



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00048

(22) Data de depozit: 30/01/2019

(41) Data publicării cererii:
28/06/2019 BOPI nr. 6/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE,
STR.UZINEI NR.4, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO

(72) Inventatori:
• DRĂGAN MIRELA ANCA, STR.TEIULUI,
NR.360, SAT FEDELEȘOIU,
COMUNA DAEȘTI, VL, RO;
• ENACHE STĂNICA, STR.FORJEI, NR.4,
BL.26, AP.2, BRAȘOV, BV, RO;
• VARLAM MIHAI, STR. V.OLĂNESCU
NR. 14, BL.C10, SC.B, ET.1, AP.13,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) METODA EFICIENTĂ ȘI CURATĂ DE SINTEZĂ
A PULBERILOR PEROVSKITE CRISTALINE DE TIP LaCoO_3
ÎN AER DIN PRECURSORI OXIDICI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă eficientă și curată de obținere a nanopulberilor perovskite de tip LaCoO_3 pornind de la precursori oxidici ai lantanului și cobaltului, nanopulberile rezultate prezentând un grad ridicat de cristalinitate. Metoda conform invenției se bazează pe sinteza mecanică prin măcinare într-o moară planetară cu bile cu două incinte de măcinat identice cu capacitatea de 150 ml fiecare, în aer, la temperatura camerei, urmată de un proces de definitivare a stoechiometriei fazei perovskite prin cristalizare asistată de un tratament termic la o temperatură cuprinsă între 600...800°C timp de 6...8 h, metoda putând fi adaptată pentru obținerea unei clase mai largi de materiale perovskite de tip LaMO_3 , în care cationul M este un metal tranzițional cum sunt Ni, Fe sau Mn, cu diferența că timpul de măcinare și temperatura de postprocesare depind de punctul de topire al compusului oxidic precursor, corespunzător cationului M.

Revendicări: 3
Figuri: 3

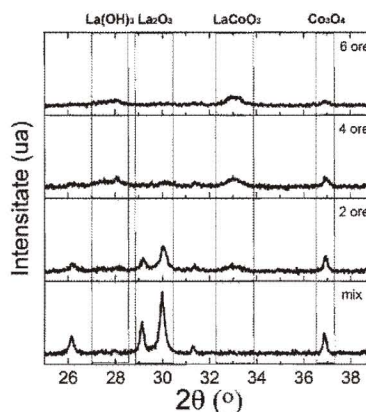
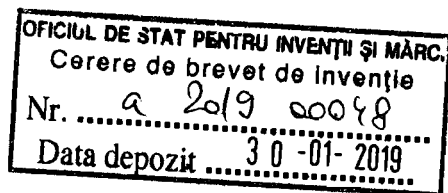


Fig. 1





Metoda eficienta si curata de sinteza a pulberilor perovskite cristaline de tip LaCoO₃ in aer din precursori oxidici

Mirela Anca Dragan, Stanica Enache, Mihai Varlam

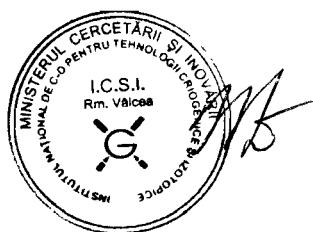
Descriere

Metodele conventionale de sinteza a materialelor perovskite de tip LaCoO₃ din precursori oxidici (i.e., pulberi de La₂O₃ si Co₃O₄) sunt, in general, indirecte si necesita pasi intermediari de procesare. Spre exemplu, comparativ cu Co₃O₄ a carui compozitie este stabila pana la temperatura de topire (i.e., 895°C), pulberile de La₂O₃ se transforma partial si necontrolat in La(OH)₃, in urma expunerii in atmosfera umeda (i.e., in aer) la temperatura camerei [1]. Stoechiometria oxidului de lantan se poate restabili prin calcinarea precursorului de reactie la o temperatura de cel putin 650°C in sa nu mai mare de 800°C, timp de 6 - 8 ore, dupa caz [2].

Calcinarea pulberilor precursore de lantan oxid este un pas important in sinteza directa a materialelor perovskite de tip LaCoO₃ cu stoechiometrie predefinita (i.e., La:Co:O=1:1:3), fara a implica corectii de stoechiometrie. Alternativ, stoechiometria produsului de reactie poate fi compensata de-a lungul rutei de sinteza, prin adaugare de precursori de reactie reprezentand echivalentul molar de masa de La₂O₃ transformat in La(OH)₃, determinat din masuratori termogravimetrice (TGA). Desi ambele rute de preparare sunt utilizate, calcinarea precursorului lantan oxid este de preferat datorita reactivitatii scazute a compusului La(OH)₃ fata de La₂O₃, in special in cazul sintezei prin macinare mecanica, spre exemplu.

Comparativ cu metodele conventionale de sinteza din stare solida, pulberi perovskite de LaCoO₃ se mai pot obtine prin procesari chimico-fizice de tipul sol-gel [3], co-precipitare [4], auto-combustie [5] si hidro-termala [6], pornind de la sarurile elementale de lantan si cobalt dizolvate in solutii apoase impreuna cu un agent catalizator sau combustibil. Deopotriva, aceste metode sunt indirecte, au un grad ridicat de complexitate si costuri suplimentare de procesare. Este cunoscut ca fiecare dintre aceste metode are avantaje si dezavantaje. Printre dezavantajele

Mirela Anca Dragan
Stanica Enache

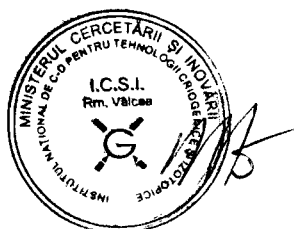
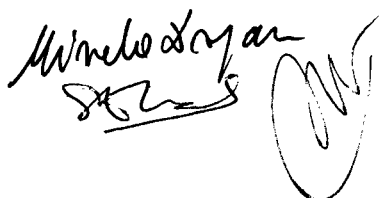


care conduc la dezvoltarea de noi metode de preparare se enumera folosirea solventilor, diluantilor si a dispersantilor chimici, in consecinta compusi chimici secundari ce trebuiesc colectati si indepartati in decursul reactiei. Alt dezavantaj este tratarea termica a produsului intermediar de reactie pentru definitivarea procesului de sinteza, timp destul de indelungat, ceea ce duce la consum de energie crescut.

In aceasta inventie, se propune o metoda eficienta si curata de sinteza a pulberilor perovskite cristaline de tip LaCoO_3 din precursori oxidici ai lantanului si cobaltului. Metoda de sinteza implica macinarea mecanica cu bile in aer, fara aportul solventilor si al lubricantilor (i.e., macinare uscata). Metoda macinarii mecanice cu bile este o solutie eficienta cu randament crescut pentru sinteza deoarece (i) procesul de sinteza are loc intr-un singur recipient (ii) la temperatura camerei in aer si (iii) cu pierderi minime de material, prezervand stoechiometria initiala si gradul de puritate al precursorilor de reactie. Additional, metoda de macinare mecanica prezinta avantajul reducerii dimensiunii medii a graunților de material inca din timpul procesului de sinteza, rezultand o pulbere cu suprafata specifica mare cu activitate chimica ridicata.

Produsul final de reactie este definitivat in urma unui tratament termic in aer, la temperatura si un timp de tratare termica mai mici (i.e., de pana la 750°C , timp de 8 ore) decat cele utilizate in sinteza termica din stare solida (e.g., de cel puțin 1000°C , timp de 10 ore) [7]. Procesul de racire pina la temperatura camerei este controlat, cu rata mica de racire, pentru a reduce tensiunile interne in material si obtinerea unui produs de reactie cu o cristalinitate exceptionala.

In aceasta inventie se stipuleaza ca metoda de sinteza prin macinarea mecanica cu bile a materialelor perovskite de tip LaCoO_3 este eficienta si ecologica. In speta, prin absenta tratamentului termic la temperaturi ridicate (i.e., mai mari decat 1000°C) pentru obtinerea produsului final de reactie, energia implicata de-a lungul procesului de sinteza este redusa in comparatie cu, spre exemplu, sinteza termica din stare solida. Mai mult, metoda de sinteza propusa este uscata, nu este toxica sau poluanta, avand loc in absenta solventilor si dispersantilor chimici pe intreaga durata a procesului. Implicit, absenta consumului de materiale altele decat precursorii precum si absenta produsilor secundari de reactie duce la economii ale costurilor de procesare.



In acesta inventie se mai stipuleaza ca produsul de reactie este sub forma de nano-pulberi, ca rezultat implicit al procesului de macinare mecanica, distributia dimensiunii grautilor de material perovskit este uniforma si are o valoare mica, in domeniul zecilor de nano.

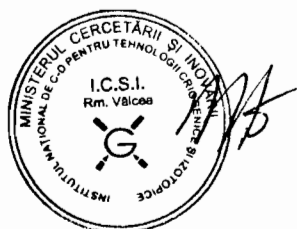
Din punct de vedere aplicativ, s-a raportat ca nano-pulberile perovskite de LaCoO_3 prezinta activitate catalitica ridicata pentru reactiile de evolutie si de reducere a oxigenului in medii alcaline [8], in oxidarea monoxidului de carbon, a metanului, a propanului si a toluenului [9] sau pot fi folosite ca senzori de gaz [10]. In toate aceste aplicatii, stoechiometria si calitatea cristalina a pulberilor perovskite joaca un un rol important, denota importanta puritatii precursorilor si a metodei de sinteza folosita.

Comparativ cu celelalte metode de obtinere a nano-pulberilor perovskite, sinteza prin macinare mecanica in aer prezinta urmatoarele avantaje, dupa cum urmeaza:

- i. este o metoda directa si rapida de procesare, cu un grad ridicat de reproductibilitate si scalabilitate, permitand procesarea de pulberi de material in cantitati mici (i.e., grame) si medii (i.e., pana la zeci de grame pe zi);
- ii. este o metoda de sinteza uscata la temperatura camerei, nu implica dispersanti si lubrifianti chimici sau pasi intermediari de procesare (e.g., omogenizare si calcinare);
- iii. permite obtinerea de pulberi cu dimensiuni de graunte de pana la 35nm, cu o puritate similara cu cea a precursorilor folositi;
- iv. stoechiometria si dimensiunea medie a grautilor de material se pastreaza in urma macinarii indelungate, permitand controlul si optimizarea timpului de procesare.

In general, parametrii implicati in procesul de macinare mecanica sunt: tipul de moara (e.g., gravitacionala sau planetara), tipul de container si bilele de macinat (e.g., agat, zirconia sau otel), intensitatea sau echivalentul de energie de macinare, raportul dintre masa precursorilor de reactie si al bilelor de macinat, tipul de precursori (e.g., oxizi, compusi hidroxid sau carbonati), tipul de atmosfera (e.g., vid, aer sau gaz inert), presiunea partiala a mediului de reactie (e.g., oxigen), mediul lubricant de macinare (e.g., alcooli, compusi organici sau macinare uscata). Aditonal, se face referire la perioada si timpul de macinare. In procesele de sinteza prin macinare mecanica la

Handwritten signature



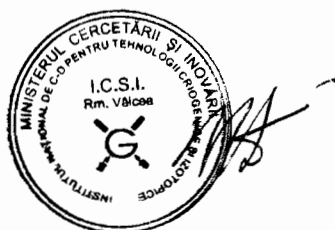
energii inalte care implica reactii cu un puternic caracter exo-energetic, perioadele de macinare alernea cu perioade de repaos, pentru racirea incintelor de macinat. Timpul de macinat este suma perioadelor de macinat. Timpul de sinteza include si perioadele de repaos. Ca protocol de sinteza mecanica, spre exemplu, macinarea se face in perioade de 5 minute alternate cu 5 minute de repaos, astfel incat doua ore de procesare efectiva corespund unei ore de macinare activa (i.e., sau pas de macinare).

Din punct de vedere tehnologic, optimizarea timpului de procesare se face prin monitorizarea evolutiei fazelor cristaline ale amestecului precursor si a produsului de reactie dupa fiecare pas de macinare, cu ajutorul spectroscopiei de difractie cu raze x. Aceasta se bazeaza pe faptul ca procesul de sinteza prin macinare este efectiv pana la un nivel de la care pulberea procesata nu mai sufera schimbari, atat in compozitie cat si in dimensiunea medie a grauntilor de material.

Pentru definitivarea stoechiometriei si a calitatii cristaline a materialului perovskit, in special in raport cu compozitia de oxigen, pulberile macinate sunt in mod curent tratate termic in aer, la o temperatura cuprinsa intre 600°C si 800 °C, timp de 6-8 ore. De remarcat ca valorile temperaturii si a timpului de post-procesare termica sunt cu mult mai mici decat cele folosite la sinteza termica din stare solida (i.e., intre 1000°C si 1250°C, timp de 8-12 ore) [11].

Pentru exemplificarea metodei de sinteza a pulberilor perovskite de tip LaCoO_3 din precursori oxidici, s-a folosit o moara planetara cu bile echipata cu doua module de macinat contrabalansate prin dispunere diametrala fata de axul de revolutie, care permit montarea a doua incinte de macinat identice. Incintele, cu o capacitate de 150ml fiecare, sunt de otel dublat in interior cu zirconia si capace pentru inchidere ermetica prin intermediul unei garnituri polimerice. Alegerea tipului de incinta si bile de macinat s-a facut tinand cont de stabilitatea crescuta a compusului zirconia (i.e., coeficient de difuzie scazut, duritate si punct de topire ridicat) in comparatie cu alte materiale (e.g., agat sau otel), pentru minimizarea proceselor secundare de contaminare a pulberilor in timpul sintezei la energii inalte. Energia de macinare poate fi aleasa arbitrar, dintr-o plaja de valori ale numarului de rotatii pe minut (rpm), intre 250rpm si 650rpm.

Wahid Anwar
Stoian



Valoarea maxima a energiei de macinare este echivalentul a 33G la 650rpm, 1G fiind acceleratia gravitationala.

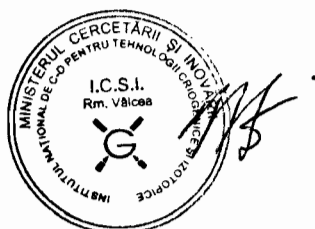

In inventia de fata, fiecare incinta contine 6 bile si amestecul precursor sub forma de pulbere. Raportul dintre cantitatea amestecului precursor si masa bilelor este de 1:10, la o masa a bilelor de 35g. Bilele sunt alese cu doua dimensiuni, in raport masic de 1:2; i.e., doua bile grele (mari) pentru macinat efectiv si patru bile usoare (mici) pentru omogenizarea amestecului de pulberi. Initial, pulberea precursora este omogenizata prin amestecare continua la 250 rpm timp de 20 min. Sinteza mecanica se face intermitent la 650 rpm, alternand perioade de macinare (i.e., 5 min) cu perioade de repaos (e.g., 5 min). Evolutia procesului de sinteza este monitorizata cu ajutorul spectroscopiei de difractie cu raze x. Procesul de sinteza mecanica prin macinare este complet cand spectrul de raze x corespunzator pasului de sinteza nu prezinta schimbari semnificative fata de cel masurat dupa pasul anterior.

Pentru obtinerea materialului perovskit LaCoO_3 (245.83g/mol) se porneste de la un amestec echimolar al pulberilor de La_2O_3 (325.82 g/mol) si Co_3O_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 $6\mu\text{m}$. Reactia chimica stoechiometrica care are loc este descrisa prin ecuatia (1):



Spre exemplificare, cantitatea de produs de reactie a fost aleasa astfel incat raportul masic intre pulbere si bile de macinat a fost de 1:10. Prin urmare, pentru o masa a bilelor de 35g, in fiecare incinta s-au preparat amestecuri identice de pulberi precursora corespunzatoare obtinerii a 3.5g sau 0.02844 moli LaCoO_3 , respectiv 2.319g sau 0.0072 moli La_2O_3 si 1.143g sau 0.0047 moli Co_3O_4 , conform ecuatiei 1.

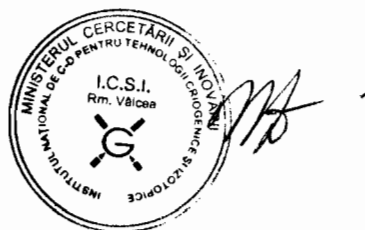
Initial, pentru omogenizarea si reducerea granulatiei amestecului precursor, pulberile de La_2O_3 si Co_3O_4 sunt macinate impreuna cu 250rpm, timp de 20min. Ulterior, sinteza mecanica prin macinare se face in pasi succesivi, fiecare pas corespunzand unei ore de macinare activa cu



650rpm. După fiecare pas de sinteză, pulberile rezultate sunt analizate cu ajutorul spectroscopiei de difracție cu raze x, în intervalul de unghiuri 2θ cuprins între 5° și 90° , cu o rezoluție în 2θ și o rată de scanare de 0.01° și respectiv, de $1^\circ/\text{min}$. Pentru claritate, spectrele de difracție cu raze x obținute după 2, 4 și 6 ore de macinare activă sunt prezentate în Fig. 1 în domeniul 2θ cuprins între 25° și 39° , împreună cu spectrul de difracție asociat cu procesul inițial de omogenizare a amestecului precursor (i.e., *mix*, în Fig. 1). Peak-urile principale corespunzătoare fazelor cristaline ale precursorilor, în speta La_2O_3 și Co_3O_4 , împreună cu peak-ul principal al produsului de reacție, în speta perovskitul LaCoO_3 , sunt marcate corespunzător. Adicional, peak-ul principal asociat cu formarea compusului secundar de reacție $\text{La}(\text{OH})_3$ este indicat.

În Fig. 1, faza cristalină a materialului perovskit LaCoO_3 nuclează după 2 ore de macinare și crește în intensitate cu creșterea timpului de procesare (i.e., după 4 ore). Aceasta este acompaniată de reducerea intensității peak-urilor corespunzătoare precursorilor de reacție (i.e., La_2O_3 și Co_3O_4), denotă consumarea acestora în procesul de sinteză. Adicional, La_2O_3 se decompune parțial în $\text{La}(\text{OH})_3$ după 2 ore de sinteză, până la punctul în care este complet transformat (i.e., după 4 ore de sinteză), datorită expunerii repetate a reactantului la mediul ambiant pentru analize structurale cu ajutorul spectroscopiei de difracție cu raze x. De remarcat este faptul că transformarea completă a oxidului de lantan în lantan hidroxid este favorizată de reducerea granulatiei oxidului prin macinare în aer, reactivitatea acestuia crescând cu micșorarea dimensiunii graunților de material. În acest context, se poate spune că sinteza mecanică prin macinare în aer a perovskitului LaCoO_3 este mediată de procese secundare de reacție, în speta de transformarea oxidului de lantan în lantan hidroxid. $\text{La}(\text{OH})_3$ are o reactivitate scăzută în procesul de sinteză mecanică prin macinare în aer și limitează formarea completă a produsului de reacție (i.e., LaCoO_3). De fapt, după 4 ore de sinteză mecanică în aer, procesul de macinare induce doar transformări morfologice la nivelul precursorilor de reacție asociate cu micșorarea dimensiunii graunților de material acompaniată de reducerea și largirea reflexiilor Bragg corespunzătoare fazelor cristaline pentru $\text{La}(\text{OH})_3$ și Co_3O_4 . După 6 ore de procesare, pulberea procesată suferă doar schimbări minore, reacția de sinteză prin macinare mecanică în aer fiind incompletă; i.e., datorită rezilienței lantanului hidroxid la formarea materialului perovskit în combinație cu Co_3O_4 .

Handwritten signature and initials

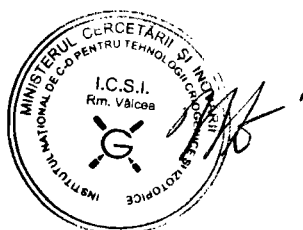


Pentru definitivarea produsului de reactie si completarea procesului de sinteza a materialului perovskit LaCoO_3 , pulberile rezultate in urma macinarii mecanice in aer sunt colectate si dispuse in creuzete de alumina pentru tratare termica in aer. Tratamentul termic s-a facut in doua etape, la 650°C si 750°C timp de 8 ore, cu o rata mica de incalzire si racire (i.e., de cel mult $2\text{K}/\text{min}$), pentru a evita inducerea de deformari structurale ireversibile si prezervarea calitatii cristaline a materialului perovskit. Dupa fiecare etapa de tratament termic, spectrul de raze x este masurat in domeniul de unghiuri 2θ cuprins intre 5° si 90° , cu o rezolutie in 2θ si o rata de scanare de 0.01° si respectiv, de $1^\circ/\text{min}$. Pentru claritate, in Fig. 2 sunt prezentate spectrele de difractie cu raze x obtinute in domeniul 2θ cuprins intre 28° si 52° , impreuna cu spectrul de difractie din Fig. 1 corespunzator pulberii macinate in aer timp de 6 ore. Peak-urile principale corespunzatoare fazelor cristaline din componenta pulberilor sunt indicate. Pentru faza cristalina a perovskitului LaCoO_3 , peak-urile asociate cu reflexiile Bragg cu indici Miller (111) si (024) sunt marcate corespunzator. In literatura de specialitate, valoarea raportului dintre intensitatile corespunzatoare reflexiilor Bragg $I_{(112)} / I_{(220)}$ denota gradul de cristalinitate a materialului perovskit [12].

In Fig. 2, comparativ cu procesul de sinteza prin macinate mecanica, spectrele de raze x obtinute pe pulberile tratate termic prezinta peak-uri cu intensitati mult mai mari, denota calitatea cristalina a materialului perovskit LaCoO_3 rezultat. Additional, comparativ cu 650°C , pulberile tratate termic la 750°C nu prezinta urme de Co_3O_4 , denota reactionarea completa a amestecului precursor. In Fig. 2, prezenta peak-ului corespunzator fazei cristaline de La_2O_3 in urma tratamentului termic este un indicator al transformarii reversibile a hidroxidului de lantan care are loc la temperaturi mai mari de 600°C . Prezenta in excess a acestuia poate fi compensata prin adaugarea de Co_3O_4 , inaintea procesului de sinteza prin macinare mecanica.

Nu in ultimul rand, in spectrul de difractie de raze x din Fig. 2 corespunzator tratamentului termic la 750°C , raportul intensitatilor reflexiilor Bragg $I_{(112)} / I_{(220)}$ pentru faza perovskita LaCoO_3 are valoarea (2.04 ± 0.02), denota calitatea cristalina exceptionala a materialului obtinut. Pentru aplicatii, calitatea cristalina a pulberilor perovskite utilizate are un rol important deoarece proprietatile fizico-chimice ale materialului (e.g., conductivitate electrica si ionica, in special la temperaturi mari si activitatea catalitica sau foto-catalitica) sunt direct influentate de concentratia

Handwritten signature and scribble



de defecte, in parte datorate deficitului de oxigen si gradului de distorsionare a rețelei cristaline (i.e., de tip Jan-Teller) coroborate cu dispunerea exacta a cationilor in retea [13]. Spre exemplu, in comparatie cu alte raportari din literatura de specialitate, pulberile perovskite obtinute in aceasta inventie au o calitate superioara; i.e., pentru perovskiti de tip LaCoO_3 obtinuti prin activare mecanica pornind de la saruri precursorare dizolvate in medii apoase, raportul $I_{(112)}/I_{(220)}$ are o valoare de 1.826 [14] si o valoare de 1.667 pentru LaCoO_3 obtinut prin sol-gel pornind de nitrati elementali si acid citric [12].

In Fig. 3, este prezentata o micrografie reprezentand morfologia materialului perovskit LaCoO_3 rezultat in urma procesului de tratare termica in aer la 750°C timp de 8 ore, obtinuta cu ajutorul microscopiei cu electroni de baleaj la o magnificare de 100 000 ori. De remarcat ca pulberile perovskite se prezinta sub forma unui conglomerat pre-sinterizat, poros si cu un grad ridicat de uniformitate al graunților de material atat in dimensiune si cat si ca forma, valoarea dimensiunii medii de graunte fiind de aproximativ 150nm.

In baza rezultatelor prezentate in aceasta inventie, se poate stipula ca sinteza mecanica prin macinare uscata in aer este o ruta alternativa curata si economica de productie a materialelor perovskite de tip LaCoO_3 . Pentru imbunatatirea calitatii cristaline si stabilirea stoechiometriei produsului final, post-procesarea prin trare termica la temperaturi de pana la 750°C timp de 8 ore este eficienta, denota calitatea cristalina exceptionala a produsului de reactie obtinut comparativ cu alte rute de preparare si sinteza.

Additional, mentionam ca metoda de sinteza descrisa in aceasta inventie nu este exclusiv restrictionata la materialul perovskit LaCoO_3 . Aceasta poate fi extinsa la o clasa mai generala de compusi perovskiti de tipul LaMO_3 (e.g., $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ si 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 specificatia timpul de sinteza mecanica prin macinare si implicit temperatura de post-procesare termica in aer variaza in functie de temperatura de topire a oxidului cationului M . Spre exemplu, temperaturile de topire ale oxizilor NiO , Fe_2O_3 si MnO_2 sunt 1955°C , 1540°C si respectiv 535°C .

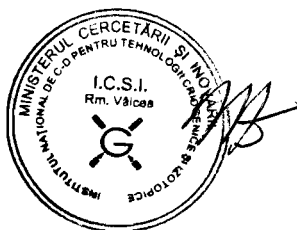
Handwritten signatures:
Stavros
[Signature]



Bibliografie

- [1] Qifeng Shu, Jianhua Liu, Jiayun Zhang, Mei Zhang; Investigation on the thermal decomposition of aged La_2O_3 ; Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material, Volume 13, Issue 5, 2006, Pages 456-460
- [2] Ekkehard Fuglein, Dirk Walter; Thermal analysis of lanthanum hydroxide; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Volume 110, Issue 1, 2012, Pages 199–202
- [3] I.A. Abdel-Latif, Adel A. Ismail, Houcine Bouzid, A. Al-Hajry; Synthesis of novel perovskite crystal structure phase of strontium doped rare earth manganites using sol gel method; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 393, 2015, Pages 233-238
- [4] Wankassama Haron, Anurat Wisitsoraat, Sumpun Wongnawa; Nanostructured perovskite oxides – LaMO_3 ($M=\text{Al, Co, Fe}$) prepared by co-precipitation method and their ethanol-sensing characteristics; Ceramics International, Volume 43, Issue 6, 2017, Pages 5032-5040
- [4] Ru Zhang, Li Sun, Zhenduo Wang, Wentao Hao, Ensi Cao, Yongjia Zhang; Dielectric and magnetic properties of CoFe_2O_4 prepared by sol-gel auto-combustion method; Materials Research Bulletin, Volume 98, 2018, Pages 133-138
- [6] Nagaravi Kumar Varma Nadimpalli, Rajdip Bandyopadhyaya, Venkataramana Runkana; Thermodynamic analysis of hydrothermal synthesis of nanoparticles; Fluid Phase Equilibria, Volume 456, 2018, Pages 33-45
- [7] K. Kavitha, T. Vijayaraghavan, N. Gouthami, V. Udhayabanu, Anuradha M. Ashok; Solid-state synthesis and electrical conductivity properties of $\text{Ba}_3\text{SrTa}_2\text{O}_9$ complex perovskite; Materials Characterization; Volume 133; 2017; Pages 17-24
- [8] Rune Christensen, Heine A. Hansen, Colin F. Dickens, Jens K. Nørskov, and Tejs Vegge; Functional Independent Scaling Relation for ORR/OER Catalysts; Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120 (43), Pages 24910–24916
- [9] D. D. Agarwal H. S. Goswami; Toluene oxidation on LaCoO_3 , LaFeO_3 and LaCrO_3 perovskite catalysts. A comparative study; Reaction Kinetics and Catalysis Letters; Volume 53, Issue 2, 1994; Pages 441–449
- [10] Jun-Chao Ding, Hua-Yao Li, Ze-Xing Cai, Xiao-Dong Zhanga and Xin Guo; LaCoO_3 -based sensors with high sensitivity to carbon monoxide; RSC Advances, Issue 81, 2015, Pages 65668-65673
- [11] M.M. Mikhailov, V.A. Vlasov, T.A. Utebekov, A.N. Sokolovskiy, A.A. Lovizkii, A.E. Smolin; Solid-state synthesis of LaSrMnO_3 powders for smart coatings; Materials Research Bulletin; Volume 89, 2017, Pages 154-160,
- [12] Abdur Razzaque Sarker; Synthesis of high quality LaCoO_3 crystals using water based sol-gel method; International Journal of Materials Science and Applications; Volume 4, No. 3, 2015, Pages 159-164
- [13] Md. Motin Seikh, L. Sudheendra, Chandrabhas Narayana, C.N.R. Rao; A Raman study of the temperature-induced low-to-intermediate-spin state transition in LaCoO_3 ; Journal of Molecular Structure; Volume 706, Issues 1-3, 2004, Pages 121-126
- [14] Supachai Sompech, Autcharaporn Srion, Apinon Nuntiya; Synthesis of perovskite-type lanthanum cobalt oxide powders by mechanochemical activation method; Scienceasia; Volume 38, 2012, Pages 102-107

Handwritten signature



REVENDICARI

1. Se revendica o metoda eficienta si curata de obtinere a nano-pulberilor perovskite de tip LaCoO_3 , care se bazeaza pe procesul de sinteza mecanica prin macinare in aer la temperatura camerei, pornind de la un amestec molar predefinit de precursori oxidici ai lantanului si cobaltului, fara a necesita: (i) pasi intermediari de calcinare a precursorilor, (ii) omogenizarea amestecului de pulberi si (iii) consum de materiale altele decat precursorii oxidici sau compusi chimici cu rol lubricant, spre exemplu.
2. Tratarea termica a pulberilor obtinute la 750°C timp de 8 ore garanteaza obtinerea unui material provskit de tip LaCoO_3 cu: (i) stoechiometrie predefinita, in speta $\text{La:Co:O}=1:1:3$, (ii) calitate structurala exceptionala denota gradul ridicat de cristalinitate si (iii) distributie uniforma a dimensiunii medii a grauntilor de material in jurul valorii de 150nm.
3. Metoda de sinteza descrisa in aceasta inventie nu este exclusiv restrictionata la materialul perovskit LaCoO_3 . Aceasta poate fi extinsa la o clasa mai generala de compusi perovskiti de tipul LaMO_3 cu proprietati fizico-chimice similare, in care cationul M (i.e., $M = \text{Ni, Fe, Mn}$) este un metal tranzitional a carui configuratie electronica de valenta este de tip 3d-, 4d- sau 5d-.

Handwritten signature
SE



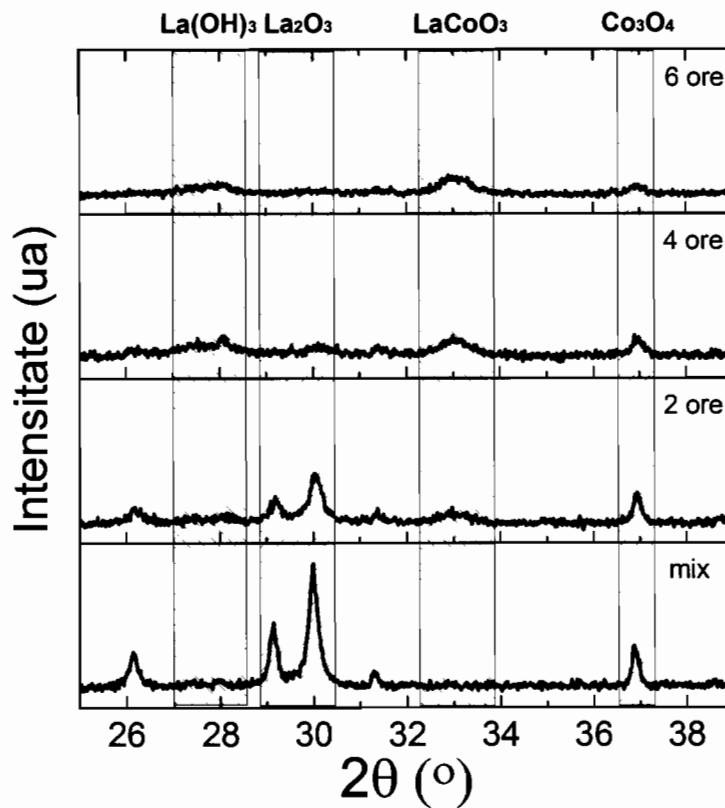


Figura 1: Rezultatele obtinute din analiza de difractie cu raze x a pulberilor rezultate din procesul de sinteza prin macinare mecanica uscata in in aer, dupa 0, 2, 4 si 6 ore de macinare efectiva. Peakurile principale ale fazelor cristaline corespunzatoare precursorilor (i.e., La_2O_3 si Co_3O_4), a fazei intermediare (i.e., La(OH)_3) si produsului de reactie (i.e., perovskitul LaCoO_3) sunt indicate.

Handwritten signature and initials.



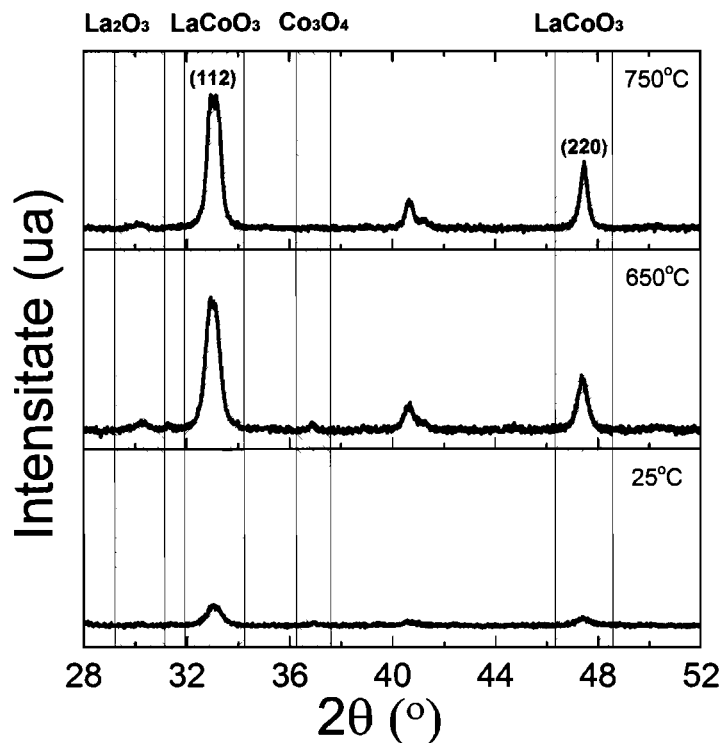
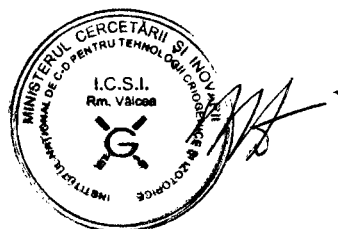


Figura 2: Spectrele de difracție cu raze x a pulberilor rezultate din tratarea termică în aer la 650°C și 750°C timp de 8 ore, pornind de la pulberile obținute din sinteza mecanică uscată în aer (i.e., în Fig. 1, după 6 ore de macinare). Peakurile principale ale fazelor cristaline corespunzătoare precursorilor (i.e., La₂O₃ și Co₃O₄) și a produsului de reacție (i.e., perovskitul LaCoO₃) sunt indicate. Additional, peakurile de difracție asociate cu reflexiile Bragg cu indici Miller (112) și (220) ale compusului perovskit LaCoO₃ sunt marcate corespunzător. Raportul acestor intensități denota gradul de cristalinitate al structurii cristaline.

Waldo A. P. S. C. R. A. D.



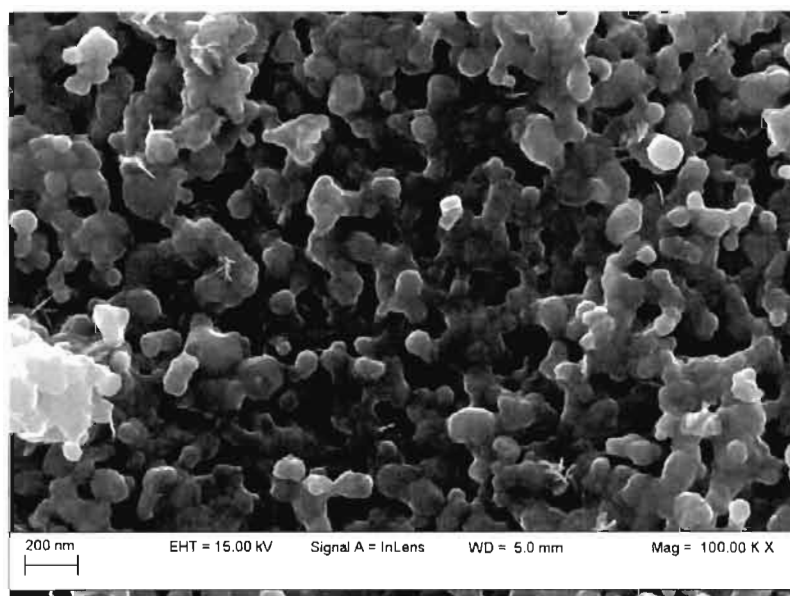


Figura 3: Micrografie, reprezentand conglomerat al materialului perovskit LaCoO_3 rezultat in urma procesului de tratare termica in aer la 750°C timp de 8 ore, obtinuta cu ajutorul microscopiei cu electroni de baleaj, la o magnificare de 100 000 ori.

Winko & p...
S. B. Vas

