



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00470**

(22) Data de depozit: **12/07/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/04/2020** BOPI nr. **4/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2018 BOPI nr. **3/2018**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI
IZOTOPICE-ICSI-, STR. UZINEI NR.4,
COD 240050, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(72) Inventatori:
• **ENACHE STANICA, STR. FORJEI NR. 4,
BL. 26, AP. 2, BRAȘOV, BV, RO;**
• **DRAGAN MIRELA-ANCA, STR. TEIULUI
NR.360, FEDELOSOIU-DAESTI, VL, RO;**
• **VARLAM MIHAI,
STR. VASILE OLĂNESCU NR. 14, BL.C10,
SC.B, ET.1, AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**JPH 0539585 (A); A. D. JADHAV,
A. B. GAIKWAD, V. SAMUEL, V. RAVI,
"A LOW TEMPERATURE ROUTE TO
PREPARE LaFeO₃", MATERIALS
LETTERS, ISSUE 10, VOL. 61,
PP. 2030-2032, 2007; E. CAMPAGNOLI,
A. TAVARES, L. FABBRINI, I. ROSSETTI,
YU. A. DUBITSKY, A. ZAOPO, L. FORNI,
"EFFECT OF PREPARATION METHOD ON
ACTIVITY AND STABILITY OF LaMnO₃
AND LaCoO₃ CATALYSTS FOR THE
FLAMELESS COMBUSTION OF
METHANE", ENVIRONMENTAL, NR. 28,
VOL. 55, PP. 133-139, 2005**

(54) **METODĂ TERMICĂ DIRECTĂ DE SINTEZĂ
A MATERIALELOR PEROVSKITE DE TIP LaCoO₃**



RO 132433 B1

1 Invenția se referă la o metodă termică directă și eficientă de obținere a materialelor
perovskite de tip LaCoO_3 , care se bazează pe procesul fizico-chimic de sinteză termică din
3 stare solidă în aer, pornind de la un amestec molar predefinit de pulberi oxidice (precursori),
în speță oxizi ai lantanului cu metale tranzitionale, fără a necesita: pași intermediari de
5 calcinare a precursorilor și de omogenizare a amestecului de pulberi, aditivi chimici cu rol de
dispersant sau lubrifiant în procesul de sinteză și atmosferă controlată sau în fluența de
7 oxigen.

Este cunoscut, din cererea de brevet **JPH 0539585 (A)**, un procedeu de obținere de
9 pelicule subțiri de perovskit LaCoO_3 sau o pulbere a acesteia având o dimensiune uniformă
a particulelor, care poate fi sinterizată la temperatură scăzută prin supunerea unui amestec
11 lichid de săruri de La și Co într-un raport specificat electrolizei la un potențial constant sau
un curent constant într-un interval specificat, electroliza se realizează într-un amestec lichid
13 de săruri de La și Co, prin controlul timpului pentru electroliză, se poate produce o peliculă
sau o pulbere de oxid multiplu de baza LaCoO_3 , care este sinterizată la temperaturi mai mari
15 de 500°C și $\text{pH } 3\text{...}7$ în prezența oxigenului.

De asemenea, sunt cunoscute și din articolul "**A low temperature route to prepare
17 LaFeO_3 and LaCoO_3** " - A. D. Jadhav, A. B. Gaikwad, V. Samuel, V. Ravi, **Materials
Letters Volume 61, Issue 10, April 2007, pp. 2030-2032** metode fizico-chimice de tip sol-
19 gel prin co-precipitare, pentru obținerea de pulberi de tip perovskite de LaCoO_3 .

Din articolul "**Effect of preparation method on activity and stability of LaMnO_3
21 and LaCoO_3 catalysts for the flameless combustion of methane**" - E. Campagnoli,
A. Tavares, L. Fabbrini, I. Rossetti, Yu. A. Dubitsky, A. Zaopo, L. Forni - **Applied
23 Catalysis B: Environmental, Vol. 55, 28 January 2005, pp. 133-139** este cunoscut faptul
că sunt sintetizate compozite de tip perovskit $\text{LaCoO}_3/\text{MgO}$ prin co-precipitare folosind apa
25 supercritică, compozitul fiind dispersat printre particulele de MgO , prezentând astfel
performanțe bune în testele de oxidare a toluenului și metanului.

27 Metodele convenționale de sinteză a materialelor perovskite sunt, în general,
laborioase și scumpe, deoarece necesită fie pași intermediari de calcinare a pulberilor
29 precursore și tratamente termice îndelungate ale acestora la temperaturi elevate, fie
măcinare intermitentă pentru omogenizarea amestecurilor cu ajutorul solvenților chimici și
31 lubriganți organici și/sau inorganici.

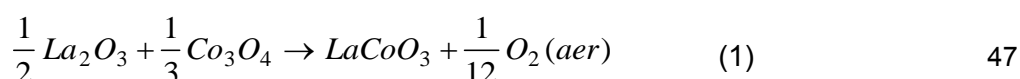
Pulberile de LaCoO_3 pot fi obținute prin metoda de procesare intermitentă a
33 amestecurilor de oxizi sau carbonați de lantan și cobalt, la temperaturi înalte, de circa
 1200°C [G.Thornton, B. C. Tofield, and A.W.Hewat, "**A neutron diffraction study of
35 LaCoO_3 in the temperature range $4,2 < T < 1248 \text{ K}$** ", *Journal of Solid State Chemistry*,
vol. 61, no. 3, pp. 301-307, 1986, M. Anzai, H. Kawakami, M. Saito, and H. Yamamura,
37 "**Thermoelectric properties of p-type perovskite compounds LaCoO_3 systems
containing the A-site vacancy**", *IOP Conference Series: Materials Science and
39 Engineering*, vol. 18, Article ID 142005, 2011, Y. Wang, Y. Sui, P. Ren et al., "**Correlation
between the structural distortions and thermoelectric characteristics in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$
41 ($\text{A} = \text{Ca and Sr}$)**", *Inorganic Chemistry*, vol. 49, no. 7, 3216-3223, 2010]. Dezavantajul
acestei metode este implicarea mai multor pași intermediari de procesare, în speță
43 calcinarea la diferite temperaturi pentru înlăturarea solvenților și contaminanților organici/
anorganici și mixarea mecanică pentru omogenizarea amestecului de precursori.

Pulberile rezultate în urma metodei de procesare intermitentă sunt neomogene din punct de vedere structural și morfologic, și denotă non-stoechiometria compozițională a grăunților de material și gradul ridicat de dispersie al dimensiunii acestora [L. Armelao, G. Bandoli, D. Barreca, M. Bettinelli, G. Bottaro, and A. Caneschi, "*Synthesis and characterization of nanophasic LaCoO₃ powders*", *Surface and Interface Analysis*, vol. 34, no. 1, 112-115, 2002]. Alternativ, pulberi perovskite de LaCoO₃ cu stoechiometrie compozițională și distribuție uniformă a dimensiunii de grăunte de material pot fi obținute prin metode chimico-fizice de tipul sol-gel [Fernandes, J. D. G., Melo, D. M. A., Ziner, L. B., Salustiano, C. M., Silva, Z. R., Martinelli, A. E. et al., "*Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO₃ perovskite via Pechini method*", *Materials Letters*, vol. 53 122-125, 2002], co-precipitare [A. D. Jadhav, A. B. Gaikwad, V. Samuel, and V. Ravi, "*A low temperature route to prepare LaFeO₃ and LaCoO₃*", *Materials Letters*, vol. 61, no. 10, 2030-2032, 2007, Liang J.J., Weng H.-S., "*Catalytic properties of lanthanum strontium transition metal oxides (La_{1-x}Sr_xBO₃; B = Mn, Fe, Co, Ni) for toluene oxidation*", *Industrial & Engineering Chemistry Research* vol. 32, 2563-72, 1993], auto-combustie [Gwénaëlle Kerangueven, Corinne Ulhaq-Bouillet, Vasiliki Papaefthimiou, Sébastien Royer, Elena Savinova, "*Perovskite-carbon composites synthesized through in situ autocombustion for the oxygen reduction reaction: the carbon effect*", *Electrochimica Acta*, vol. 245, 156-164, 2017] și hidro-termală [K.Yamashita, K. V. Ramanujachary, and M. Greenblatt, "*Hydrothermal synthesis and low temperature conduction properties of substituted ceria ceramics*", *Solid State Ionics*, vol. 81, no. 1-2, 53-60, 1995] în soluții ionice apoase. Cu toate acestea, metodele sus-menționate sunt laborioase și costisitoare, implicând adăugarea de alcooli, diluanți și dispersanți chimici împreună cu radicali acizi sau bazici pentru corecția de pH și omogenizarea compozițională a soluțiilor ionice cu o tendință ridicată de segregare și precipitare, rezultând în pulberi non-stoechiometrice datorită reacționării incomplete. Adicional, pentru reducerea precursorilor ne-reacționați și obținerea stoechiometriei dorite, metodele sus-menționate necesită un pas adițional de calcinare prin tratament termic la temperaturi ridicate, de până la 1000°C [Ewelina Grabowska, *Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties, A review, Applied Catalysis B: Environmental*, vol.186, 97-126, 2016].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea materialelor perovskite de tip LaCoO₃ stabile din punct de vedere termodinamic și omogene compozițional.

Prin metoda de sinteză conform invenției se obțin pulberi perovskite stabile din punct de vedere termodinamic și omogene compozițional, atât din punct de vedere al gradului de cristalinitate, al dimensiunii medii a grăunților de material, cât și al raportului stoechiometric dintre elementele constituente, în speță La:Co:O = 1:1:3, fără a prezenta urme de precursori ne-reacționați, contaminanți organici sau inorganici sau produși de reacție secundari, cu faze cristaline și stoechiometrii diferite de cea sus-menționată.

Pentru obținerea materialului perovskit LaCoO₃ se pornește de la precursori oxidici ai lantanului și cobaltului amestecați în proporții molare corespunzătoare, în speță de la pulberi de La₂O₃ (325,82 g/mol) și Co₃O₄ (240,80 g/mol) cu puritate de cel puțin 99,5% și granulație de cel puțin 2 μm, dar nu mai mare de 6 μm, conform reacției chimice stoechiometrice:



RO 132433 B1

1 care are loc la temperaturi mai mari de 750°C, în aer. În ecuația (1), procesul fizic care stă
la baza formării produsului de reacție, în speță LaCoO_3 , este difuzia cationilor de Co în masa
3 oxidului de lantan în conjuncție cu procesul de topire a oxidului de cobalt comensurabil
începând cu temperatura de 750°C. Pentru comparație, punctul de topire al oxidului de
5 lantan este cu mult mai mare (i.e. ~ 2130°C) decât cea a oxidului de cobalt (i.e. ~ 895°C). Din
acest motiv, se poate infera că reacția de sinteză a perovskitului LaCoO_3 este un proces de
7 difuzie limitat de interfață fizică a lantanului oxid în stare solidă în faza topită a oxidului de
cobalt. În acest context, optimizarea temperaturii de sinteză este esențială, dat fiind că
9 sinteza în stare solidă este un proces de activare termică limitat de punctul de topire al
precursorilor începând cu care au loc procese secundare de oxidare, descompunere și
11 evaporare a cationilor constituenți.

Pentru exemplificarea metodei de sinteză în stare solidă a perovskitului LaCoO_3 , s-a
13 pornit de la precursorii sus-menționați și masele molare specifice acestora care s-au luat în
calcul pentru obținerea a 3,5 g LaCoO_3 , conform reacției chimice stoechiometrice descrise
15 în ecuația (1). În speță, pentru obținerea a 3,5 g sau 0,014224 mol LaCoO_3 (245,83 g/mol)
s-a pregătit o serie de patru mixturi individuale de pulberi preparate în aceleași condiții,
17 conținând 2,319 g sau 0,00719 mol La_2O_3 (325,82 g/mol) și 1,143 g sau 0,00475 mol Co_3O_4
(240,80 g/mol). Amestecurile de pulberi au fost omogenizate manual și separat în mojar cu
19 pistil de agat, într-un mediu lubricant și dispersant, prin adăugarea graduală de alcool
izopropilic volatil, până la constatarea vizuală a uniformizării în masă a distribuției
21 precursorilor denotă prin aspectul gri-închis al amestecului de lantan oxid alb și negru cobalt
oxid. După completarea procesului de omogenizare a precursorilor, amestecul rezultat este
23 colectat și transferat în creuzete din materiale ceramice refractare prevăzute cu capac, cu
scopul de a evita eventuala contaminare reziduală cu compuși și elemente străine, pentru
25 a prezerva stoechiometria elementală a produsului de reacție prin împiedicarea volatilizării
sporadice din topitura de cobalt oxid, la temperaturi mai mari de 895°C.

Fiecare din cele patru creuzete cu capac, conținând amestecuri identice de pulberi,
este supus unui tratament termic distinct de sinteză, care constă în: încălzirea în aer cu o
29 rată constantă de încălzire de cel puțin 1 K/min, însă nu mai mare de 3 K/min, de la
temperatura camerei până la temperatura distinctă de sinteză; un tratament izotermic în aer
31 la temperatura distinctă de sinteză, cu o durată de cel puțin 8 h, însă nu mai mare de 10 h;
răcirea în aer cu o rată de răcire identică ca valoarea ratei de încălzire în aer, de la
33 temperatura distinctă de sinteză până la temperatura camerei. Temperaturile distincte alese
pentru sinteza izotermică a perovskitului LaCoO_3 din stare solidă în aer au fost 750°C, 800°C,
35 900°C și, respectiv, 1000°C.

După completarea procesului de sinteză din stare solidă în aer, pulberile rezultate
37 sunt colectate separat în patru recipiente diferite. Identificarea gradului de cristalinitate și a
fazelor cristaline din componenta pulberilor obținute s-a realizat cu ajutorul difractometriei
39 cu raze x, în intervalul 20 cuprins între 25° și 40°, cu o rezoluție în 20 și o rată de scanare de
0,01° și, respectiv, de 1/min. Spectrele obținute din analiza de difracție cu raze x a pulberilor
41 rezultate din procesul de sinteză din stare solidă în aer la cele patru temperaturi distincte de
tratament izotermic (i.e. 750°C, 800°C, 900°C și 1000°C) sunt prezentate în fig. 1. Peak-urile
43 principale corespunzătoare fazelor cristaline a materialelor precursore, în speță La_2O_3 și
 Co_3O_4 , împreună cu peak-ul principal al produsului de reacție, în speță perovskitul LaCoO_3 ,
45 sunt indicate corespunzător. Din analiza cantitativă a spectrelor de raze x, prezentate în
fig. 1, s-a determinat evoluția cantitativă a produsului de reacție, în speță perovskitul LaCoO_3 ,
47 în funcție de temperatura distinctă de tratament izotermic. Rezultatele obținute sunt ilustrate
în fig. 2.

RO 132433 B1

Din rezultatele prezentate în fig. 2, se poate infera că formarea produsului de reacție, în speță materialul perovskit LaCoO_3 , este incipientă la temperatura de 750°C și incompletă până la temperatura de 900°C , în urma procesului de sinteză din stare solidă în aer, conform protocolului de tratament termic descris mai sus. De remarcat este totuși creșterea cantității produsului de reacție cu creșterea temperaturii de sinteză, randamentul maxim de conversie a precursorilor în produs de reacție, în speță materialul perovskit LaCoO_3 , obținându-se în urma reacției de sinteză din faza solidă la 1000°C ; i.e. 98,7%, în limita erorilor de calcul (i.e. $\pm 1,5\%$) rezultate din fitarea spectrelor de raze x din fig. 1.

În fig. 3 este prezentată o micrografie reprezentând conglomerat al materialului perovskit LaCoO_3 obținut în urma sintezei din stare solidă în aer prin tratament izotermic la 1000°C , obținută cu ajutorul microscopiei cu electroni de baleiaj, la o magnificare de 20000 ori. De remarcat este că dimensiunea grăunților de material perovskit este în jurul valorii medii de circa $1,0\ \mu\text{m}$ și preponderent dispersată în domeniul cuprins între $0,8\ \mu\text{m}$ și $1,2$, denotă gradul ridicat de uniformitate a grăunților de material în dimensiune și formă.

Metoda de sinteză conform invenției oferă posibilitatea obținerii unei cantități mici, medii și/sau mari de produs de reacție, respectiv pentru optimizarea de laborator a proprietăților fizico-chimice compatibile cu tehnologia materialelor perovskite funcționale și implementarea acestora în stații pilot de testare și evaluare și/sau la scară industrială.

Metoda de sinteză termică din stare solidă a materialelor perovskite de tip LaCoO_3 este o metodă uscată de procesare termică într-un singur pas, neimplicând utilizarea de agenți reducători și/sau aditivi volatili (solvenți, diluanți și/sau dispersanți), atât de-a lungul procesului de sinteză, cât și ulterior acestuia.

Metoda de sinteză termică din stare solidă în aer conform invenției nu este exclusiv restricționată la materialul perovskit LaCoO_3 și poate fi extinsă la o clasă mai generală de compuși perovskiți de tipul LaMO_3 (e.g. $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ și Mn), cu proprietăți fizico-chimice similare, în care cationul M este un metal tranzițional al cărui configurație electronică de valență este de tip 3d-, 4d- sau 5d-, cu diferența că temperatura de sinteză din stare solidă în aer a materialului perovskit LaMO_3 variază în funcție de temperatura de topire a oxidului cationului M . Spre exemplu, temperaturile de topire ale oxizilor NiO , Fe_2O_3 și MnO_2 sunt 1955°C , 1540°C și, respectiv, 535°C .

RO 132433 B1

Revendicări

1

3

5

7

9

1. Metodă termică directă de sinteză a materialelor perovskite de tip LaCoO_3 , **caracterizată prin aceea că** aceasta constă în siteza termică din stare solidă în aer, pornind de la un amestec molar de pulberi oxidice la lantan și cobalt, prin încălzire controlată în aer cu o rată constantă de 1...3 K/min, la o temperatură de sinteză de 750...1000°C, timp de 8...12 h, rezultând pulbere de LaCoO_3 perovskit, cu un grad ridicat de uniformitate a dimensiunii granulației materialului, a formei și a compoziției, reprezentând cel puțin 98,7% din masa totală a produsului de sinteză.

11

13

15

2. Metoda termică directă de sinteză a materialelor perovskite de tip LaCoO_3 conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** se obțin pulberi perovskite stabile din punct de vedere al gradului de cristalinitate, cu un raport stoechiometric dintre elementele constituate $\text{La:Co:O} = 1:1:3$, cu o granulație de 2...6 μm , fără a prezenta urme de precursori nereacționați, contaminanți organici sau anorganici sau produși secundari de reacție.

17

3. Metodă termică directă de sinteză a materialelor perovskite de tip LaCoO_3 conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** se pot sintetiza și compuși de tipul LaMO_3 cu proprietăți fizico-chimice similare, în care cationul M este un metal tranzițional $M = \text{Ni, Fe, Mn}$ cu o configurație electronică de valență este de tip 3d-, 4d- sau 5d.

(51) Int.Cl.

C01F 17/00 (2006.01);

C01G 51/00 (2006.01)

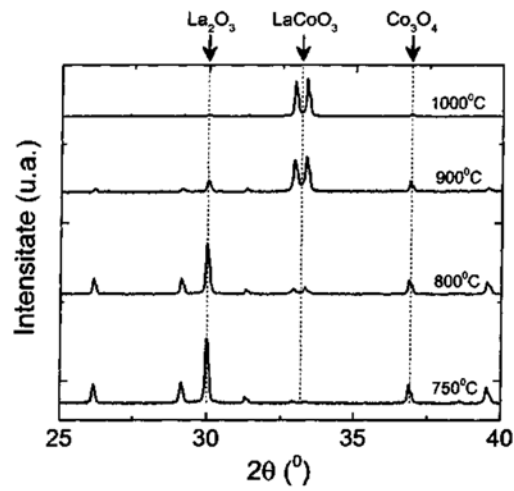


Fig. 1

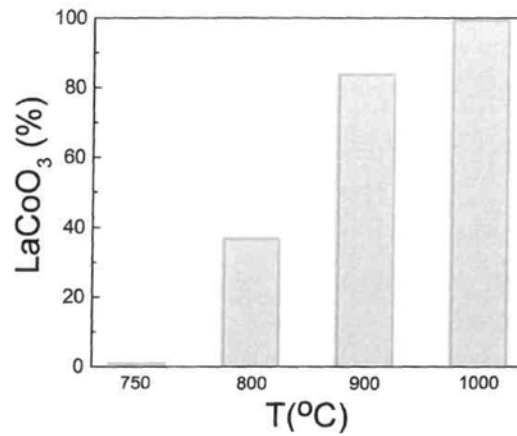


Fig. 2

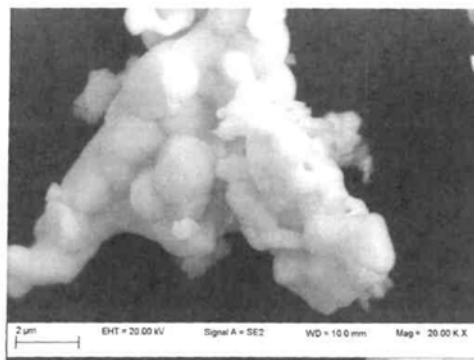


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 179/2020