



(11) **RO 129568 B1**

(51) **Int.Cl.**

B01J 23/75 (2006.01),
B82B 3/00 (2006.01),
C01G 23/047 (2006.01),
C01G 23/053 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00901**

(22) Data de depozit: **29/11/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2017** BOPI nr. **8/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2014 BOPI nr. **6/2014**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD.BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF,
RO**

(72) Inventatori:
• **PITICESCU RADU ROBERT,
ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR.155, BL.21,
ȘC.C, ET.2, AP.90, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **RUSTI CRISTINA FLORENTINA,
ALEEA EROU MARIUS EMANOIL BUTEICĂ
NR.8, BL.62, AP.37, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PITICESCU ROXANA MIOARA,
ȘOS.NICOLAE TITULESCU NR.155, BL.21,
ȘC.C, ET.2, AP.90, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **POPESCU LAURA MĂDĂLINA,
STR.DELINEȘTI NR.4, BL.T D 45, AP.14,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 102008961 A; KR 20060114060 A;
US 2012074487 (A1)**

(54) **PROCEDEU HIDROTERMAL-ELECTROCHIMIC *IN SITU*
DE OBȚINERE A FILMELOR SUBȚIRI NANOSTRUCTURATE,
DIN DIOXID DE TITAN DOPAT CU COBALT**



1 Inventția se referă la un procedeu de obținere a filmelor subțiri nanostructurate, din
dioxid de titan dopat cu cobalt, bazat pe depunerea electrochimică *in situ* a suspensiilor de
3 pulberi nanostructurate dopate, obținute hidrotermal.

Oxizii semiconductori diluați pe bază de dioxid de titan dopat cu cobalt au devenit un
5 material de interes cu un important potențial de aplicații în spintronică, datorită proprietăților
sale feromagnetice (A. K. Pradhan, D. Hunter, B. D. Hunter, J. B. Dadson, K. Zhang, R.
7 R. Rakhimov, "Oxide-based dilutiferromagnetic semiconductors: ZnMnO and
CO-TiO₂", J. Appl. Phys., 2006, 99, 08 M 108-1-3, N. N. Hai, N. T. Khoi, P. V. Vinh,
9 "Preparation and magnetic properties of TiO₂ doped with V, Mn, Co, La", J. Phys. Conf.
Series, 2009, 187, 1-8).

11 Pentru a fi utilizate în dispozitive, aceste materiale se utilizează de obicei sub formă
de acoperiri și filme subțiri pe diferite substraturi. În acest scop au fost propuse diferite
13 metode de obținere a filmelor subțiri nanostructurate, utilizând procese fizice sau chimice.

Astfel, în articolul "Bibes, M. Bowen, A. Barthelemy, A. Anane, K. Bouzehouane,
15 C. Carretero, E. Jacquet and J. -P. Contour, Growth and characterization of TiO₂ as a
barrier for spin- polarized tunneling, Appl. Phys. Letters, 2003, 82 (19), ținte ceramice
17 de Co_xTi_{1-x}O₂ (x = 0,03, 0,05 și 0,07) au fost preparate prin procedeul convențional, prin
reacții în stare solidă, pornind de la pulberi de TiO₂ anatase (> 99,9%) și Co (> 99,9%)
19 măcinate umed, timp de 12 h, într-o moară cu bilă, utilizând alcool ca solvent, și presarea
izostatică la rece a țintelor la o presiune de 98 MPa. Țintele cu dimensiuni de 5 mm grosime
21 și 25 mm în diametru au fost sinterizate la 1450°C, timp de 6 h. Filmele de Co_xTi_{1-x}O₂
(0,03 ≤ x ≤ 0,07) au fost crescute pe substraturi de Si (100) și LaAlO₃ (100), prin ablație laser
23 pulsatorie (PLD) la presiuni de lucru de 0,13 x 10⁻⁵ ~ 0,13 x 10⁻⁶ MPa, în atmosferă de oxigen
ultrapur. Temperatura substratului a variat între temperatura camerei și 700°C. Filmele
25 depuse au fost tratate termic în atmosferă de oxigen la 800°C, timp de 30 min. Analiza prin
difracție de raze X și microscopie electronică au evidențiat formarea unei structuri uniforme.

27 De asemenea, în articolul P. A. Kennedy, R. J. Xin, Yan Parker, "Investigation of
the cobalt distribution in the room temperature ferromagnet TiO₂:Co", J. Appl.
29 Physics, 2003, 93 (10), 7864-7866, filme de Ti_{1-x}Co_xO₂ cu x = 0,01...0,07 și structura anatas
sau rutil au fost depuse prin metoda PLD pe substrat monocristalin de LaAlO₃, SrTiO₃ și
31 Al₂O₃. Filmele au prezentat la temperatura camerei un moment magnetic de 1,7 μ_B/Co în
faza anatase, și 0,6 μ_B/Co în faza rutil.

33 Din brevetul US 2012/0074487 A1 este cunoscut faptul că acoperiri pe bază de oxid
de cobalt și titan sub formă de filme cu unul sau mai multe straturi, pentru utilizare ca strat
35 capacitiv pe substrat de siliciu, au fost obținute prin metoda de depunere a straturilor atomice
pe substrat de siliciu, în scopul obținerii unor dispozitive electronice.

37 Principalele dezavantaje ale acestor procedee sunt legate de aparatura complicată,
necesitatea realizării unui vid înaintat sau a unei atmosfere controlate, și necesitatea de a
39 sintetiza precursorul solid înainte de depunerea propriu-zisă.

În articolul L. F. Liu, J. F. Kang, Y. Wang, H. Tang, L. G. Kong, L. Sun, X. Zhang,
41 R. Q. Han, The influence of hydrogen annealing on magnetism of Co-doped TiO₂ films
prepared by sol-gel method, J. Magnetism and Magnetic Materials 308 (2007), 85-89,
43 se descrie obținerea unor filme de TiO₂ dopat cu Co prin procedeul sol-gel. Ca materii prime
s-au utilizat Ti(OC₄H₉)₄ și Co(CH₃CO₂)₂, care au fost amestecate în etanol uscat corespun-
45 zător unui raport molar Co:Ti de 5:95 până la 20:80. Pentru stabilizare, s-au adăugat acid
azotic și acetil-acetonă. Soluția a fost amestecată viguros timp de 2 h, și apoi îmbătrânită
47 timp de 24 h la temperatura camerei, obținându-se o soluție transparentă, stabilă în aer.

RO 129568 B1

Depunerea filmului pe substrat s-a făcut prin metoda spin-coating în două etape, la viteze de rotație de 500 rot/min, timp de 10 s, și, respectiv, 3000 rot/min, timp de 30 s. Filmul umed a fost uscat timp de 10 min la 100°C, într-un cuptor. Controlul grosimii filmului a fost realizat prin repetarea procedurii de 4...8 ori, rezultând filme cu grosime până la 600 nm. În final filmele au fost tratate 1 h la 600°C în aer. Principala problemă pe care o ridică acest procedeu chimic este legată de utilizarea unor precursori organo-metalici toxici care necesită stabilizarea lor în condiții speciale.

De asemenea, din brevetul **US 7943269 B2** este cunoscut un procedeu hidrotermal-electrochimic pentru obținerea în 2...3 etape a unor filme de hidroxiapatită orientată (HAP) pe substrat de paladiu, cu aplicații în aparate cu conducție ionică sau protonică.

Procedeul de depunere hidrotermal-electrochimică, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că permite sinteza precursorului și depunerea filmului *in situ*, într-o singură etapă, la temperaturi joase, cu consum redus de materiale, obținându-se filme nanocristaline pe bază de dioxid de titan cu structură anatas dopat cu 0,5...10% greutate cobalt, distribuit omogen în rețeaua cristalină pe întreaga suprafață a filmului.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a procedurii de sinteză hidrotermală a filmelor nanocristaline de dioxid de titan dopat cu cobalt, conform invenției, în legătură și cu fig. 1...3, ce reprezintă:

- fig. 1, curba crono-amperometrică la depunerea hidrotermal-electrochimică a filmului de dioxid de titan anatas dopat cu 2,5% cobalt;

- fig. 2, curba de voltametrie ciclică la depunerea hidrotermal-electrochimică a filmului de dioxid de titan anatas dopat cu 2,5% cobalt;

- fig. 3, micrografia SEM și analiza EDAX a filmului de dioxid de titan anatas dopat cu 2,5% cobalt depus prin procedeu hidrotermal-electrochimic.

Obținerea filmelor de dioxid de titan cu structura anatas dopat cu 2,5% greutate cobalt a fost realizată într-o autoclavă de oțel inoxidabil, căptușită cu un vas de teflon, prevăzută cu trei electrozi: electrod de lucru pe care a fost fixat substratul de titan pe care se face depunerea, contra-electrodul confecționat din niobiu platinat, și electrodul de referință, format dintr-un tub capilar de teflon, în care se află electrodul de argint/clorură de argint. Electrodul de lucru din titan a fost acoperit pe una dintre fețe cu o rășină epoxidică, pentru a realiza depunerea pe o singură față a substratului. Materiile prime utilizate au fost soluție apoasă de oxiclură de titanil TiO_2Cl_2 și acetat de cobalt $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Cantitățile introduse au fost folosite pentru prepararea a 1000 ml de soluție. Soluția inițială de oxiclură de titanil Merck (105,47 ml), acetat de cobalt (99% Chimopar) și apă distilată (100 ml) au fost amestecate într-un pahar Berzelius, prin agitare cu ajutorul unui agitator magnetic, și au fost apoi adăugate prin picurare, sub agitare, într-un alt pahar Berzelius, în care se aflau 9 ml de KOH dizolvat în 500 ml apă distilată. După 10...15 min de agitare, pH-ul soluției obținute a fost ajustat la valoarea de 9,5 cu aproximativ 44 ml KOH. Pentru obținerea unei suspensii stabile, s-au adăugat 38 ml sare de sodiu a acidului poli-acrilic (PAAS 0,0435M) și 200 ml etanol. Suspensia astfel obținută a fost supusă tratamentului hidrotermal-electrochimic la temperaturi de 150...200°C, timp de 1...10 min, la presiune autogenă, la valori de potențial de lucru de 1000...1500 mV.

După depunere, electrozii au fost scoși din autoclavă, iar electrodul de titan a fost spălat cu apă distilată și uscat în etuvă la 105°C, până la greutate constantă. Morfologia filmului și distribuția Co au fost analizate prin microscopie electronică de transmisie, cuplată cu analiza de dispersie EDAX.

RO 129568 B1

Revendicare

1

3

Procedeu de depunere *in situ* hidrotermal-electrochimic, prin voltametrie ciclică, a filmelor 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 TiO_2Cl_2 , acetat de cobalt $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}]$ și apă distilată, după care se adaugă hidroxid de potasiu KOH, pentru reglarea *pH*-ului la 9,5, apoi, pentru obținerea unei suspensii stabile, adăugându-se etanol și sare de sodiu a acidului poliacrilic, suspensia astfel obținută supunându-se tratamentului hidrotermal-electrochimic la o temperatură cuprinsă în intervalul 150...200°C, un timp de depunere de 1...10 min la presiune autogenă, electrodul de titan fiind

5

7

9

11

apoi spălat cu apă distilată, și uscat la 105°C, până la greutatea constantă.

RO 129568 B1

(51) Int.Cl.

B01J 23/75 (2006.01);
B82B 3/00 (2006.01);
C01G 23/047 (2006.01);
C01G 23/053 (2006.01)

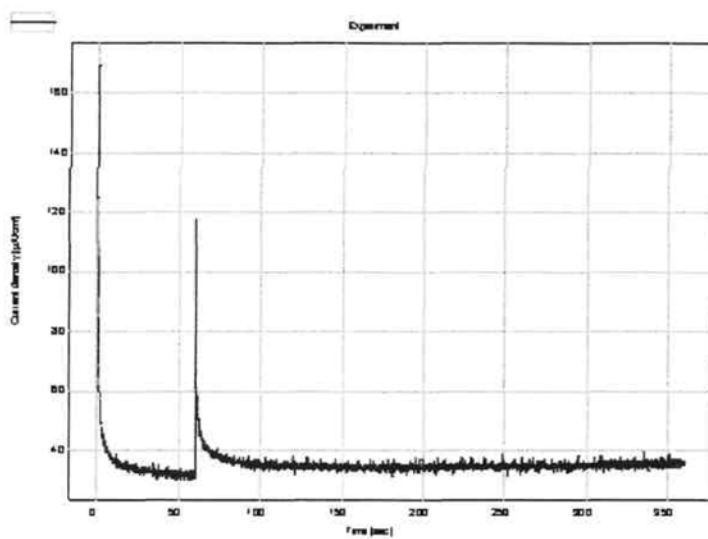


Fig. 1

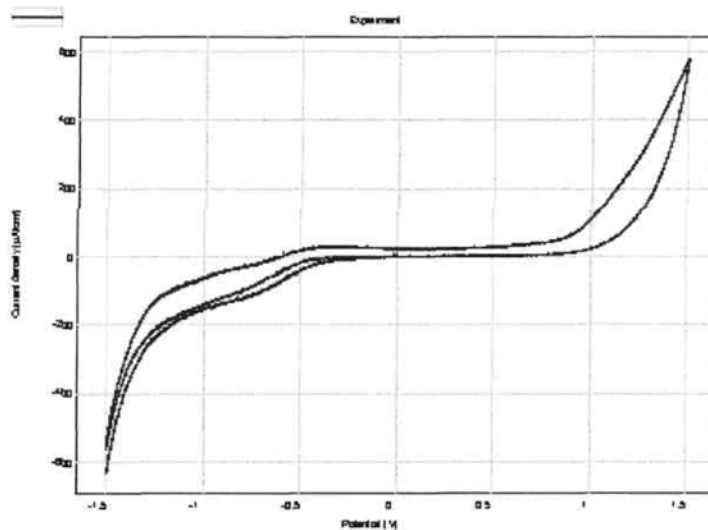


Fig. 2

(51) Int.Cl.
B01J 23/75 (2006.01);
B82B 3/00 (2006.01);
C01G 23/047 (2006.01);
C01G 23/053 (2006.01)

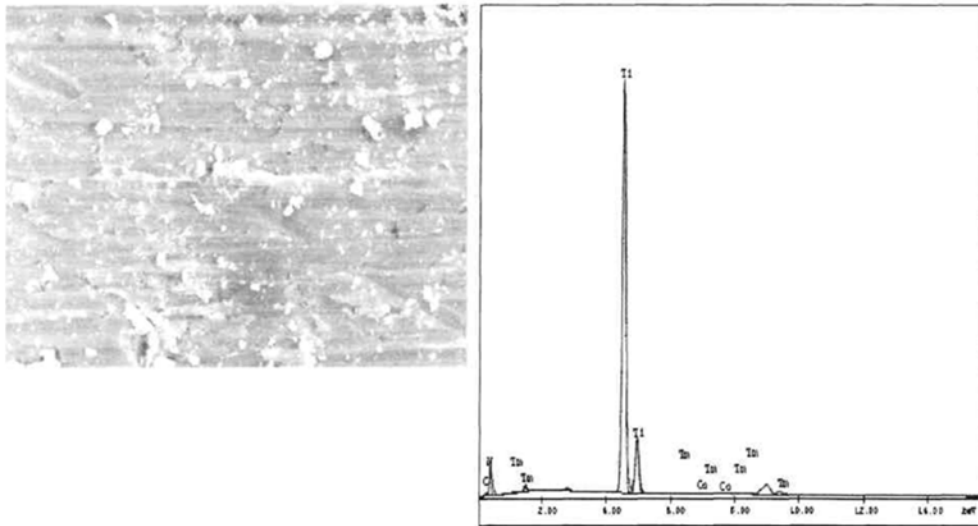


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 392/2017