



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2019 00048**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2021** BOPI nr. **8/2021**

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE,
STR.UZINEI NR.4, O.P.RÂURENI C.P.7,
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. VASILE OLĂNESCU NR. 14, BL.C10,
SC.B, ET.1, AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 108928855 (A); ABDUR RAZZAQUE
SARKER, "SYNTHESIS OF HIGH QUALITY
LaCo₃ CRYSTALS USING WATER
BASED SOL-GEL METHOD",
INTERNATIONAL JOURNAL OF
MATERIALS SCIENCE AND
APPLICATIONS, No. 3, VOL. 4,
PP. 159-164, 2015; WANKASSAMA
HARON, ANURAT WISITSORAAT,
SUMPUN WONGNAWA,
"NANOSTRUCTURED PEROVSKITE
OXIDES - LaMO₃ (M = Al, Co, Fe)
PREPARED BY CO-PRECIPITATION
METHOD AND THEIR ETHANOL-SENSING
CHARACTERISTICS", CERAMICS
INTERNATIONAL, ISSUE 6, VOL. 43,
PP. 5032-5040, 2017**

(54) **METODĂ DE SINTEZĂ A NANOPULBERILOR PEROVSKITE
CRISTALINE DE TIP LaCo₃ ÎN AER DIN PRECURSORI
OXIDICI**



RO 133415 B1

1 Inventția, se referă la o metodă de sinteză a pulberilor perovskite cristaline de tip
LaCoO₃ din precursori oxidici ai lantanului și cobaltului.

3 Este cunoscută din cererea de brevet **CN 108928855 (A)** o metodă de preparare a
unui material LaCoO₃ de tip perovskit, incluzând etapele de: adăugarea La (NO₃)₃ · 6H₂O,
5 Co (NO₃)₂ · 6H₂O și acid citric solid la apă distilată pentru a prepara soluția și agitarea
amestecului la 54-58°C timp de 10-20 min pentru a amesteca uniform componentele; adău-
7 garea prin picurare amoniac la soluție pentru a regla valoarea pH-ului la 4,4-4,6; tratarea
soluției în baie de apă la 65-75°C pentru a pregăti gelul umed și uscarea gelului umed într-o
9 cutie de uscare la 105-115°C pentru prepararea gelului uscat; măcinarea gelului uscat în
pulbere și calcinarea prafului într-un cuptor timp de 2,5-3,5 h cu temperatura crescută la
11 410-430°C, apoi calcinarea pulberii timp de 4-6 h cu temperatura crescută la 840-860°C, și
răcirea produsului.

13 De asemenea este cunoscută din articolul "**Synthesis of novel perovskite crystal
structure phase of strontium doped rare earth manganites using sol gel method**",
15 **Journal of Magnetism and Magnetic Materials LA. Abdel-Latif, Adel A. Ismail, Houcine
Bouزيد, A. Al-Hajry, Volume 393, 2015, Pages 233-238** sinteza de nanocompozite
17 perovskite policristaline R_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃ (R = La, Nd sau Sm) folosind metoda sol-gel în
prezența acidului citric și polietilen glicolului ca agenți de chelare și, respectiv, de direcție a
19 structurii, gelul sintetizat a fost calcinat la 800°C timp de 5 h.

21 Sunt cunoscuți din articolul "**Nanostructured perovskite oxides - LaMO₃ (M = Al,
Co, Fe) prepared by co-precipitation method and their ethanol-sensing
characteristics**", **Wankassama Haron, Anurat Wisitsoraat, Sumpun Wongnawa;
23 Ceramics International, Volume 43, Issue 6, 2017, Pages 5032-5040** oxizi de perovskit
nanostructurat pe baza de La - LaMO₃ unde (M = Al, Co, Fe) care au fost sintetizați prin co-
25 precipitare utilizând săruri de azotat și carbonat de metal ca materii prime, materialele au fost
evaluate caracteristicile lor de detectare a etanolului la 200-350°C.

27 Metodele convenționale de sinteză a materialelor perovskite de tip LaCoO₃ din
precursori oxidici (i.e., pulberi de La₂O₃ și Co₃O₄) sunt, în general, indirecte și necesită pași
29 intermediari de procesare. Spre exemplu, comparativ cu Co₃O₄ a cărui compoziție este
stabilă până la temperatura de topire (i.e., 895°C), pulberile de La₂O₃ se transformă parțial
31 și necontrolat în La(OH)₃, în urma expunerii în atmosferă umedă (i.e., în aer) la temperatura
camerei [**Qifeng Shu, Jianhua Liu, Jiayun Zhang, Mei Zhang; Investigation on the
33 thermal decomposition of aged La₂O₃; Journal of University of Science and
Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material, Volume 13, Issue 5, 2006, Pages 456-
35 460**]. Stoechiometria oxidului de lantan se poate restabili prin calcinarea precursorului de
reacție la o temperatură de cel puțin 650°C însă nu mai mare de 800°C, timp de 6-8 h, după
37 caz [**Ekkehard Fuglein, Dirk Walter; Thermal analysis of lanthanum hydroxide; Journal
of Thermal Analysis and Calorimetry Volume 110, Issue 1, 2012, Pages 199-202**].

39 Calcinarea pulberilor precursore de lantan oxid este un pas important
în sinteza directă a materialelor perovskite de tip LaCoO₃ cu stoechiometrie predefinită
41 (i.e., La:Co:O = 1:1:3), fără a implica corecții de stoechiometrie. Alternativ, stoechiometria
produsului de reacție poate fi compensată de-a lungul rutei de sinteză, prin adăugare de
43 precursori de reacție reprezentând echivalentul molar de masa de La₂O₃ transformat în
La(OH)₃, determinat din măsurători termo-gravimetrice (TGA). Deși ambele rute de preparare
45 sunt utilizate, calcinarea precursorului lantan oxid este de preferat datorită reactivității
scăzute a compusului La(OH)₃ față de La₂O₃, în special în cazul sintezei prin măcinare
47 mecanică, spre exemplu.

RO 133415 B1

Compartiv cu metodele convenționale de sinteză din stare solidă, pulberi perovskite de LaCoO_3 se mai pot obține prin procesări chimico-fizice de tipul sol-gel auto-combustie și hidro-termală [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; Nagaravi Kumar Varma Nadimpalli, Rajdip Bandyopadhyaya, Venkataramana Runkana; *Thermodynamic analysis of hydrothermal synthesis of nanoparticles*; *Fluid Phase Equilibria*, Volume 456, 2018, Pages 33-45], pornind de la sărurile elementale de lantan și cobalt dizolvate în soluții apoase împreună cu un agent catalizator sau combustibil. Deopotrivă, aceste metode sunt indirecte, au un grad ridicat de complexitate și costuri suplimentare de procesare. Este cunoscut că fiecare dintre aceste metode are avantaje și dezavantaje. Printre dezavantajele care conduc la dezvoltarea de noi metode de preparare se enumeră folosirea solvenților, diluanților și a dispersanților chimici, în consecință compuși chimici secundari ce trebuiesc colectați și îndepărtați în decursul reacției. Alt dezavantaj este tratarea termică a produsului intermediar de reacție pentru definitivarea procesului de sinteză, timp destul de îndelungat, ceea ce duce la consum de energie crescut.

Produsul final de reacție este definitivat în urma unui tratament termic în aer, la temperatura și un timp de tratare termică mai mici (i.e., de până la 750°C , timp de 8 h) decât cele utilizate în sinteza termică din stare solidă (e.g., de cel puțin 1000°C , timp de 10 h) [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]. Procesul de răcire până la temperatura camerei este controlat, cu rata mică de răcire, pentru a reduce tensiunile interne în material și obținerea unui produs de reacție cu o cristalinitate excepțională.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea pulberilor perovskite cristaline de tip LaCoO_3 din precursori oxidici ai lantanului și cobaltului fără aportul solvenților și al lubrefianților.

Metoda de sinteză a pulberilor perovskite cristaline de tip LaCoO_3 din precursori oxidici ai lantanului și cobaltului conform invenției, este o metodă eficientă și implică măcinarea mecanică cu bile în aer, fără aportul solvenților și al lubrefianților (i.e., măcinare uscată). Metoda măcinării mecanice cu bile este o soluție eficientă cu randament crescut pentru sinteză deoarece procesul de sinteză are loc într-un singur recipient la temperatura camerei în aer și cu pierderi minime de material, prezervând stoechiometria inițială și gradul de puritate al precursorilor de reacție. Adicional, metoda de măcinare mecanică prezintă avantajul reducerii dimensiunii medii a grăunților de material încă din timpul procesului de sinteză, rezultând o pulbere cu suprafața specifică mare cu activitate chimică ridicată.

Metoda conform invenției stipulează că modul de sinteză prin măcinarea mecanică cu bile a materialelor perovskite de tip LaCoO_3 este eficientă și ecologică. În speță, prin absența tratamentului termic la temperaturi ridicate (i.e., mai mari decât 1000°C) pentru obținerea produsului final de reacție, energia implicată de-a lungul procesului de sinteză este redusă în comparație cu, spre exemplu, sinteza termică din stare solidă. Mai mult, această metodă este uscată, nu este toxică sau poluantă, având loc în absența solvenților și dispersanților chimici pe întreaga durată a procesului. Implicit, absența consumului de materiale altele decât precursorii precum și absența produșilor secundari de reacție duce la economii ale costurilor de procesare.

RO 133415 B1

1 Produsul de reacție este sub formă de nano-pulberi, ca rezultat implicit al procesului
de măcinare mecanică, distribuția dimensiunii grăunților de material perovskit este uniformă
3 și are o valoare mică, în domeniul zecilor de nano.

5 Din punct de vedere aplicativ, s-a raportat ca nano-pulberile perovskite de LaCoO_3
6 prezintă activitate catalitică ridicată pentru reacțiile de evoluție și de reducere a oxigenului
7 în medii alcaline, în oxidarea monoxidului de carbon, a metanului, a propanului și a toluenului
sau pot fi folosite ca senzori de gaz. În toate aceste aplicații, stoechiometria și calitatea
8 cristalină a pulberilor perovskite joacă un rol important. Acest aspect denotă importanța
9 purității precursorilor și a metodei de sinteză folosită.

11 Comparativ cu celelalte metode de obținere a nano-pulberilor perovskite, sinteza prin
măcinare mecanică în aer prezintă următoarele avantaje, după cum urmează:

13 - este o metodă directă și rapidă de procesare, cu un grad ridicat de reproductibilitate
și scalabilitate, permițând procesarea de pulberi de material în cantități mici (i.e., grame) și
medii (i.e., până la zeci de grame pe zi);

15 - este o metodă de sinteză uscată la temperatura camerei, nu implică dispersanti și
lubricanți chimici sau pași intermediari de procesare (e.g., omogenizare și calcinare);

17 - permite obținerea de pulberi cu dimensiuni de grăunte de până la 35 nm, cu o
puritate similară cu cea a precursorilor folosiți;

19 - stoechiometria și dimensiunea medie a grăunților de material se păstrează în urma
măcinării îndelungate, permițând controlul și optimizarea timpului de procesare.

21 În general, parametri implicați în procesul de măcinare mecanică sunt: tipul de moară
(e.g., gravitațională sau planetară), tipul de container și bilele de măcinat (e.g., agat, zirconia
23 sau oțel), intensitatea sau echivalentul de energie de măcinare, raportul dintre masa
precursorilor de reacție și al bilelor de măcinat, tipul de precursori (e.g., oxizi, compuși
25 hidroxid sau carbonați), tipul de atmosferă (e.g., vid, aer sau gaz inert), presiunea parțială
a mediului de reacție (e.g., oxigen), mediul lubricant de măcinare (e.g., alcoolii, compuși
27 organici sau măcinare uscată). Adițional, se face referire la perioada și timpul de măcinare.
În procesele de sinteză prin măcinare mecanică la energii înalte care implică reacții cu un
29 puternic caracter exo-energetic, perioadele de măcinare alerneză cu perioade de repaos,
pentru răcirea incintelor de măcinat. Timpul de măcinat este suma perioadelor de măcinat.
31 Timpul de sinteză include și perioadele de repaos. Ca protocol de sinteză mecanică, spre
exemplu, măcinarea se face în perioade de 5 min alternate cu 5 min de repaos, astfel încât
33 două ore de procesare efectivă corespund unei ore de măcinare activă (i.e., sau pas de
măcinare).

35 Din punct de vedere tehnologic, optimizarea timpului de procesare se face prin
monitorizarea evoluției fazelor cristaline ale amestecului precursor și a produsului de reacție
37 după fiecare pas de măcinare, cu ajutorul spectroscopiei de difracție cu raze x. Aceasta se
bazează pe faptul că procesul de sinteză prin măcinare este efectiv până la un nivel de la
39 care pulberea procesată nu mai suferă schimbări, atât în compoziție cât și în dimensiunea
medie a grăunților de material.

41 Pentru definitivarea stoechiometriei și a calității cristaline a materialului perovskit, în
special în raport cu compoziția de oxigen, pulberile măcinate sunt în mod curent tratate ter-
43 mic în aer, la o temperatură cuprinsă între 600°C și 800°C , timp de 6-8 h. De remarcat că
valorile temperaturii și a timpului de post-procesare termică sunt cu mult mai mici decât cele
45 folosite la sinteza termică din stare solidă (i.e., între 1000°C și 1250°C , timp de 8-12 h).

47 Pentru exemplificarea metodei de sinteză a pulberilor perovskite de tip LaCoO_3 din
precursori oxidici, s-a folosit o moară planetară cu bile echipată cu două module de măcinat
contrabalansate prin dispunere diametrală față de axul de revoluție, care permit montarea

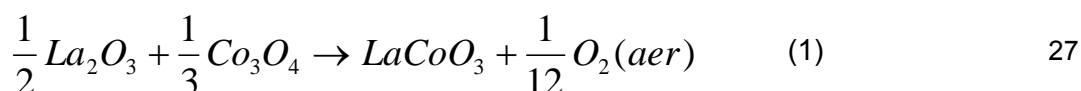
RO 133415 B1

a două incinte de măcinat identice. Incintele, cu o capacitate de 150 ml fiecare, sunt de oțel dublat în interior cu zirconia și capace pentru închidere ermetică prin intermediul unei garnituri polimerice. Alegerea tipului de incintă și bile de măcinat s-a făcut ținând cont de stabilitatea crescută a compusului zirconia (i.e., coeficient de difuzie scăzut, duritate și punct de topire ridicat) în comparație cu alte materiale (e.g., agat sau oțel), pentru minimizarea proceselor secundare de contaminare a pulberilor în timpul sintezei la energii înalte. Energia de măcinare poate fi aleasă arbitrar, dintr-o plajă de valori ale numărului de rotații pe minut (rpm), între 250 rpm și 650 rpm.

Valoarea maximă a energiei de măcinare este echivalentul a 33 G la 650 rpm, 1 G fiind accelerația gravitațională.

În metoda conform invenției, fiecare incintă conține 6 bile și amestecul precursor sub formă de pulbere. Raportul dintre cantitatea amestecului precursor și masa bilelor este de 1:10, la o masă a bilelor de 35 g. Bilele sunt alese cu două dimensiuni, în raport masic de 1:2; i.e., două bile grele (mari) pentru măcinat efectiv și patru bile ușoare (mici) pentru omogenizarea amestecului de pulberi. Inițial, pulberea precursoră este omogenizată prin amestecare continuă la 250 rpm timp de 20 min. Sinteza mecanică se face intermitent la 650 rpm, alternând perioade de măcinare (i.e., 5 min) cu perioade de repaos (e.g., 5 min). Evoluția procesului de sinteză este monitorizată cu ajutorul spectroscopiei de difracție cu raze x. Procesul de sinteză mecanică prin măcinare este complet când spectrul de raze x corespunzător pasului de sinteză nu prezintă schimbări semnificative față de pasul măsurat anterior.

Pentru obținerea materialului perovskit LaCoO_3 (245,83 g/mol) se pornește de la un amestec echimolar al pulberilor de La_2O_3 (325,82 g/mol) și Co_3O_4 (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 . Reacția chimică stoechiometrică care are loc este descrisă prin ecuația (1):



Spre exemplificare, cantitatea de produs de reacție a fost aleasă astfel încât raportul masic între pulbere și bile de măcinat a fost de 1:10. Prin urmare, pentru o masă a bilelor de 35 g, în fiecare incintă s-au preparat amestecuri identice de pulberi precursoră corespunzătoare obținerii a 3,5 g sau 0,02844 moli LaCoO_3 , respectiv 2,319 g sau 0,0072 moli La_2O_3 și 1,143 g sau 0,0047 moli Co_3O_4 , conform ecuației 1.

Inițial, pentru omogenizarea și reducerea granulației amestecului precursor, pulberile de La_2O_3 și Co_3O_4 sunt măcinate împreună cu 250 rpm, timp de 20 min. Ulterior, sinteza mecanică prin măcinare se face în pași succesivi, fiecare pas corespunzând unei ore de măcinare activă cu 650 rpm. După fiecare pas de sinteză, pulberile rezultate sunt analizate cu ajutorul spectroscopiei de difracție cu raze x, în intervalul de unghiuri 29 cuprins între 5° și 90°, cu o rezoluție în 2θ și o rată de scanare de 0,01° și respectiv, de 1°/min. Pentru claritate, spectrele de difracție cu raze x obținute după 2, 4 și 6 h de măcinare 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 speța La_2O_3 și Co_3O_4 , împreună cu peak-ul principal al produsului de reacție, în speța perovskitul LaCoO_3 , sunt marcate corespunzător. Adicional, peak-ul principal asociat cu formarea compusului secundar de reacție $\text{La}(\text{OH})_3$ este indicat.

RO 133415 B1

1 În fig. 1, faza cristalină a materialului perovskit LaCoO_3 nuclează după 2 h de
măcinare și crește în intensitate cu creșterea timpului de procesare (i.e., după 4 h). Aceasta
3 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. Adițional,
5 La_2O_3 se decompune parțial în $\text{La}(\text{OH})_3$ după 2 h de sinteză, până la punctul în care este
complet transformat (i.e., după 4 h de sinteză), datorită expunerii repetate a reactantului la
7 mediul ambient pentru analize structurale cu ajutorul spectroscopie de difracție cu raze x. De
remarcat este faptul că transformarea completă a oxidului de lantan în lantan hidroxid este
9 favorizată de reducerea granulației oxidului prin măcinare în aer, reactivitatea acestuia
crescând cu micșorarea dimensiunii grăunților de material. În acest context, se poate spune
11 că sinteza mecanică prin măcinare în aer a perovskitului LaCoO_3 este mediată de de pro-
cese secundare de reacție, în speță de transformarea oxidului de lantan în lantan hidroxid.
13 $\text{La}(\text{OH})_3$ are o reactivitate scăzută în procesul de sinteză mecanică prin măcinare în aer și
limitează formarea completă a produsului de reacție (i.e., LaCoO_3). De fapt, după 4 h de
15 sinteza mecanică în aer, procesul de măcinare induce doar transformări morfologice la
nivelul precursorilor de reacție asociate cu micșorarea dimensiunii grăunților de material
17 acompaniată de reducerea și lărgirea reflexiilor Bragg corespunzătoare fazelor cristaline
pentru $\text{La}(\text{OH})_3$ și Co_3O_4 . După 6 h de procesare, pulberea procesată suferă doar schimbări
19 minore, reacția de sinteză prin măcinare mecanică în aer fiind incompletă; i.e., datorită
rezilienței lantanului hidroxid la formarea materialului perovskit în combinație cu Co_3O_4 .

21 Pentru definitivarea produsului de reacție și completarea procesului de sinteza a
materialului perovskit LaCoO_3 , pulberile rezultate în urma măcinării mecanice în aer sunt
23 colectate și dispuse în creuzete de alumina pentru tratare termică în aer. Tratamentul termic
s-a făcut în doua etape, la 650°C și 750°C timp de 8 h, cu o rată mică de încălzire și răcire
25 (i.e., de cel mult 2 K/min), pentru a evita inducerea de deformări structurale ireversibile și
prezervarea calității cristaline a materialului perovskit. După fiecare etapa de tratament
27 termic, spectrul de raze x este măsurat în domeniul de unghiuri 2θ cuprins între 5° și 90° ,
cu o rezoluție în 2θ și o rată de scanare de $0,01^\circ$ și respectiv, de $1^\circ/\text{min}$. Pentru claritate, în
29 fig. 2 sunt prezentate spectrele de difracție cu raze x obținute în domeniul 2θ cuprins între
 28° și 52° , împreună cu spectrul de difracție din fig. 1 corespunzător pulberii măcinate în aer
31 timp de 6 h. Peak-urile principale corespunzătoare fazelor cristaline din componenta
pulberilor sunt indicate. Pentru faza cristalină a perovskitului LaCoO_3 , peak-urile asociate cu
33 reflexiile Bragg cu indici Miller (111) și (024) sunt marcate corespunzător. În literatura de
specialitate, valoarea raportului dintre intensitățile corespunzătoare reflexiilor Bragg
35 $I_{(112)}/I_{(220)}$ denotă gradul de cristalinitate a materialului perovskit .

În fig. 2, comparativ cu procesul de sinteză prin măcinare mecanică, spectrele de
37 raze x obținute pe pulberile tratate termic prezintă peak-uri cu intensități mult mai mari,
denotă calitatea cristalină a materialului perovskit LaCoO_3 rezultat. Adițional, comparativ cu
39 650°C , pulberile tratate termic la 750°C nu prezintă urme de Co_3O_4 , denotă reacționarea
completă a amestecului precursor. În Fig. 2, prezența peak-ului corespunzător fazei cristaline
41 de La_2O_3 în urma tratamentului termic este un indicator al transformării reversibile a
hidroxidului de lantan care are loc la temperaturi mai mari de 600°C . Prezența în excess a
43 acestuia poate fi compensată prin adăugarea de Co_3O_4 , înaintea procesului de sinteză prin
măcinare mecanică.

45 Nu în ultimul rând, în spectrul de difracție de raze x din fig. 2 corespunzător tratamen-
tului termic la 750°C , raportul intensităților reflexiilor Bragg $I_{(112)}/I_{(220)}$ pentru faza perovskită
47 LaCoO_3 are valoarea $(2,04 \pm 0,02)$, denotă calitatea cristalină excepțională a materialului
obținut. Pentru aplicații, calitatea cristalină a pulberilor perovskite utilizate are un rol

RO 133415 B1

important deoarece proprietățile fizico-chimice ale materialului (e.g., conductivitate electrică și ionică, în special la temperaturi mari și activitatea catalitică sau foto-catalitică) sunt direct influențate de concentrația de defecte, în mare parte datorate deficitului de oxigen și gradului de distorsionare a rețelei cristaline (i.e., de tip Jan-Teller) corroborate cu dispunerea exactă a cationilor în rețea. Spre exemplu, în comparație cu alte raportări din literatura de specialitate, pulberile perovsite obținute în această invenție au o calitate superioară; i.e., pentru perovskiti de tip LaCoO_3 obținuți prin activare mecanică pornind de la săruri precursore dizolvate în medii apoase, raportul $I_{(112)}/I_{(220)}$ are o valoare de 1,826 și o valoare de 1,667 pentru LaCoO_3 obținut prin sol-gel pornind de nitrați elemental și acid citric.

În fig. 3, este prezentată o micrografie reprezentând morfologia materialului perovskit LaCoO_3 rezultat în urma procesului de tratare termică în aer la 750°C timp de 8 h, obținută cu ajutorul microscopiei cu electroni de baleaj la o magnificare de 100000 ori. De remarcat ca pulberile perovskite se prezintă sub forma unui conglomerat pre-sinterizat, poros și cu un grad ridicat de uniformitate al grăunților de material atât în dimensiune și cât și ca formă, valoarea dimensiunii medii de grăunte fiind de aproximativ 150 nm.

Sinteza mecanică conform invenției, în baza rezultatelor, se poate stipula că prin măcinare uscată în aer este o rută alternativă curată și economică de producere a materialelor perovskite de tip LaCoO_3 . Pentru îmbunătățirea calității cristaline și stabilirea stoechiometriei produsului final, post-procesarea prin trare termică la temperaturi de până la 750°C timp de 8 h este eficientă, denotă calitatea cristalină excepțională a produsului de reacție obținut comparativ cu alte rute de preparare și sinteză.

Adițional, menționăm că metoda de sinteză descrisă conform invenției nu este exclusiv restricționată la materialul perovskit LaCoO_3 . Aceasta poate fi extinsă la o clasă mai generală de compuși perovskiti 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 specificația timpul de sinteză mecanică prin măcinare și implicit temperatura de post-procesare termică în aer variază în funcție de temperatura de topire a oxidului cationului M . Spre exemplu, temperaturile de topire ale oxidilor NiO , Fe_2O_3 și MnO_2 sunt 1955°C , 1540°C și respectiv 535°C .

RO 133415 B1

Revendicări

1

3

1. Metodă de obținere a nano-pulberilor perovskite de tip LaCoO_3 , **caracterizată prin aceea că**, cuprinde etapa de sinteză mecanică prin măcinare în aer la temperatura camerei a unui amestec echimolar de pulberi de La_2O_3 și Co_3O_4 cu puritate de cel puțin 99,5% și granulație de cel puțin 2 μm dar nu mai mare de 6 μm , urmată de etapa de cristalizare asistată de un tratament termic la o temperatură cuprinsă între 600...800°C, timp de 6...8 h cu o rată mică de încălzire și răcire de cel mult 2°/min, obținându-se un material perovskit de tip LaCoO_3 cu stoechiometrie de $\text{La}:\text{Co}:\text{O} = 1:1:3$, cu grad de cristalinitate ridicat și distribuție uniformă a dimensiunii medii a materialului în jurul valorii de 150 nm.

11

2. Metodă de obținere a nano-pulberilor perovskite de tip LaCoO_3 , conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, poate fi extinsă la o clasă mai generală de compuși perovskiți de tipul LaMO_3 cu proprietăți fizico-chimice similare, în care cationul M poate fi Ni, Fe, Mn, un metal tranzițional a cărui configurație electronică de valență este de tip 3d-, 4d- sau 5d-.

13

15

(51) Int.Cl.

B01D 53/72 (2006.01);

C01G 51/04 (2006.01);

C01F 17/00 (2006.01)

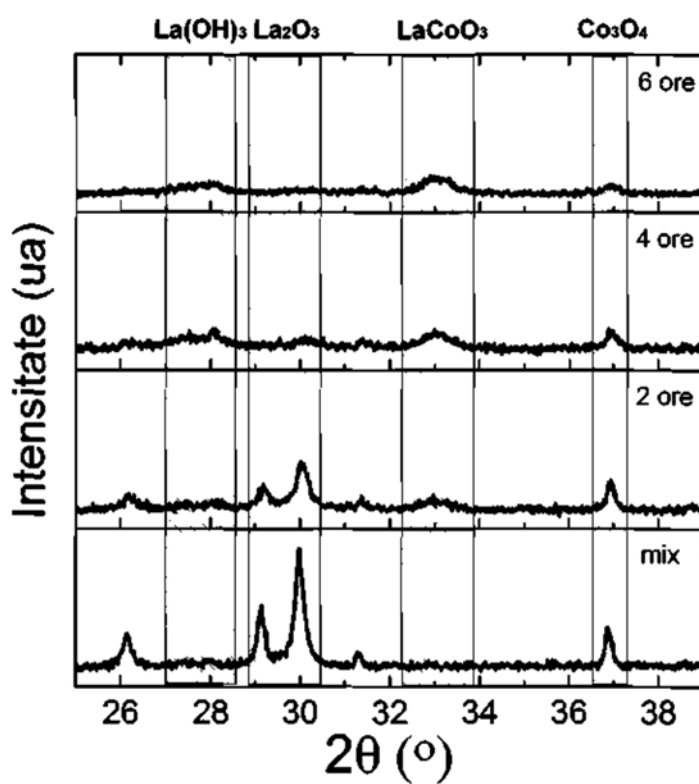


Fig. 1

(51) Int.Cl.

B01D 53/72 (2006.01);

C01G 51/04 (2006.01);

C01F 17/00 (2006.01)

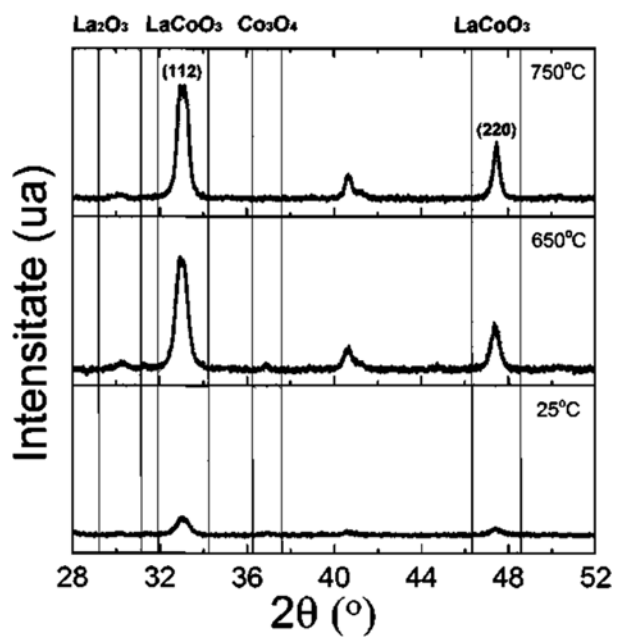


Fig. 2

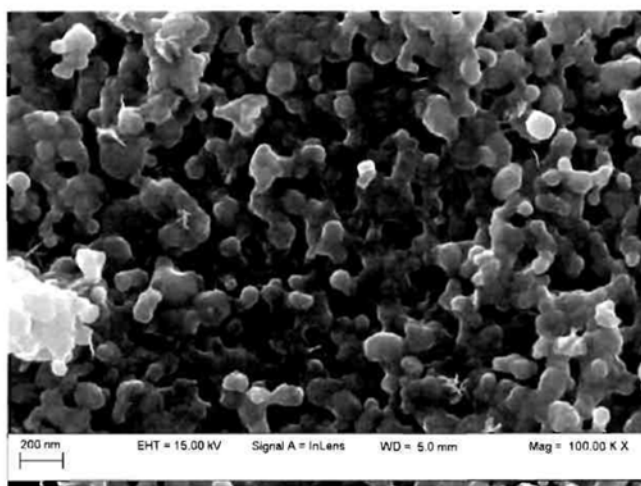


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 374/2021