



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00470

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

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

(71) Solicitant:  
• 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. V.OLĂNESCU  
NR. 14, BL.C10, SC.B, ET.1, AP.13,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) **METODĂ TERMICĂ DIRECTĂ ȘI EFICIENȚA DE SINTEZĂ  
A MATERIALELOR PEROVSKITE DE TIP  $\text{LaCoO}_3$  ÎN AER,  
DIN PRECURSORI OXIDICI AI LANTANULUI ȘI COBALTULUI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de sinteză a materialelor perovskite de tip  $\text{LaCoO}_3$ . Metoda conform invenției constă în sinteza termică din stare solidă în aer, pornind de la un amestec molar predefinit de pulberi de lantan și cobalt oxid cu o granulație de 2...6  $\mu\text{m}$ , prin încălzire controlată în aer cu o rată constantă de 1...3 K/min, la temperatura de sinteză de 750...1000°C, timp de

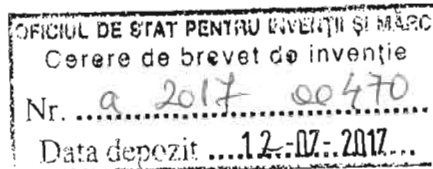
8...12 h, rezultând pulbere de  $\text{LaCoO}_3$  perovskit, cu un grad ridicat de uniformitate a grăunților de material în dimensiune, formă și în compoziție, reprezentând cel puțin 98,7% din masa totală a produsului de sinteză.

Revendicări: 3  
Figuri: 3



# Metoda termica directa si eficienta de sinteza a materialelor perovskite de tip $LaCoO_3$ in aer din precursori oxidici ai lantanului si cobaltului

## Descriere



Metodele conventionale de sinteza a materialelor perovskite sunt, in general, laborioase si scumpe deoarece necesita pasi intermediare de calcinare a pulberilor precursore si tratamente termice indelungate ale acestora la temperaturi elevate sau macinare intermitenta pentru omogenizarea amestecurilor cu ajutorul solventilor chimici si lubrifianti organici si/sau inorganici.

Spre exemplu, pulberi de  $LaCoO_3$  pot fi obtinute prin metoda de procesare intermitenta a amestecurilor de oxizi sau carbonati de lantan si cobalt, la temperaturi inalte, de cca.  $1200^{\circ}C$  [1-3]. Dezavantajul metodei raportate in referinta [1-3] este implicarea mai multor pasi intermediari de procesare, in speta calcinarea la diferite temperaturi pentru inlaturarea solventilor si contaminantilor organici/anorganici si mixarea mecanica pentru omogenizarea amestecului de precursori. Pulberile rezultate in urma metodei de procesare intermitenta sunt neomogene din punct de vedere structural si morfologic, denota non-stoechiometria compositionala a grauntilor de material si gradul ridicat de dispersie al dimensiunii acestora [4-5]. Alternativ, pulberi perovskite de  $LaCoO_3$  cu stoechiometrie compositionala si distributie uniforma a dimensiunii de graunte de material pot fi obtinute prin metode chimico-fizice de tipul sol-gel [6], co-precipitare [7,8], auto-combustie [9] si hidro-termala [10] in solutii ionice apoase. Cu toate acestea, metodele sus-mentionate sunt laborioase si costisitoare, implicand aditia de alcooli, diluanti si dispersanti chimici impreuna cu radicali acizi sau bazici pentru corectia de pH si omogenizarea compositionala a solutiilor ionice cu o tendinta ridicata de segregare si precipitare, rezultand in pulberi non-stoechiometrice datorita reactionarii incomplete. Additional, pentru reducerea precursorilor ne-reactionati si obtinerea stoechiometriei dorite, metodele sus-mentionate necesita un un pas additional de calcinare prin tratament termic la temperaturi ridicate, de pana la  $1000^{\circ}C$  [11].

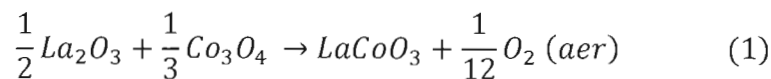
SB  
MID



In aceasta inventie, se propune o metoda directa si eficienta de obtinere a materialelor perovskite de tip  $\text{LaCoO}_3$ , care se bazeaza pe procesul fizico-chimic de sinteza termica din stare solida in aer, pornind de la un amestec molar predefinit de pulberi oxidice (precursori), in speta oxizi ai lantanului cu metale tranzitionale, fara a necesita: (i) pasi intermediari de calcinare a precursorilor si de omogenizare a amestecului de pulberi, (ii) aditivi chimici cu rol de dispersant sau lubrifiant in procesul de sinteza si (iii) atmosfera controlata sau in fluenta de oxigen.

Metoda de sinteza propusa in aceasta inventie garanteaza obtinerea de pulberi perovskite stabile din punct de vedere termodinamic si omogene compozitional, atat din punct de vedere al gradului de cristalinitate, al dimensiunii medii a grauntilor de material, cat si al raportului stoechiometric dintre elementele constituinte, in speta  $\text{La} : \text{Co} : \text{O} = 1 : 1 : 3$ , fara a prezenta urme de precursori ne-reactionati, contaminanti organici sau inorganici sau produși de reactie secundari, cu faze cristaline si stoechiometrii diferite de cea sus-mentionata.

Pentru obtinerea materialului perovskit  $\text{LaCoO}_3$  se porneste de la precursori oxidici ai lantanului si cobaltului amestecati in proportii molare corespunzatoare, in speta de la pulberi de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (325.82 g/mol) si  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (240.80 g/mol) cu puritate de cel putin 99.5% si granulatie de cel putin  $2\mu\text{m}$  dar nu mai mare de  $6\mu\text{m}$ , conform reactiei chimice stoechiometrice:



care are loc la temperaturi mai mari de  $750^\circ\text{C}$ , in aer. In ecuatie (1), procesul fizic care sta la baza formarii produsului de reactie, in speta  $\text{LaCoO}_3$ , este difuzia cationilor de Co in masa oxidului de lantan in conjunctie cu procesul de topire a oxidului de cobalt comensurabil incepand cu temperatura de  $750^\circ\text{C}$ . Pentru comparatie, punctul de topire al oxidului de lantan este cu mult mai mare (i.e.,  $\sim 2130^\circ\text{C}$ ) decat cea a oxidului de cobalt (i.e.,  $\sim 895^\circ\text{C}$ ). Din acest motiv, se poate infera ca reactia de sinteza a perovskitului  $\text{LaCoO}_3$  este un proces de difuzie limitat de interfata fizica a lantanului oxid in stare solida in faza topita a oxidului de cobalt. In acest context, optimizarea temperaturii de sinteza este esentiala, dat fiind ca sinteza in stare solida este un



proces de activare termica limitat de punctul de topire al precursorilor incepand cu care procese secundare de oxidare, descompunere si evaporare a cationilor constituinti au loc.

Pentru exemplificarea metodei de sinteza in stare solida a perovskitului  $\text{LaCoO}_3$ , s-a pornit de la precursorii sus-mentionati si masele molare specifice acestora care s-au luat in calcul pentru obtinerea a 3.5g  $\text{LaCoO}_3$ , conform reactiei chimice stoechiometrice descrise in ecuatia (1). In speta, pentru obtinerea a 3.5g sau 0.014224 moli  $\text{LaCoO}_3$  (245.83g/mol) s-a pregatit o serie de patru mixturi individuale de pulberi preparate in aceleasi conditii, continand 2.319g sau 0.00719 moli  $\text{La}_2\text{O}_3$  (325.82 g/mol) si 1.143g sau 0.00475 moli  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (240.80 g/mol). Amestecurile de pulberi au fost omogenizate manual si separat in mojar cu pistil de agat, intr-un mediu lubricant si dispersant, prin adaugarea graduala de alcool izopropilic volatil, pana la constatarea vizuala a uniformizarii in masa a distributiei precursorilor denota prin aspectul gri-inchis al amestecului de lantan oxid alb si negru cobalt oxid. Dupa completarea procesului de omogenizare a precursorilor, amestecul rezultat este colectat si transferat in creuzete din materiale ceramice refractare prevazute cu capac, cu scopul de a evita eventuala contaminarea reziduala cu compusi si elemente straine si de a confina mediul de reactie pentru a prezerva stoechiometria elementala a produsului de reactie prin impiedicarea volatilizarii sporadice din topitura de cobalt oxid, la temperaturi mai mari de  $895^\circ\text{C}$ .

Fiecare din cele patru creuzete cu capac, continand amestecuri identice de pulberi, este supus unui tratament termic distinct de sinteza, care consta in: (i) incalzirea in aer cu o rata constanta de incalzire de cel putin 1K/min, insa nu mai mare de 3K/min, de la temperatura camerei pana la temperatura distincta de sinteza; (ii) urmata de un tratament izotermic in aer la temperatura distincta de sinteza, cu o durata de cel putin 8 ore, insa nu mai mare de 12 ore; (iii) urmat de racire in aer cu o rata identica ca valoare ratei de incalzire in aer, de la temperatura distincta de sinteza pana la temperatura camerei. Temperaturile distincte alese pentru sinteza izotermica a perovskitului  $\text{LaCoO}_3$  din stare solida in aer au fost  $750^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  si respectiv  $1000^\circ\text{C}$ .

Dupa completarea procesului de sinteza din stare solida in aer, pulberile rezultate sunt colectate separat in patru recipiente diferite. Identificarea gradului de cristalinitate si a fazelor



cristaline din componenta pulberilor obtinute s-a realizat cu ajutorul difractometriei cu raze x, in intervalul  $2\theta$  cuprins intre  $25^\circ$  si  $40^\circ$ , cu o rezolutie in  $2\theta$  si o rata de scanare de  $0.01^\circ$  si respectiv, de  $1^\circ/\text{min}$ . Spectrele obtinute din analiza de difractie cu raze x a pulberilor rezultate din procesul de sinteza din stare solida in aer la cele patru temperaturile distincte de tratament izotermic (i.e.,  $750^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  si  $1000^\circ\text{C}$ ) sunt prezentate in Fig. 1. Peakurile principale corespunzatoare fazelor cristaline a materialelor precursorare, in speta  $\text{La}_2\text{O}_3$  si  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , impreuna cu peakul principal al produsului de reactie, in speta perovskitul  $\text{LaCoO}_3$ , sunt indicate corespunzator. Din analiza spectrelor de raze x prezentate in Fig. 1, s-a determinat evolutia cantitativa a produsului de reactie, in speta perovskitul  $\text{LaCoO}_3$ , in functie de temperatura distincta de tratament izotermic. Rezultatele obtinute sunt ilustrate in Fig. 2.

Din rezultatele prezentate in Fig. 2, se poate infera ca formarea produsului de reactie, in speta materialul perovskit  $\text{LaCoO}_3$ , este incipienta la temperatura de  $750^\circ\text{C}$  si incompleta pana la temperatura de  $900^\circ\text{C}$ , in urma procesului de sinteza din stare solida in aer, conform protocolului de tratament termic descris mai sus. De remarcat este totusi cresterea cantitatii produsului de reactie cu cresterea temperaturii de sinteza, randamentul maxim de conversie a precursorilor (i.e.  $\text{La}_2\text{O}_3$  si  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) in produs de reactie, in speta materialul perovskit  $\text{LaCoO}_3$ , obtinundu-se in urma reactiei de sinteza din faza solida la  $1000^\circ\text{C}$ ; i.e., 98.7 %, in limita erorilor de calcul (i.e., +/- 1.5 %) rezultate din fitarea spectrelor de raze x din Fig. 1.

In Fig. 3, este prezentata o micrografie reprezentand conglomerat al materialului perovskit  $\text{LaCoO}_3$  obtinut in urma sintezei din stare solida in aer prin tratament izotermic la  $1000^\circ\text{C}$ , obtinuta cu ajutorul microscopiei cu electroni de baleaj, la o magnificare de 20 000 ori. De remarcat este ca dimensiunea graunților de material perovskit este in jurul valorii medii de cca.  $1.0 \mu\text{m}$  si preponderent dispersata in domeniul cuprins intre  $0.8 \mu\text{m}$  si  $1.2 \mu\text{m}$ , denota gradul ridicat de uniformitate a graunților de material in dimensiune si forma.

In baza rezultatelor prezentate in aceasta inventie, mentionam ca metoda de sinteza descrisa este scalabila, in sensul oferirii posibilitatii de obtinere a unei cantitati mici, medii si/sau mari de produs de reactie, respectiv pentru optimizarea de laborator a proprietatilor fizico-chimice



compatibile cu tehnologia materialelor perovskite functionale si implementarea acestora in statii pilot de testare si evaluare si/sau la scara industriala.

De asemenea, in baza protocolului pentru obtinerea produsului de reactie, este evident ca metoda de sinteza termica din stare solida a materialelor perovskite de tip  $\text{LaCoO}_3$  este economica si ecologica, aceasta fiind in speta o metoda uscata de procesare termica intr-un singur pas, neimplicand utilizarea de agenti reducatori si/sau aditivi volatili (solventi, diluanti si/sau dispersanti), atat de-a lungul procesului de sinteza cat si ulterior acestuia.

Aditional, mentionam ca metoda de sinteza termica din stare solida in aer descrisa in aceasta inventie nu este exclusiv restrictionata la materialul perovskit  $\text{LaCoO}_3$  si ca ea poate fi extinsa la o clasa mai generala de compusi perovskiti de tipul  $\text{LaMO}_3$  (e.g.,  $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$  si  $\text{Mn}$ ), cu proprietati fizico-chimice similare, in care cationul  $M$  este un metal tranzitional al carui configuratie electronica de valenta este de tip 3d-, 4d- sau 5d-, cu diferenta ca temperatura de sinteza din stare solida in aer a materialului perovskit  $\text{LaMO}_3$  variaza in functie de temperatura de topire a oxidului cationului  $M$ . Spre exemplu, temperaturile de topire ale oxizilor  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  si  $\text{MnO}_2$  sunt  $1955^\circ\text{C}$ ,  $1540^\circ\text{C}$  si respectiv  $535^\circ\text{C}$ .

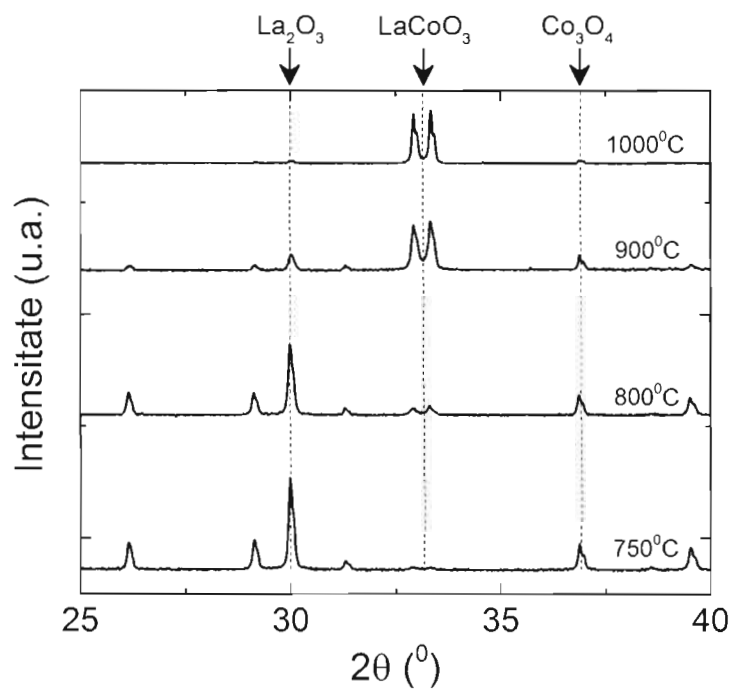
MD



## REVENDICARI

1. Se revendica o metoda termica directa si eficienta de obtinere a materialelor perovskite de tip  $\text{LaCoO}_3$ , care se bazeaza pe procesul fizico-chimic de sinteza termica din stare solida in aer, pornind de la un amestec molar predefinit de pulberi oxidice (precursori), in speta oxizi ai lantanului cu metale tranzitionale, fara a necesita: (i) pasi intermediari de calcinare a precursorilor si de omogenizare a amestecului de pulberi, (ii) aditivi chimici cu rol de dispersant sau lubrifiant in procesul de sinteza si (iii) atmosfera controlata de (sau in fluenta de) oxigen.
2. Metoda de sinteza propusa garanteaza obtinerea de pulberi perovskite stabile din punct de vedere termodinamic si omogene compozitional, atat din punct de vedere al gradului de cristalinitate, al dimensiunii medii a grauntilor de material, cat si al raportului stoichiometric dintre elementele constituinte, in speta  $\text{La} : \text{Co} : \text{O} = 1 : 1 : 3$ , fara a prezenta urme de precursori ne-reactionati, contaminanti organici sau inorganici sau produși de reactie secundari, cu faze cristaline si stoichiometrii diferite de cea sus-mentionata.
3. Metoda de sinteza termica din stare solida in aer descrisa in aceasta inventie nu este exclusiv restrictionata la materialul perovskit  $\text{LaCoO}_3$ . Ea poate fi extinsa la o clasa mai generala de compusi perovskiti de tipul  $\text{LaMO}_3$  cu proprietati fizico-chimice similare, in care cationul M este un metal tranzitional al carui configuratie electronica de valenta este de tip 3d-, 4d- sau 5d- (e.g.,  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ).

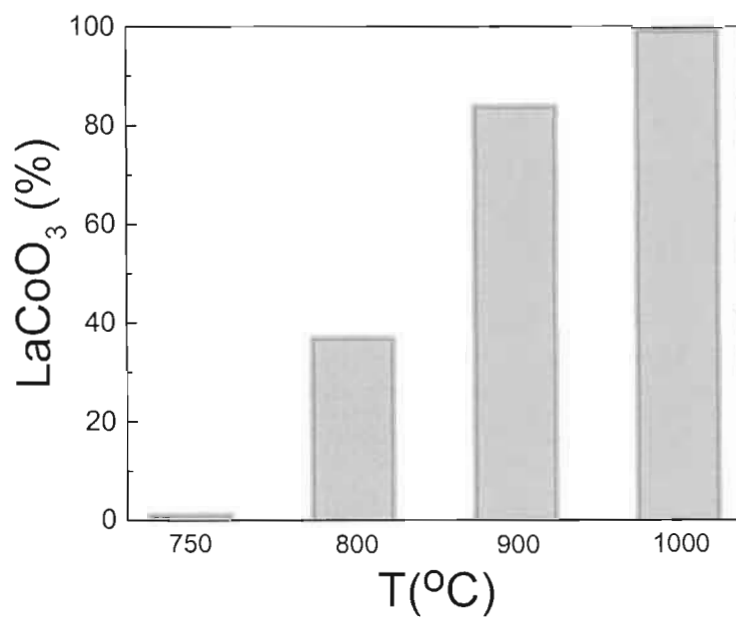




**Figura 1:** Rezultatele obtinute din analiza de difracție cu raze x a pulberilor rezultate din procesul de sinteza din stare solida in aer la cele patru temperaturile distincte de tratament izotermic (i.e., 750°C, 800°C, 900°C și 1000°C). Peakurile principale ale fazelor cristaline corespunzătoare precursorilor (i.e.,  $\text{La}_2\text{O}_3$  și  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) și produsului de reacție (i.e., perovskitul  $\text{LaCoO}_3$ ) sunt indicate.

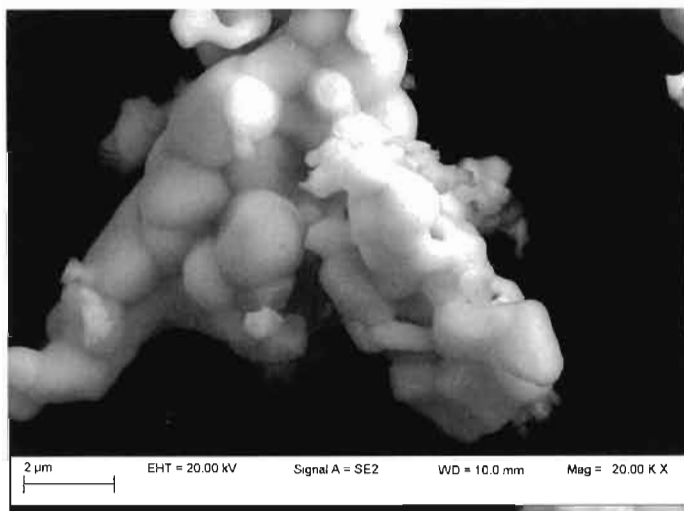






**Figura 2:** Evoluția fazei cristaline a materialului perovskit  $\text{LaCoO}_3$  (i.e., în procente de greutate) obținută din analiza cantitativă a spectrelor de difracție cu raze x prezentate în Fig. 1, în funcție de temperatura distinctă de tratament izotermic.





**Figura 3:** Micrografie, reprezentand un conglomerat al materialului perovskit  $\text{LaCoO}_3$  obtinut in urma sintezei din stare solida in aer prin tratament izotermic la  $1000^\circ\text{C}$ , obtinuta cu ajutorul microscopiei cu electroni de baleaj, la o magnificare de 20 000 ori.

