



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00794**

(22) Data de depozit: **27/10/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/09/2018** BOPI nr. **9/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/03/2015** BOPI nr. **3/2015**

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

(72) Inventatori:  
• **PITICESCU MIOARA ROXANA,  
ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR. 155,  
BL. 21, SC. C, 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;**  
• **STOICIU MARIA, STR. UNIRII NR. 35,  
BRĂNEȘTI, IF, RO;**  
• **STANOIU ADELINA, ALEEA COSTINEȘTI  
NR. 7, BL. 4, SC. A, ET. 2, AP. 6,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **SIMION CRISTIAN EUGEN,  
STR. MOLDOVENI NR. 6, BL. 59, SC. 1,  
AP. 2, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 2007202036 (A1); CN 102086120 (A)**

(54) **PROCEDEU HIDROTERMAL PENTRU SINTEZA  
PULBERILOR DE TITANAT DE BARIU ȘI STRONȚIU  
NANOSTRUCTURAT, DOPATE CU LANTAN,  
PENTRU APLICAȚII LA SENZORI DE GAZE**



# RO 130111 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de obținere a pulberilor nanostructurate destinate  
aplicațiilor în domeniul senzorilor de gaze, în special pentru detecția amoniacului.

3 Aceste gaze pot proveni din diferite surse sau procese industriale, putând afecta sigu-  
ranța și sănătatea personalului. Pentru a detecta, măsura și controla aceste gaze, trebuie  
5 să se cunoască în timp real cantitatea eliberată în mediul înconjurător.

7 Senzorii pentru detecția și identificarea substanțelor periculoase prezintă un mare  
interes pentru dezvoltarea sigură și sustenabilă a sectoarelor industriale. De aceea, în ultimii  
9 ani s-au făcut cercetări pentru a găsi noi materiale și tehnologii pentru a îmbunătăți perfor-  
manțele senzorilor de gaze tradiționale. Domeniul nanoingineriei oferă oportunități mari  
11 pentru producția unor senzori miniaturizați cu proprietăți superioare, inclusiv pentru producția  
senzorilor de gaze. La nivel mondial, utilizarea nanomaterialelor reprezintă una din metodele  
13 majore pentru a îmbunătăți selectivitatea, sensibilitatea și stabilitatea senzorului, dar și  
pentru a mări timpul de viață al acestora.

15 Nanomaterialele care pot fi utilizate în domeniul senzorilor cuprind oxizi metalici, poli-  
meri conductori, nanotuburi de carbon, grafene, materiale organice, materiale hibride. În  
17 ultimii ani, s-au făcut descoperiri majore la acest nivel. Un studiu recent a prezentat platforma  
senzorială formată din nanofire [1], dar costurile mari de producție au făcut ca cercetările să  
se îndrepte către materialele cunoscute deja:  $\text{RuO}_x$ ,  $\text{PtO}_x$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{IrO}_x$ ,  $\text{InSnO}_x$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  
19  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  [2].

21 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu hidro-  
termal de obținere a unor pulberi nanostructurate pe bază de titanat de bariu și stronțiu  
dopate cu lantan cu proprietăți de stabilitate termică ridicată.

23 Un senzor trebuie să îndeplinească următoarele performanțe: sensibilitate, selectivi-  
tate, stabilitate, timp scurt de răspuns, timp scurt de revenire, limite scăzute de detecție. De  
25 cele mai multe ori, este dificil ca un singur material să asigure toate aceste condiții; de  
aceea, în funcție de cerințele pieței, se găsește o soluție de compromis. De exemplu, este  
27 posibil ca un senzor să fie sensibil, dar să aibă un timp de revenire destul de lung, sau poate  
fi sensibil și selectiv, dar nu poate avea un timp scurt de răspuns. Pentru creșterea calității  
29 senzorilor și reducerea costurilor materialele, sunt de obicei utilizate sub formă de filme sen-  
sibile realizate din oxid de staniu ( $\text{SnO}_2$ ) [3], titanat de bariu și stronțiu ( $\text{Ba, SrTiO}_3$ ) [4], oxid  
31 de wolfram ( $\text{WO}_3$ ) [5], oxid de indiu ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) [6], oxid de zinc ( $\text{ZnO}$ ) [7, 8], oxid de fier ( $\alpha$ -  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [9], pe diferite substraturi.

33 Acești oxizi metalici prezintă câteva dezavantaje, cum ar fi: selectivitate slabă, timp  
lung de răspuns, interval de detecție limitat și necesitatea de a lucra la temperaturi  $>160^\circ\text{C}$ .  
35 Pentru a depăși aceste limitări, oxizii metalici sunt de multe ori modificați fie cu metale (de  
exemplu  $\text{Ag}$  [10],  $\text{Fe}$  [11],  $\text{Cu}$  [12]), fie cu alți oxizi metalici (de exemplu  $\text{CuO}$  [13],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  
37  $\text{WO}_3$  [14]).

39 Compușii cu structura perovskitică fac parte din clasa oxizilor ternari. Perovskitii din  
sistemul  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (BST) sunt cunoscuți datorită proprietăților lui multisenzoriale. Sistemul  
poate fi folosit ca: senzor de umiditate [15], traductori, actuatori piezoelectrice [16], dar și ca  
41 senzori de gaze [4]. Doparea materialelor pe bază de BST se utilizează pentru a îmbunătăți  
performanțele integrate ale acestora. În cazul de față, se modifică semnalul electric al  
43 materialului atunci când are loc substituția ionilor dopanți pe poziția A ( $\text{Ba, Sr}$ ) sau B ( $\text{Ti}$ ).

45 Dacă poziția A a compusului  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  este substituită de dopanți de tip donor,  
cum ar fi  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , doparea este de tip n. Doparea în cantități mici poate duce  
la scăderea dimensiunilor de grăunți, dar și la distribuția uniformă a fazei cubice, iar doparea  
47 în cantități medii poate duce la creșterea constantei dielectrice și a pierderilor dielectrice.  
Doparea cu acceptori de tipul  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , adică substituție în poziția

# RO 130111 B1

B, se numește dopare de tip p și poate reduce pierderile dielectrice. Selectarea acestor materiale nanostructurate a avut la bază tendințele actuale ale pieței senzorilor, care vizează îmbunătățirea proprietăților senzoriale ale materialelor deja cunoscute, prin adăugarea dopanților [17].

Datele de literatură au indicat obținerea pulberii de BST prin diverse metode: sol-gel [18], sol gel-hidrotermal [19], metoda hidrotermală [20], prin metoda sărurilor topite [21], metoda gelului de citrat [22].

În cererea de brevet **CN 102503412 (A)**, se descrie un procedeu de obținere a pulberii de BST dopată cu  $MgTiO_3$ , dar și cu  $CaTiSiO_5$ , prin reacții în faza solidă, și utilizarea acesteia la obținerea ceramicii piroelectrice pe bază de  $BaSrTiO_3$ - $PBTiO_3$  după ce gelul obținut anterior a fost calcinat.

În cererea de brevet **CN 102557614 (A)**, prin utilizarea pulberii de BST dopată cu Cr, obținută prin reacție în faza solidă, s-a realizat scăderea pierderilor dielectrice atunci când Cr este adăugat în concentrație mică.

În documentul de brevet **CN 103288348 (A)**, pulberea de  $(Ba_xSr_{1-x}TiO_3-aAl_2O_3-bSiO_2)+y\text{ wt}\%(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ , a fost obținută din precursori pe bază de  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  și  $Al_2O_3$ . S-a realizat un amestec mecanic în moara cu bile, care apoi a fost uscat.

Principalul dezavantaj al acestor procedee constă în consumul ridicat de energie necesar pentru reacția de sinteză în faza solidă și dificultatea de a asigura o distribuție omogenă a dopanților.

În documentul de brevet **CN 103755848 (A)**, nanocristale de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  au fost sintetizate prin metoda glicotermală asistată de microunde, și o structură core/shell de BST/polistiren s-a obținut prin polimerizarea radicalilor cu transfer de atom.

În brevetul **US 10/825042**, pulberi de BST dopate cu Y realizate prin metoda sol-gel, au fost depuse prin metoda sputtering pe un substrat izolator.

În cererea de brevet **CN 102086120 (A)**, pulberea de BST dopată cu Y și Sr a fost obținută în condiții hidrotermale din precursori  $TiO_2$ ,  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $Sr(OH)_2 \cdot 6H_2O$  și  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , materialul având o suprafață specifică mare care favorizează sinterizarea ulterioară a ceramicii.

Principalul dezavantaj al acestor procese constă în utilizarea unui proces în mai multe etape, care fac dificil controlul compoziției chimice, fazice și granulometrice, conducând la reducerea capacității de detecție selectivă a gazelor toxice conținând amoniac.

Prezenta invenție elimină dezavantajele menționate mai sus, prin utilizarea unui procedeu de obținere a două materiale nanostructurate cu proprietăți chimice și fizice bine definite, astfel: utilizând ca materii prime săruri solubile de bariu, stronțiu, titan și, respectiv, lantan, și ca agent de precipitare soluție de KOH cu pH 9...9,5, la presiuni de 40 atm, temperatura de 200°C și timp de sinteză 2 h, se obțin pulberi nanostructurate pe bază de titanat de bariu și stronțiu dopat cu 0,1...5% mol lantan, cu dimensiunea grăunților de 10...50 nm și o capacitate de detecție selectivă pentru o concentrație de 30 ppm de  $NH_3$ , în mediu ambiant la temperatura camerei.

Figurile atașate reprezintă:

- fig. 1, analiza DRX a pulberii de BST dopată cu 5 mol% La, care a evidențiat prezența a 3 compuși,  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$  - 68%,  $BaCO_3$  17% și  $Ba_2La_2O_5$  10% fără distorsionarea rețelei cristaline a BST;
- fig. 2, analiza SEM a pulberii de BST dopată cu 5 mol% La. Se poate observa că structura celulară este distorsionată de prezenta La, prezentând cristalite cu formă alungită;
- fig. 3, analiza DSC/TG a pulberii de BST dopată cu 5 mol% La. Analiza DSC evidențiază un peak la 341°C, care poate fi atribuit eliminării grupărilor hidroxil, și un peak la 802°C, care poate fi atribuit descompunerii  $BaCO_3$ . Pierderea de masă de 6% poate fi atribuită transformării carbonatului de bariu.

# RO 130111 B1

1 - fig. 4, semnalul de senzor (S), în funcție de concentrația de  $\text{NH}_3$  și umiditatea relativă (RH), pentru filmul de BST dopat cu 5 mol% La, la temperatura camerei ( $23^\circ\text{C}$ );

3 - fig. 5, semnalul de senzor (S), în funcție de temperatura de operare pentru filmul de BST dopat cu 5 mol% La, expus la o concentrație de 30 ppm  $\text{NH}_3$  prezentă în aer cu 50% RH.

5 Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției.

## 7 Exemplu

9 Pentru a obține 40 g de material nanostructurat pe bază de  $\text{BaSrTiO}_3$  - 5% mol La, se măsoară 173,91 ml soluție de  $\text{TiO}_2\text{Cl}_2$ , care se amestecă cu 2000 ml de apă distilată, se precipită cu soluție de KOH (pH 9...9,5). După spălare și filtrare, precipitatul astfel obținut se repulpează în apa distilată. Se cântăresc 62,2 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Se cântăresc 3,99 g de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Se măsoară 79,17 ml de soluție de Sr (obținută din  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), se amestecă cu apă distilată și se precipită cu soluție de KOH până la pH 13. În amestecul în care s-a repulpat precipitatul de Ti, se adaugă pulberea de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  cântărită, precipitatul de Sr obținut în prealabil și pulberea de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  cântărită. Se amestecă toate aceste materiale. Amestecul astfel obținut se introduce în vasul de Teflon de 5 l al autoclavei Berghoff. Procesul hidrotermal are loc la  $200^\circ\text{C}$ , 40 atm, 2 h. După terminarea procesului, suspensia din autoclavă se răcește cu ajutorul unei serpentine prin care circulă apa de răcire. Analiza chimică a pulberii de BST dopată cu 5 mol% La este prezentată în tabelul de mai jos:

Cod probă	Ba%	Ti%	Sr%	La%
BST La5	35,8	22	6,62	3,78

23 Pulberea nanostructurată de BST dopată cu 5% procente molare La a fost depusă prin serigrafie, sub formă de film cu grosime de 50  $\mu\text{m}$ , pe substrat comercial de alumină ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) prevăzut cu electrozi și încălzitor de platină. Electrozii de platină permit măsurarea variațiilor de rezistență electrică ale filmului, în condițiile apariției  $\text{NH}_3$  în mediul ambiant. Încălzitorul de platină permite modificarea temperaturii de operare a filmului în scopul determinării maximului de sensibilitate (semnal de senzor maxim). Semnalul de senzor este măsura variației relative a rezistenței electrice a filmului, în condițiile apariției accidentale a stimulului (concentrația de  $\text{NH}_3$ ) în mediul ambiant. Ca mod de calcul,  $S = R_{\text{aer}}/R_{\text{NH}_3}$ , unde  $R_{\text{aer}}$  este rezistența electrică a filmului în absența stimulului și  $R_{\text{NH}_3}$  este rezistența electrică a filmului în prezența stimulului. Prin reprezentarea grafică a semnalului de senzor în funcție de concentrația de  $\text{NH}_3$ , se determină curba de calibrare a filmului de BST dopat cu 5% procente molare La.

35 Măsurătorile de rezistență electrică au fost realizate cu un stand de măsură computerizat. Acesta permite dozarea volumetrică, în regim dinamic, a concentrațiilor de  $\text{NH}_3$  în aer sintetic cu umiditate variabilă și înregistrarea în timp real a variațiilor de rezistență electrică ale filmului. Standul lucrează cu gaze de puritate 5,0 și permite simularea în laborator, în condiții de siguranță, a situațiilor accidentale din teren.

41 Pe baza valorilor rezistențelor măsurate, s-au calculat:

43 1. Semnalul de senzor, respectiv răspunsul filmului la diferite concentrații de  $\text{NH}_3$ , în condiții de temperatură de operare constantă ( $23^\circ\text{C}$ ) și umiditate variabilă (0...70% RH). Variația de umiditate a fost luată în considerare ca similitudine cu umiditatea variabilă a mediului ambiant, dar considerată a fi în medie de 50% RH. S-au obținut astfel curbele de calibrare ale semnalului de senzor în funcție de concentrația de  $\text{NH}_3$  la temperatura camerei ( $23^\circ\text{C}$ ) și umiditate relativă variabilă (0...70% RH).

# RO 130111 B1

2. Semnalul de senzor, la diferite temperaturi de operare, pentru o concentrație constantă de 30 ppm NH<sub>3</sub> și o umiditate relativă constantă de 50%. Concentrația de 30 ppm NH<sub>3</sub> a fost aleasă ca limita de detecție pentru siguranța și sănătatea personalului, în acord cu limitele internaționale [23].

3. Timpul mediu de răspuns pentru expunerea la stimul (30 ppm NH<sub>3</sub>) și timpul mediu de revenire după îndepărtarea stimulului, pentru RH = 0...70%. Menționăm că timpii au fost calculați în acord cu relațiile:

$$t_{\text{raspuns}} = R_{\text{aer}} - 90\% (R_{\text{aer}} - R_{\text{NH}_3}) = 2 \text{ min}$$

$$t_{\text{revenire}} = R_{\text{NH}_3} + 90\% (R_{\text{aer}} - R_{\text{NH}_3}) = 25 \text{ min}$$

Detecția selectivă a NH<sub>3</sub> a fost validată în raport cu gazele potențial interferențe și anume: 2500 ppm CH<sub>4</sub>, 30 ppm CO, 3 ppm NO<sub>2</sub> și 5 ppm SO<sub>2</sub>. Gazele menționate au fost dozate la temperatura camerei și umiditate relativă medie de 50%.

## Bibliografie

1. Adv. Funct. Mater. 18, 2990 (2008) 15
2. M. Shafiei, J. Yu, R. Arsat, K. Kalantar-zadeh, et al., Sensors and Actuators, B: Chemical, vol. 146 (2010) pp. 507-512. 17
3. D.K. Aswal, S.K. Gupta (Eds.), Science and Technology of Chemiresistive Gas Sensors, Nova Science Publisher, NY, USA, 2007. 19
4. G. H. Jain, L A Patil, P.P. Patil, U.P. Mulik, K.P. Patil, Bull. Mater. Sci. Vol. 30, No.1, Feb 2007, pp. 9-17. 21
5. R. Ionescu, A. Hoel, C.G. Granqvist, E. Llobet, P. Heszler, Low-level detection of ethanol and H<sub>2</sub>S with temperature-modulated WO<sub>3</sub> nanoparticle gas sensors, Sens. Actuators B Chem., 104 (2005), 132-139. 23
6. J. Xu, X. Wang, J. Shen, Hydrothermal synthesis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for detecting H<sub>2</sub>S în air, Sens. Actuators B Chem. 115 (2006), 642-646. 25
7. Z. Liu, T. Fan, D. Zhang, X. Gong, J. Xu, Hierarchically porous ZnO with high sensitivity and selectivity to H<sub>2</sub>S derived from biotemplates, Sens. Actuators B Chem. 136 (2009), 499-509. 29
8. S.S. Badadhe, I.S. Mulla, H<sub>2</sub>S gas sensitive indium-doped ZnO thin films: Preparation and characterization, Sens. Actuators B Chem. 143 (2009) 164-170. 31
9. Y. Wang, Y. Wang, J. Cao, F. Kong, H. Xia, J. Zhang, B. Zhu, S. Wang, S. Wu, Low-temperature H<sub>2</sub>S sensors based on Ag-doped-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, Sens. Actuators B Chem. 131 (2008) 183-189. 33
10. J. Gong, Q. Chen, M.-R. Lian, N.-C. Liu, R.G. Stevenson, F. Adami, Sens. Actuators B Chem. 114 (2006), 32-39. 35
11. M.V. Vaishampayan, R.G. Deshmukh, P. Walke, I.S. Mulla, Mater. Chem. Phys. 109 (2008), 230-234. 37
12. M.S. Wagh, L.A. Patil, D.P. Tanay Seth, Amalnerkar, Mater. Chem. Phys. 84 (2004), 228-233. 39
13. G H Jain, LA Patil, Bull. Mater. Sci., Vol. 29, No. 4, August 2006, pp. 403-411 41
14. D.K. Aswal, S.K. Gupta (Eds.), Science and Technology of Chemiresistive Gas Sensors, Nova Science Publisher, NY, USA, 2007. 43
15. Yan Xia, Teng Fei, Yuan Rui Wang, Fan Jiang, Tong Zhang, Materials Letters 66(2012)pp. 19-21. 45
16. R.M. Mahani, I.K. Battisha, M. Aly, A.B. Abou-Hamad, Journal of Alloys and Compounds 508 (2010) 354-358. 47

# RO 130111 B1

- 1           17. J. R. Morante, More than 50 years using Metal Oxide materials for optimized Gas  
Sensor Devices, European Network on New Sensing Technologies for Air Pollution Control  
3 and Environmental Sustainability - EuNetAir, COST Action TD1105, 1ST TRAINING  
SCHOOL Universitat de Barcelona, Spain, 13-15 June 2013.
- 5           18. Vikas Somani, Samar Jyoti Kalita, J. Electroceramics (2007) 18:57-65.  
19. S. Fuentes, F. Cespedes, L Padila-Campos, D. E Diaz-Droguett, Ceramics  
7 International 40 (2014), 4975-4984.  
20. K. A Razak, A.Asadov, W. Gao, Ceramics International 33 (2007), 1495-1502;  
9           21. C. Mao, G. Wang, X. Dong, Z. Zhou, Y. Zhang, Materials Chemistry and Physics  
106(2007), 164-167.
- 11           22. X.H. Zuo, X.Y. Deng, Y. Chen, M. Ruan, W. Li, B. Liu, Y. Qu, B. Xu, Materials  
Letters xxx (2010) xxx-xxx.
- 13           23. European Commission Directive under the Chemical Agents Directive 98/24/EC  
to establish a First Consolidated List of Indicative Occupational Exposure Limit Values at  
15 European Community level.

# RO 130111 B1

## Revendicare

1

Procedeu hidrotermal de obținere a pulberilor de titanat de bariu și stronțiu nanostructurat dopate cu lantan, **caracterizat prin aceea că**, utilizând ca materii prime săruri solubile de bariu, stronțiu, titan și, respectiv, lantan, și ca agent de precipitare soluție de KOH cu pH 9...9,5, la presiuni de 40 atm, temperatura de 200°C și timp de sinteză 2 h, se obțin pulberi nanostructurate pe bază de titanat de bariu și stronțiu dopat cu 0,1...5% mol lantan, cu dimensiunea grăunților de 10...50 nm și o capacitate de detecție selectivă pentru o concentrație de 30 ppm de NH<sub>3</sub>, în mediu ambiant la temperatura camerei.

3

5

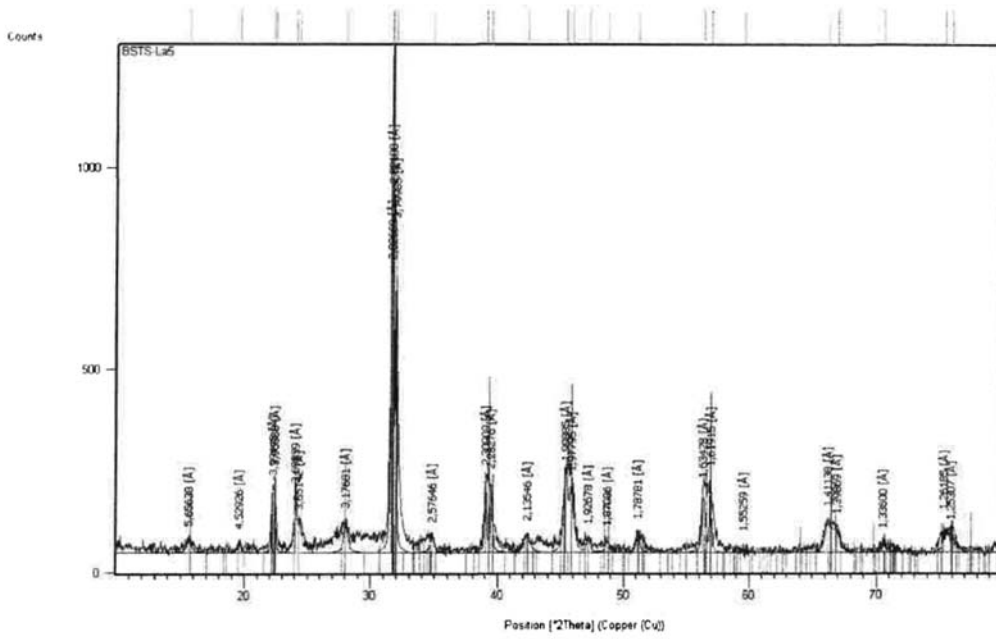
7

9

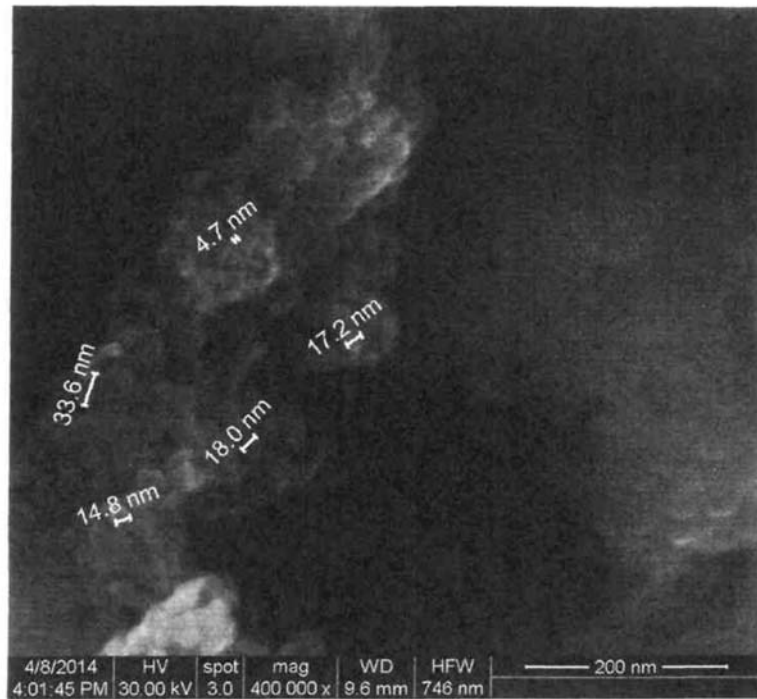
(51) Int.Cl.

**C04B 35/465** (2006.01),

**G08B 21/12** (2006.01)



**Fig. 1**



**Fig. 2**



# RO 130111 B1

(51) Int.Cl.

C04B 35/465 (2006.01);

G08B 21/12 (2006.01)

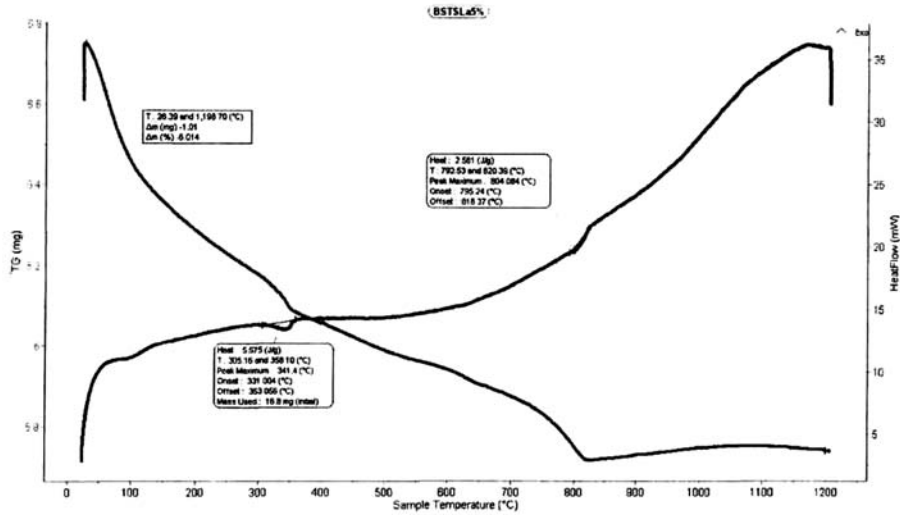


Fig. 3

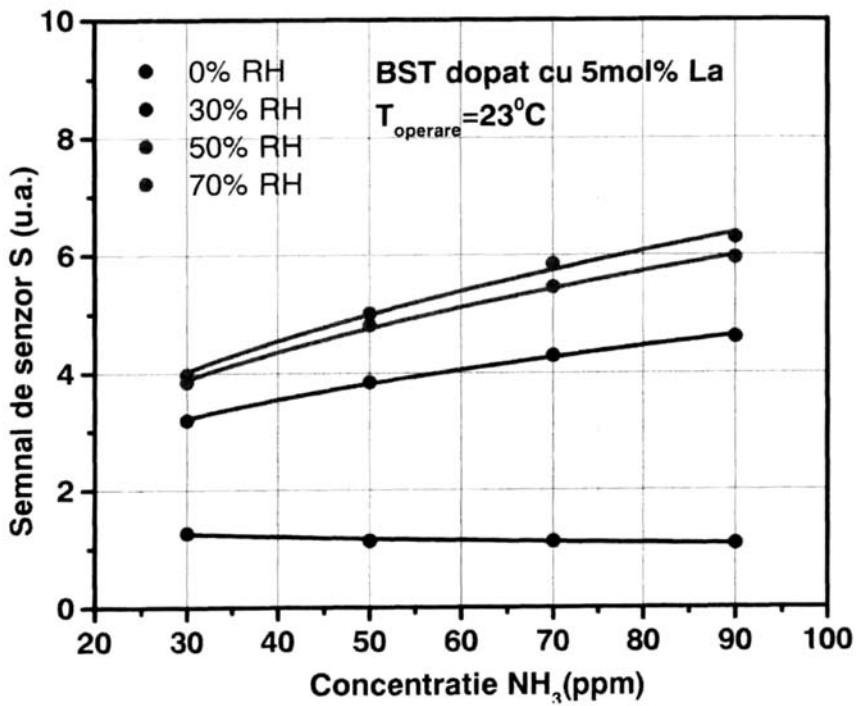


Fig. 4

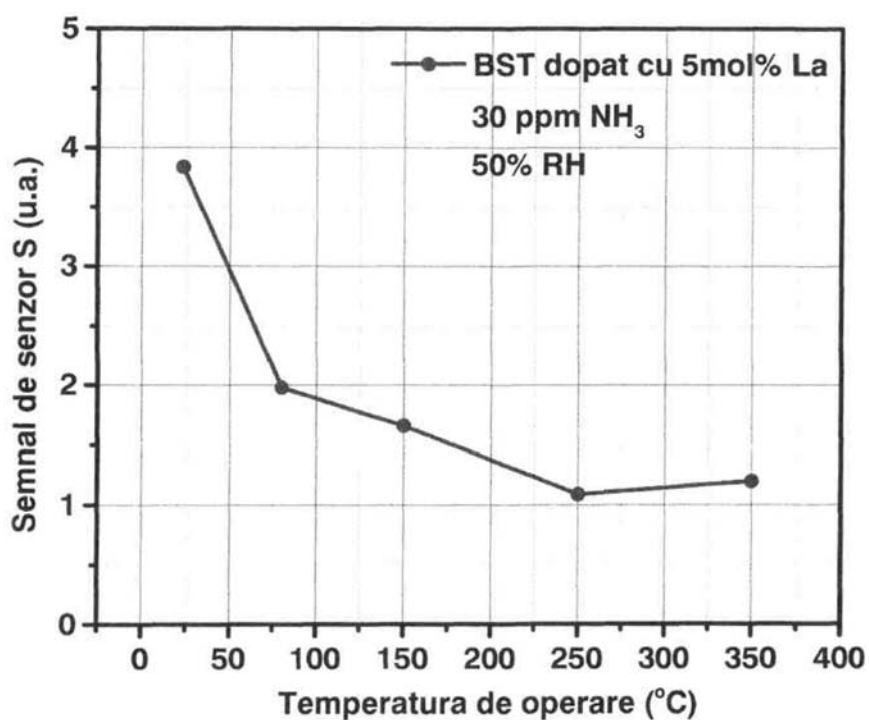


Fig. 5

