



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00794

(22) Data de depozit: 27.10.2014

(41) Data publicării cererii:
30.03.2015 BOPi nr. 3/2015

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD.BIRUIŢEI 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu hidrotermal pentru obținerea pulberilor nanostructurate, destinate aplicațiilor în domeniul senzorilor de gaze, în special pentru detecția amoniacului, gaze care pot proveni din diferite surse sau procese industriale, putând afecta siguranța și sănătatea personalului. Procedeu conform invenției se desfășoară într-o singură etapă, în mediu apos, la presiuni de 40 atm, temperatură de 200°C și timp de sinteză de 2 h, utilizează, ca materii prime, săruri solubile de Ba, Sr, Ti și, respectiv, La, iar ca agent de

mineralizare, hidroxidul de potasiu KOH, rezultând pulberi nanostructurate pe bază de titanat de bariu și stronțiu BST dopat cu 0,1...5% mol La cu compoziție chimică și fizică controlată, cu dimensiunea grăunților cuprinsă între 10...50 nm și capacitatea de detecție selectivă pentru o concentrație de 30 ppm de NH₃, în mediul ambiant la temperatura camerei.

Revendicări: 1
Figuri: 5'



Procedeu hidrotermal pentru sinteza pulberilor nanostructurate de titanat de bariu si strontiu dopat cu lantan pentru aplicatii la senzori de gaze

Invenția se referă la un procedeu de obtinere a pulberilor nanostructurate destinate aplicatiilor in domeniul senzorilor de gaze, in special pentru detectia amoniacului. Aceste gaze pot proveni din diferite surse sau procese industriale, putand afecta siguranta si sanatatea personalului. Pentru a detecta, masura si controla aceste gaze trebuie sa se cunoasca in timp real cantitatea eliberata in mediul inconjurator.

Senzorii pentru detectia si identificarea substantelor periculoase prezinta un mare interes pentru dezvoltarea sigura si sustenabila a sectoarelor industriale. De aceea in ultimii ani s-au facut cercetari pentru a gasi noi materiale si tehnologii pentru a imbunatati performantele senzorilor de gaze traditionali. Domeniul nanoingineriei ofera oportunitati mari pentru productia unor senzori miniaturizati cu proprietati superioare, inclusiv pentru productia senzorilor de gaze. La nivel mondial utilizarea nanomaterialelor reprezinta una din metodele majore pentru a imbunatati selectivitatea, sensibilitatea si stabilitatea senzorului dar si pentru a mari timpul de viata al acestora.

Nanomaterialele care pot fi utilizate in domeniul senzorilor cuprind oxizi metalici, polimeri conductori, nanotuburi de carbon, grafena, materiale organice, materiale hibride. In ultimii ani s-au facut descoperiri majore la acest nivel. Un studiu recent a prezentat platforma senzoriala formata din nanofire [1] dar costurile mari de productie au facut ca cercetarile sa se indrepte catre materialele cunoscute deja: RuO_x , PtO_x , ZnO , IrO_x , $InSnO_x$, SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , MoO_3 [2].

Un senzor trebuie sa indeplineasca urmatoarele performante: sensibilitate, selectivitate, stabilitate, timp scurt de raspuns, timp scurt de revenire, limite scazute de detectie. De cele mai multe ori, este dificil ca un singur material sa asigure toate aceste conditii, de aceea, in functie de cerintele pietei, se gaseste o solutie de compromis. De exemplu este posibil ca un senzor sa fie sensibil dar sa aiba un timp de revenire destul de lung, sau poate fi sensibil si selectiv dar nu poate avea un timp scurt de raspuns. Pentru cresterea calitatii senzorilor si reducerea costurilor materialele sunt de obicei utilizate sub forma de filme sensibile realizate din oxid de staniu (SnO_2) [3], titanat de bariu si strontiu $(Ba,Sr)TiO_3$ [4], oxid de wolfram (WO_3), [5], oxid de indiu (In_2O_3), [6], oxid de zinc (ZnO) [7, 8], oxid de fier ($\alpha-Fe_2O_3$) [9] pe diferite substraturi.

Acesti oxizi metalici prezinta cateva dezavantaje cum ar fi: slaba selectivitate, timp lung de raspuns, interval de detectie limitat si necesitatea de a lucra la temperaturi >160 °C. Pentru a depasi aceste limitari, oxizii metalici sunt de multe ori modificati fie cu metale (de exemplu Ag [10], Fe [11], Cu [12]), fie cu alti oxizi metalici (de exemplu CuO [13], Fe₂O₃, WO₃ [14]).

Compusii cu structura perovskitica fac parte din clasa oxizilor ternari. Perovskitii din sistemul Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (BST) sunt cunoscuti datorita proprietatilor lui multisenzoriale. Sistemul poate fi folosit ca: sensor de umiditate [15], traductori, actuatori piezoelectrics [16] dar si ca senzori de gaze [4]. Doparea materialelor pe baza de BST se utilizeaza pentru a imbunatati performantele integrate ale acestora. In cazul de fata, se modifica semnalul electric al materialului atunci cand are loc substitutia ionilor dopanti pe pozitia A (Ba, Sr) sau B (Ti).

Daca pozitia A a compusului Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ este substituata de dopanti de tip donator cum ar fi La³⁺, Sm³⁺, Ce⁴⁺, Dy³⁺, doparea este de tip n. Doparea in cantitati mici poate duce la scaderea dimensiunilor de graunti dar si la distributia uniforma a fazei cubice, doparea in cantitati medii poate duce la cresterea constantei dielectrice si a pierderilor dielectrice. Doparea cu acceptori de tipul Fe³⁺, Co³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, adica substitutie in pozitia B, se numeste dopare de tip p si poate reduce pierderile dielectrice. Selectarea acestor materiale nanostructurate a avut la baza tendintele actuale ale pietei senzorilor care vizeaza imbunatatirea proprietatilor senzoriale ale materialelor deja cunoscute prin adaugarea dopantilor [17].

Datele de literatura au indicat obtinerea pulberii de BST prin diverse metode: sol-gel [18], sol gel-hidrotermal [19], metoda hidrotermala [20], prin metoda sarurilor topite [21], metoda gelului de citrat [22].

In patentul CN102503412 (A) — 2012-06-20 se descrie un procedeu de obtinere a pulberii de BST dopata cu MgTiO₃ dar si cu CaTiSiO₅ prin reactii in faza solida si utilizarea acesteia la obtinerea ceramicii piroelectrice pe baza de BaSrTiO₃-PBTiO₃ dupa ce gelul obtinut anterior a fost calcinat.

In patentul CN102557614 (A) — 2012-07-11 prin utilizarea pulberii de BST dopata cu Cr obtinuta prin reactie in faza solida s-a realizat scaderea pierderilor dielectrice atunci cand Cr este adaugat in concentratie mica.

In patentul CN103288348 (A) — 2013-09-11 pulberea de (Ba_xSr_{1-x}TiO₃-aAl₂O₃-bSiO₂)+y wt % (Ba_xSr_{1-x}) TiO₃, a fost obtinuta din precursori pe baza de BaCO₃, SrCO₃, TiO₂, SiO₂ si Al₂O₃. S-a realizat un amestec mecanic in moara cu bile, care apoi a fost uscat.

Principalul dezavantaj al acestor procedee consta in consumul ridicat de energie necesar pentru reactia de sinteza in faza solida si dificultatea de a asigura o distributie omogena a dopantilor.

In patentul CN103755848 (A)—2014-04-30 nanocristale de $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ au fost sintetizate prin metoda glicotermala asistata de microunde, si o structura core/shell de BST/polistiren s-a obtinut prin polimerizarea radicalilor cu transfer de atom.

In patentul U.S. Ser. No. 10/825,042 din Apr. 14, 2004, pulberi de BST dopate cu Y realizate prin metoda sol-gel, au fost depuse prin metoda sputtering pe un substrat izolator.

In patentul CN102086120 (A) — 2011-06-08 pulberea de BST dopata cu Y si Sr a fost obtinuta in conditii hidrotermale din precursori TiO_2 , $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Sr(OH)_2 \cdot 6H_2O$ si $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, materialul avand o suprafata specifica mare care favorizeaza sinterizarea ulterioara a ceramicii.

Principalul dezavantaj al acestor procese consta in utilizarea unui proces in mai multe etape care fac dificil controlul compozitiei chimice, fazice si granulometrice, conducand la reducerea capacitatii de detectie selectiva a gazelor toxice continand amoniac.

Prezenta inventie elimina dezavantajele mentionate mai sus prin utilizarea unui procedeu de obtinere a doua materiale nanostructurate cu proprietati chimice si fizice bine definite, constituite din pulbere nanostructurata de BST dopata cu 0.1...5 % procente molare La. Pulberea de BST dopata cu La are dimensiunile medii de graunti cuprinse intre 10-50 nm. Procedeu hidrotermal propus asigura obtinerea intr-o singura etapa a materialelor nanostructurate pe baza de BST dopat cu La fara a mai necesita un tratament termic ulterior. Materialele sunt caracterizate prin stabilitate termica ridicata si structura tetragonala si sunt destinate utilizarii la obtinerea de filme si acoperiri pentru senzori care permit determinarea nivelului de NH_3 aparut accidental in mediul inconjurator.

Figurile atașate reprezintă:

Figura 1 prezinta analiza DRX a pulberii de BST dopata cu 5mol% La care evidentiat prezenta a 3 compusi, $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ -68%, $BaCO_3$ 17 % si $Ba_2La_2O_5$ 10% fara distorsionarea rețelei cristaline a BST.

Figura 2 prezinta analiza SEM a pulberii de BST dopata cu 5mol% La. Se poate observa ca structura celulara este distorsionata de prezenta La, prezentand cristalite cu forma alungita

Figura 3 prezinta analiza DSC/TG a pulberii de BST dopata cu 5mol% La. Analiza DSC evidentieaza un peak la 341 °C care poate fi atribuit eliminarii gruparilor hidroxil si un peak la

802 °C care poate fi atribuit descompunerii BaCO₃. Pierderea de masa de 6 % poate fi atribuita transformarii carbonatului de bariu.

Figura 4 prezinta semnalul de senzor (S) functie de concentratia de NH₃ si umiditatea relativa (RH) pentru filmul de BST dopat cu 5mol% La, la temperatura camerei (23°C).

Figura 5 prezinta semnalul de senzor (S) functie de temperatura de operare pentru filmul de BST dopat cu 5mol% La, expus la o concentratie de 30ppm NH₃ prezenta in aer cu 50 %RH.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției fără ca acestea să limiteze utilizarea acestui procedeu în domeniul tehnic propus.

Exemplul 1

Pentru a obtine 40 g de material nanostructurat pe baza de **BaSrTiO₃-5%mol La** se masoara 173.91 ml solutie de TiO₂Cl₂ care se amesteca cu 2000 ml de apa distilata, se precipita cu solutie de KOH (pH 9-9.5). Dupa spalare si filtrare, precipitatul astfel obtinut se repulpeaza in apa distilata. Se cantaresc 62.2 g Ba(OH)₂*8H₂O. Se cantaresc 3.99 g de La(NO₃)₃*6H₂O. Se masoara 79.17 ml de solutie de Sr (obtinuta din Sr(NO₃)₂) se amesteca cu apa distilata si se precipita cu solutie de KOH pana la pH 13. In amestecul in care s-a repulpat precipitatul de Ti se adauga pulberea de Ba(OH)₂*8H₂O cantarita, precipitatul de Sr obtinut in prealabil si pulberea de La(NO₃)₃*6H₂O cantarita. Se amesteca toate aceste materiale. Amestecul astfel obtinut se introduce in vasul de Teflon de 5L al autoclavei Berghoff. Procesul hidrotermal are loc la 200 °C, 40 atm, 2h. Dupa terminarea procesului, suspensia din autoclava se raceste cu ajutorul unei serpentine prin care circula apa de racire. Analiza chimica a pulberii de BST dopata cu 5mol% La este prezentata in tabelul de mai jos.

Cod proba	Ba %	Ti%	Sr %	La%
BST_La5	35.8	22	6.62	3.78

Pulberea nanostructurata de BST dopata cu 5% procente molare La a fost depusa prin serigrafie, sub forma de film cu grosime de 50µm, pe substrat comercial de alumina (Al₂O₃) prevazut cu electrozi si incalzitor de platina. Electrozii de platina permit masurarea variatiilor de rezistenta electrica ale filmului, in conditiile aparitiei NH₃ in mediul ambiant. Incalzitorul de platina permite modificarea temperaturii de operare a filmului in scopul determinarii maximului de sensibilitate (semnal de senzor maxim). Semnalul de senzor este masura variatiei relative a

rezistentei electrice a filmului, in conditiile aparitiei accidentale a stimulului (concentratia de NH_3) in mediul ambiant. Ca si mod de calcul, $S = R_{\text{aer}}/R_{\text{NH}_3}$, unde R_{aer} este rezistenta electrica a filmului in absenta stimulului si R_{NH_3} este rezistenta electrica a filmului in prezenta stimulului. Prin reprezentarea grafica a semnalului de senzor functie de concentratia de NH_3 se determina curba de calibrare a filmului de BST dopat cu 5% procente molare La.

Masuratorile de rezistenta electrica au fost realizate cu un stand de masura computerizat. Acesta permite dozarea volumetrica, in regim dinamic, a concentratiilor de NH_3 in aer sintetic cu umiditate variabila si inregistrarea in timp real a variatiilor de rezistenta electrica ale filmului. Standul lucreaza cu gaze de puritate 5.0 si permite simularea in laborator, in conditii de siguranta, a situatiilor accidentale din teren. Pe baza valorilor rezistentelor masurate s-au calculat:

1. semnalul de senzor, respectiv raspunsul filmului la diferite concentratii de NH_3 , in conditii de temperatura de operare constanta (23°C) si umiditate variabila (0-70%RH). Variatia de umiditate a fost luata in considerare ca similitudine cu umiditatea variabila a mediului ambiant, dar considerata a fi in medie de 50%RH. S-au obtinut astfel curbele de calibrare ale semnalului de senzor functie de concentratia de NH_3 la temperatura camerei (23°C) si umiditate relativa variabila (0-70%RH).

2. semnalul de senzor, la diferite temperaturi de operare, pentru o concentratie constanta de 30ppm NH_3 si o umiditate relativa constanta de 50%. Concentratia de 30ppm NH_3 a fost aleasa ca limita de detectie pentru siguranta si sanatatea personalului, in acord cu limitele internationale [23].

3. Timpul mediu de raspuns pentru expunerea la stimul (30ppm NH_3) si timpul mediu de revenire dupa indepartarea stimulului, pentru RH=0-70%. Mentionam ca timpii au fost calculati in acord cu relatiile:

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

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

Detectia selectiva a NH_3 a fost validata in raport cu gazele potential interferente si anume: 2500ppm CH_4 , 30ppm CO , 3ppm NO_2 si 5ppm SO_2 . Gazele mentionate au fost dozate la temperatura camerei si umiditate relativa medie de 50%.

d-2014-00794-

74

Revenđări depuse conform
art. 15 alin. 7 din legea nr. 64 / 1991
la data de 19-11-2014

Revenđicari:

1. Procedeu hidrotermal caracterizat prin aceea ca se desfasoara intr-o singura etapa in mediu apos la presiuni de 40 atm, temperatura 200 °C si timp de sinteza 2 ore, utilizeaza ca materii prime saruri solubile de bariu, strontiu, titan si respectiv lantan iar ca agent de mineralizare hidroxid de potasiu (KOH) rezultand pulberi nanostructurate pe baza de titanat de bariu si strontiu (BST) dopat cu 0.1...5% mol lantan (La) cu compozitie chimica si fazica controlata, dimensiuni de graunti de 10-50 nm si capacitate de detectie selectiva pentru o concentratie de 30 ppm de NH₃, in mediu ambiant la temperatura camerei.

Figura 2. Analiza SEM a pulberii de BST dopata cu 5mol% La

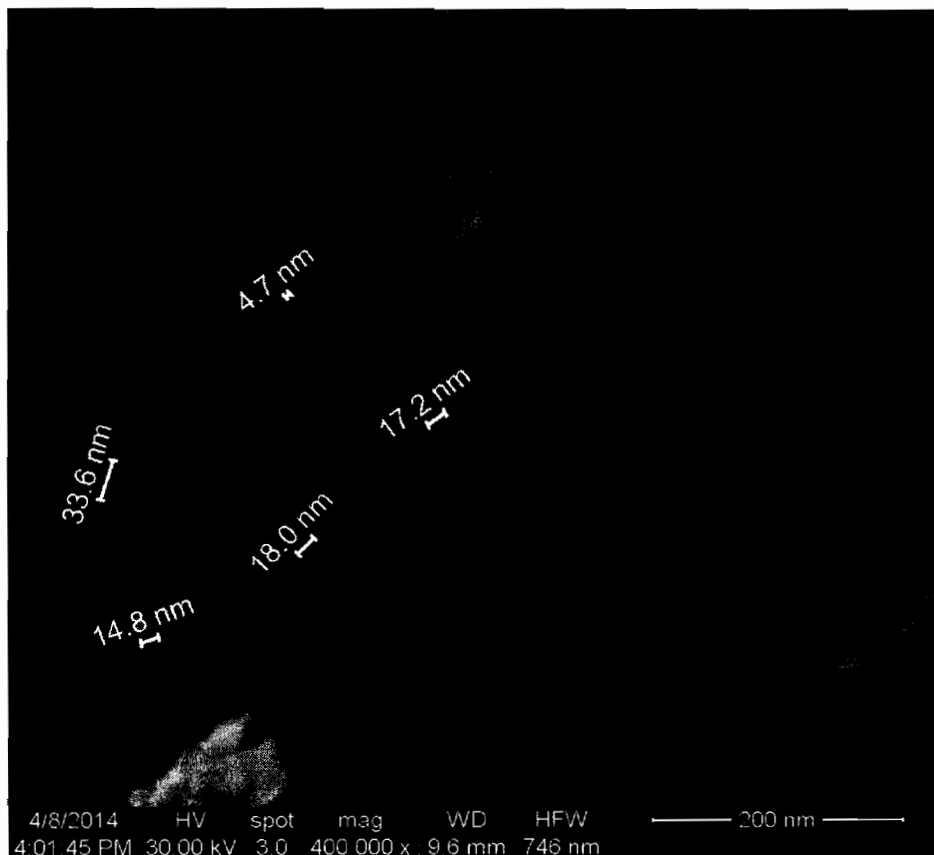


Figura 3. Analiza DSC/TG a pulberii de BST dopata cu 5mol% La

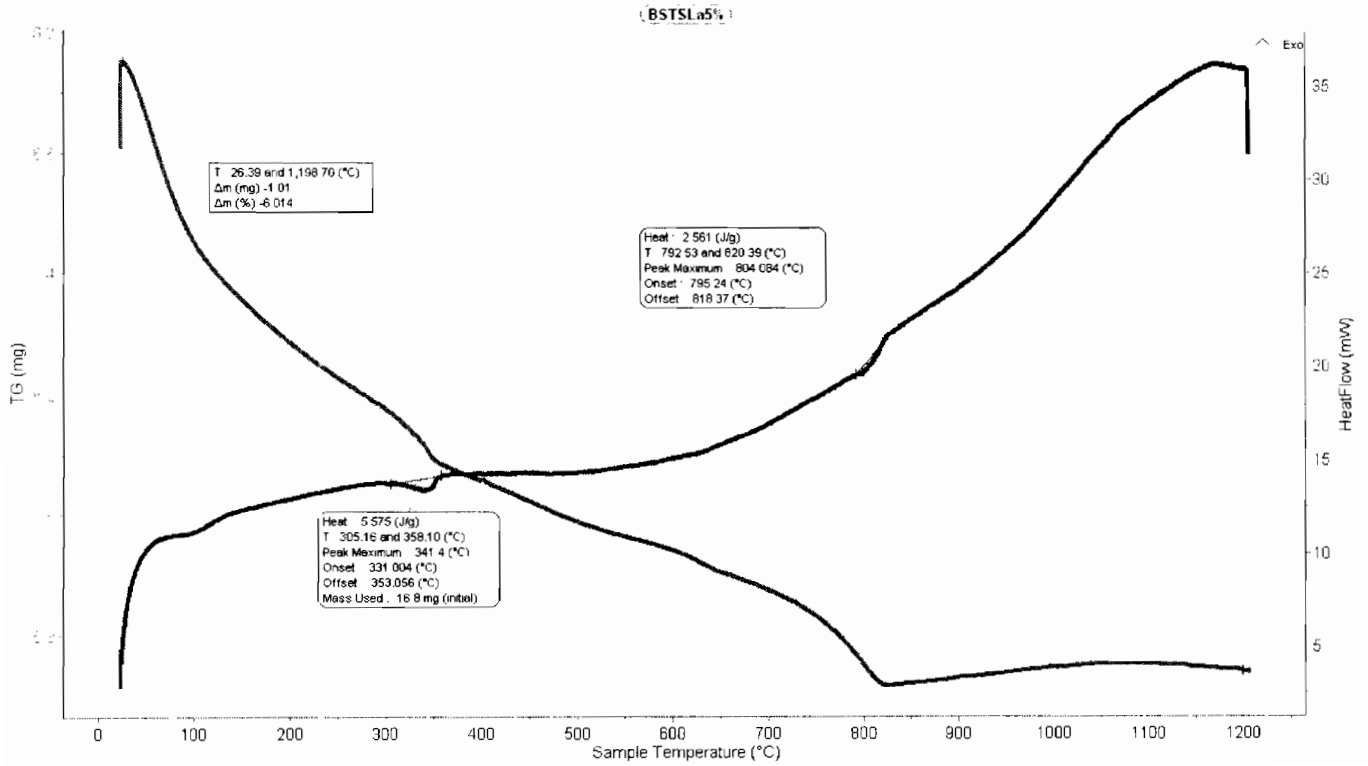


Figura 4. Semnalul de senzor (S) functie de concentratia de NH_3 si umiditatea relativa (RH) pentru filmul de BST dopat cu 5mol% La, la temperatura camerei (23°C)

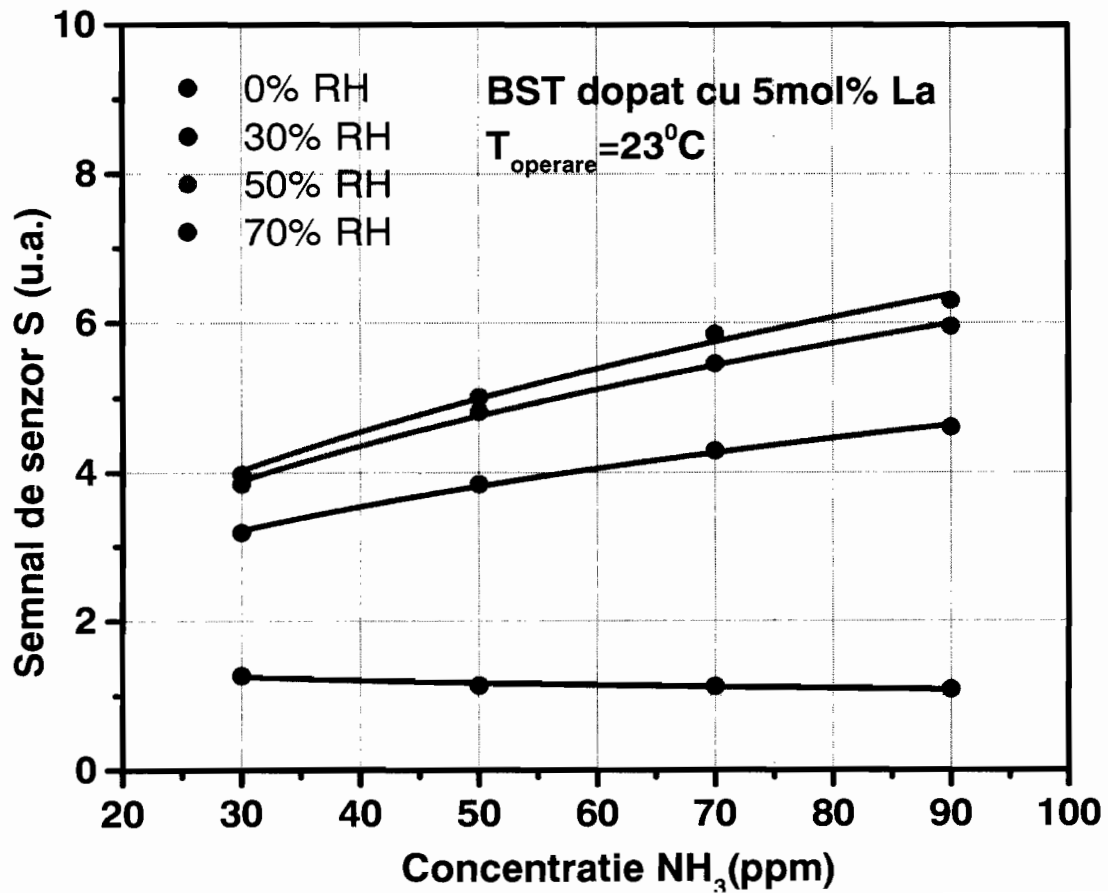


Figura 5. Semnalul de senzor (S) functie de temperatura de operare pentru filmul de BST dopat cu 5mol% La, expus la o concentratie de 30ppm NH₃ dozata in aer cu 50 %RH

