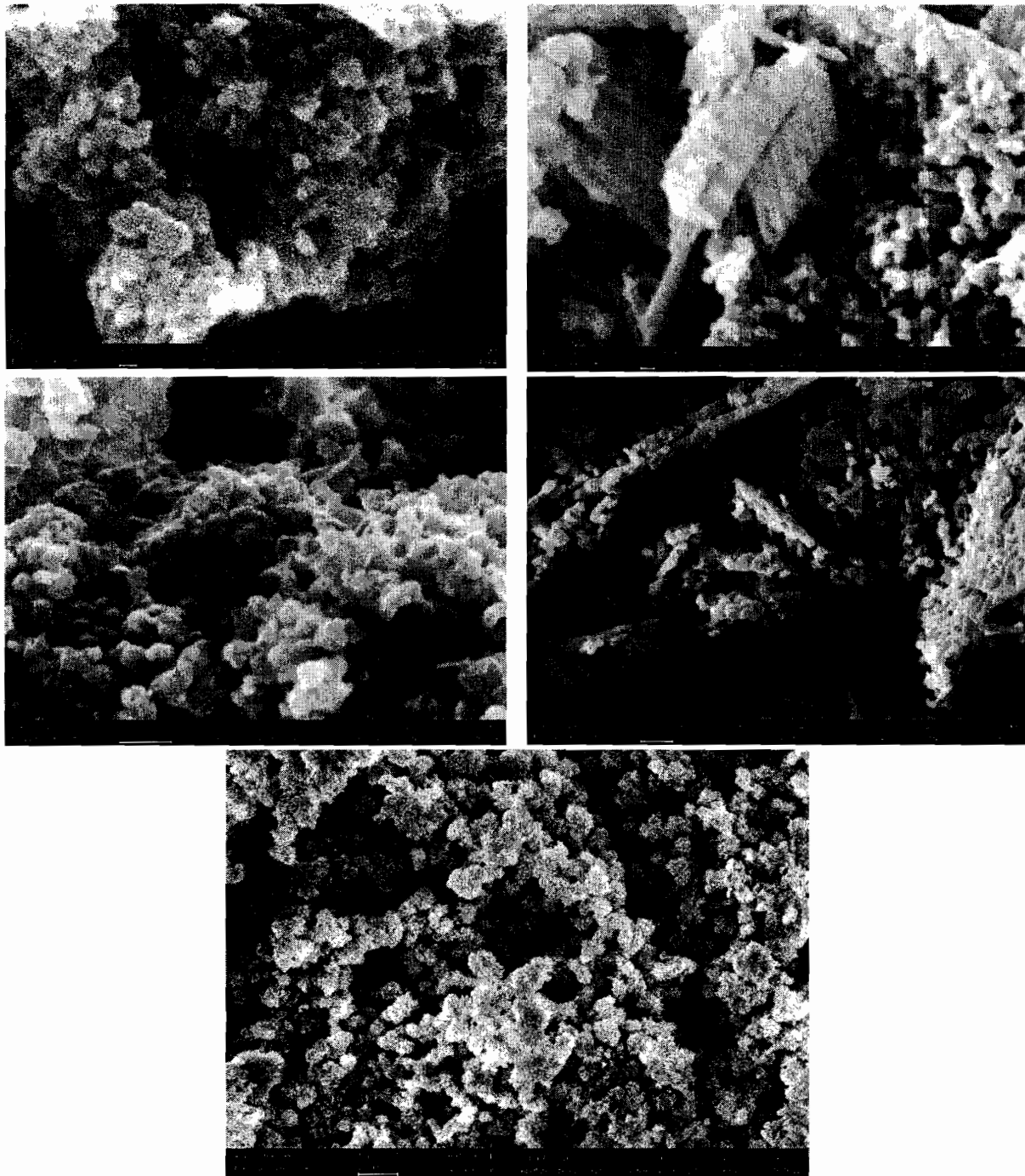


Figura 2. Imaginile SEM ale oxizilor binary de tip ZnO-TiO₂, respectiv ZnO-TiO₂ dopat cu Fe

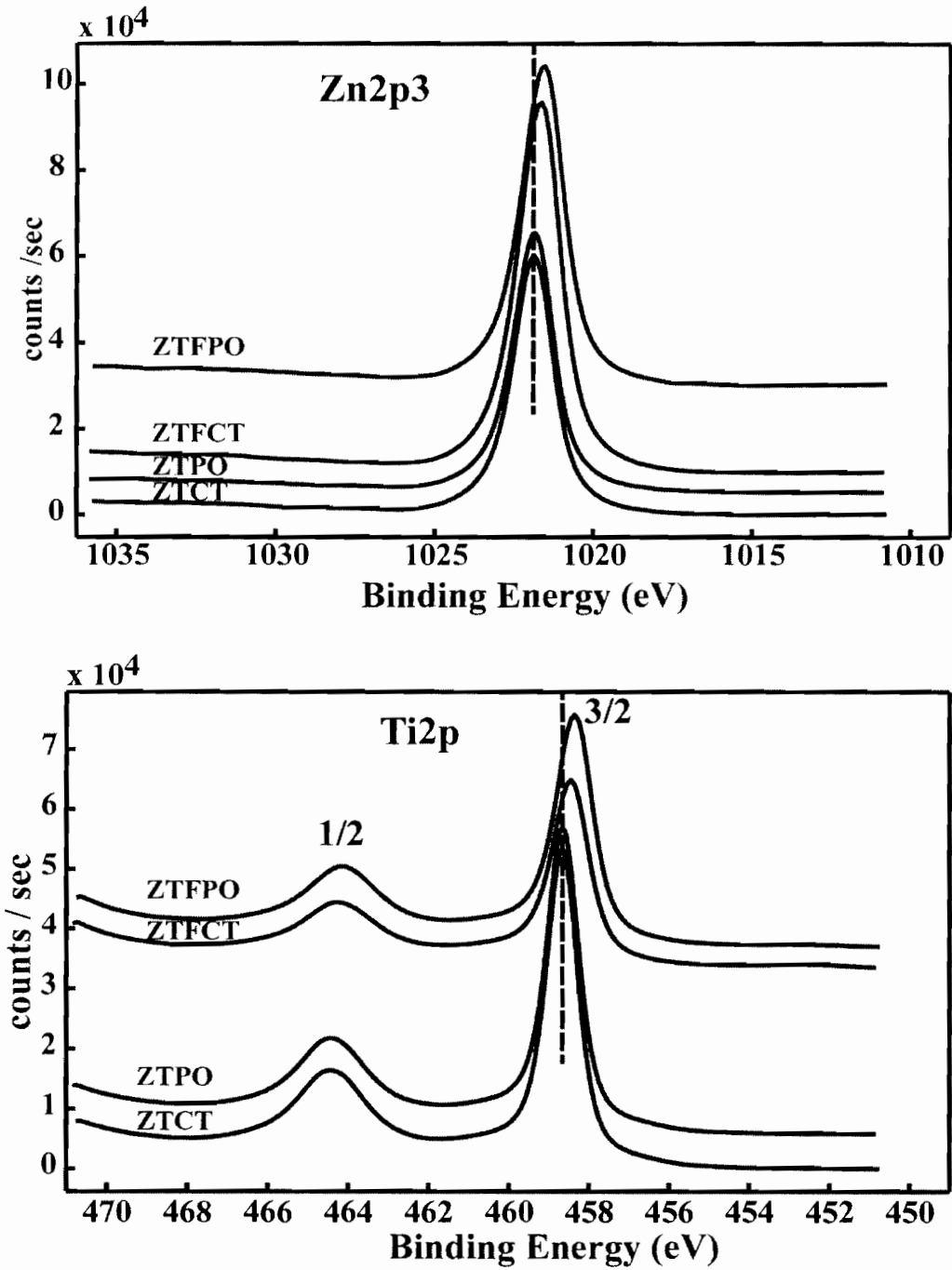


Figura 3. Spectrele de fotoelectroni (Zn2p3 si Ti2p) ale oxizilor binari de tip ZnO-TiO₂, respectiv ZnO-TiO₂ dopat cu Fe

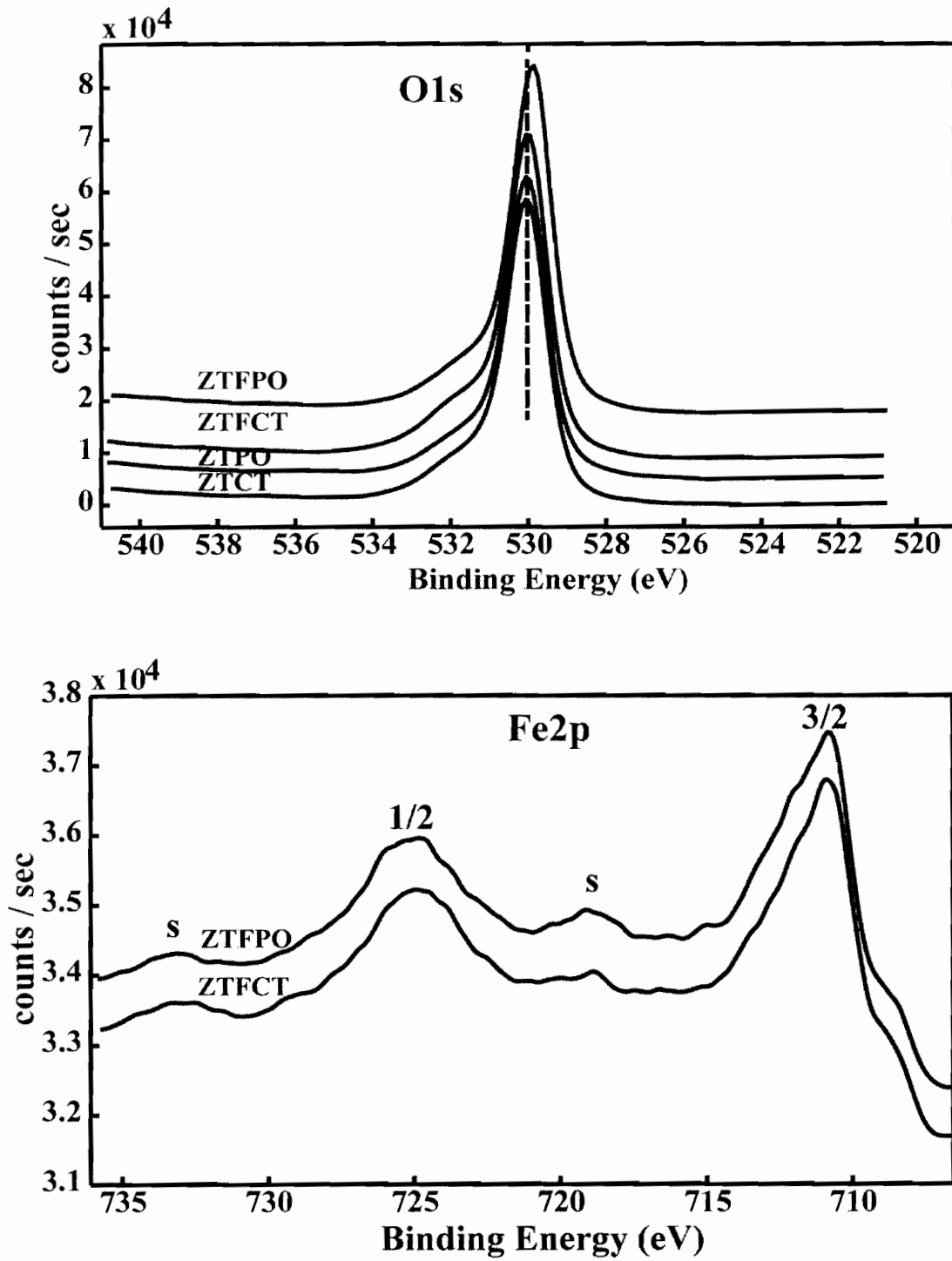


Figura 4. Spectrele de fotoelectroni (Zn2p3 si Ti2p) ale oxizilor binari de tip ZnO-TiO₂, respectiv ZnO-TiO₂ dopat cu Fe