



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00166

(22) Data de depozit: 15/03/2019

(41) Data publicării cererii:
30/09/2020 BOPI nr. 9/2020

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI
PETROCHIMIE - ICECHIM BUCUREȘTI,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI, NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO;
• UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,
BD. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 36-46,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• RADU ANITA LAURA,
INTRAREA CUCURUZULUI NR.20,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• SÂRBU ANDREI, STR.VALEA OLTULUI
NR. 16, BL.A28, SC.C, ET.2, AP.37,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• DUMITRU AURELIA ANCA,
STR.SCHEILOR, NR.82, CODLEA, BV, RO;
• IFTIMIE SORINA, BLD.1 DECEMBRIE
1918, BL.G4, ET.3, AP. 10,
RÂMNICU SĂRAT, BZ, RO;
• LAZĂU CARMEN, STR. AEROPORT,
NR.1, BL.9, SC.A, ET.4, AP.13, TIMIȘOARA,
TM, RO;
• ORHA CORINA ILEANA,
STR.CONSTANTIN BRÂNCOVEANU,
BL.52A, SC.A, ET.4, AP.13, TIMIȘOARA,
TM, RO;
• IORDACHE TANȚA VERONA,
ALEEA DOLINA, NR.6, BL.70, SC.1, ET.1,
AP.4, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• SANDU TEODOR, STR. PARÂNGULUI
NR. 43A, ET. 1, AP. 4, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MIRON ANDREEA, STR.SOLSTIȚIULUI,
NR.2B BIS, ET.2, AP.19,
POPEȘTI - LEORDENI, IF, RO;
• APOSTOL STELUȚA, STR.NOVACI,
NR.10, BL.P60, SC.4, AP.92, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A NITRURII DE TITAN VIA
NANOCOMPOZITE POLIMERICE ANORGANIC - ORGANICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a nitrurii de titan de puritate ridicată. Procedeu, conform invenției, constă în aceea că TiO_2 mezoporos este îmbibat cu un monomer vinilic carbocatenar: acrilonitril sau acetat de vinil, sau stiren și un inițiator radicalic azoizobutirodinitril, urmează polimerizarea monomerului,

nanocompozitul polimeric anorganic-organic este măcinat și supus reacției de reducere-nitrurare carbo-termală în mai multe etape, în atmosferă de azot pentru a produce nitrura de titan de puritate ridicată.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



46

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a	2019 00166
Data depozit	15-03-2019

PROCEDEU DE OBȚINERE A NITRURII DE TITAN VIA NANOCOMPOZITE POLIMERICE ANORGANIC-ORGANICE

Invenția se referă la un procedeu de obținere a nitrurii de titan via nanocompozite polimerice anorganic-organice cu aplicabilitate pentru ceramici speciale și în domeniul medical.

Se cunosc mai multe procedee de obținere a nitrurii de titan.

În articolul: **Nikhil K. Ponon, Daniel J.R. Appleby, Erhan Arac, P.J. King, Srinivas Ganti, Kelvin S.K. Kwa, Anthony O'Neill, Effect of deposition conditions and post deposition anneal on reactively sputtered titanium nitride thin films, *Thin Solid Films* 57, (2015) 31–37**, se descrie un procedeu de obținere a filmelor de nitrura de titan (TiN) prin sputtering reactiv, utilizând o țintă de titan în atmosferă de azot. Procedoul are dezavantajul că produce doar filme și în plus necesită aparatură specială.

În articolul: **Meining Wu, low temperature synthesis of nanocrystalline titanium nitride from a single-source precursor of titanium and nitrogen, *Journal of Alloys and Compounds* 486, (2009) 223–226**, se descrie un procedeu de obținere a nitrurii de titan pornind de la fluorotitanat de amoniu. Metoda are dezavantajul că utilizează ca materie primă un produs foarte scump (fluorotitanatul de amoniu) și reacția se produce în prezență de sodiu metalic, cu risc foarte mare de incendiu.

În articolul: **S. P. Bogdanov, Titanium nitride synthesis in the presence of iodine, *Refractories and Industrial Ceramics*, 56(3), (2015) 267-270** se prezintă obținerea nitrurii de titan pornind de la pulbere de titan și iod solid, în atmosferă de azot, la temperaturi ridicate. Procedoul are dezavantajele că folosește ca materie primă iodul elementar, care este un produs toxic și că pe parcursul reacției se formează vapori toxici de iodura de titan.

În articolul: **S. Kaskel, K. Schlichte, G. Chaplais și M. Khanna, Synthesis and characterisation of titanium nitride based nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry*, 13, (2003), 1496-1499** se descrie obținerea TiN prin aminoliza complecșilor solizi de $TiCl_4$ la temperaturi de 700-1000 °C. Procedoul prezintă dezavantajul că lucrează cu un compus toxic (amoniacul), mai ales că reacția are loc și la temperaturi ridicate.

În patentul **EP 0 490 614 B1** se descrie obținerea TiN pornind de la compusi organometalici de titan. Mai întâi se obține compusul organometalic prin reacția dintre $TiCl_4$ (un produs extrem de toxic) și un disilazan cu formula generală $R_3SiNHSiR_3$, preferabil hexametildisilazan, după care

are loc piroliza compusului organometalic la circa 600 °C. Dezavantajele acestui procedeu sunt că se lucrează cu materii prime foarte scumpe, cum ar fi disilazanii, iar în cursul pirolizei se degajă mari cantități de gaze toxice: amoniac și clorură de amoniu.

În articolul: **Zhiping Jiang, Wendell E. Rhine, Preparation of titanium nitride (TiN) and titanium carbide (TiC) from a polymeric precursor, *Chemistry of Materials* 1991, 3 (6), 1132–1137** se prezintă un alt procedeu de obținere a TiN. Mai întâi un amestec de tetrabutil titanat și alcool furfurilic este hidrolizat, obținându-se un solid polimeric. Acesta este pirolizat în atmosferă de amoniac anhidru la 1000 °C, când se obține TiN. Și acest procedeu are dezavantajul că se lucrează în atmosferă de gaz toxic: amoniac, foarte periculos cu atât mai mult cu cât reacția are loc la temperaturi ridicate.

Un procedeu apropiat este prezentat în: **Mariusz Drygas, Cezary Czosnek, Robert T. Paine și Jerzy F. Janik, Two-Stage Aerosol Synthesis of Titanium Nitride TiN and Titanium Oxynitride TiO_xN_y Nanopowders of Spherical Particle Morphology, *Chemistry of Materials* 18, (2006), 3122-3129**. În acest caz se prepară o soluție apoasă de 0.1 M $Ti(NO_3)_4$ sau soluții alcoolice de alchil titații: $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, sau $Ti(O-i-C_3H_7)_4$. Din aceste soluții se formează aerosoli, care se pirolizează în atmosferă de amoniac, peste 1000 °C. Pe lângă dezavantajul lucrului în atmosferă de amoniac la temperaturi mari, în acest procedeu apare și dezavantajul lucrului cu un dispozitiv de șpreiere.

În raportul tehnic: **Dietmar Seyfenth and Gerard Mignaii, The preparation of titanium nitride and titanium carbonitride by the preceramic polymer route, publicat în *Materials Science Letters*, 1987** se descrie obținerea TiN pornind de la tetradimetilaminotitan: $[(CH_3)_2N]_4Ti$, prin piroliza în curent de amoniac. Metoda prezintă avantajele că pornește de la o materie primă scumpă și mai ales că se lucrează cu un gaz toxic, precum amoniacul.

O altă metodă este descrisă în brevetul **US 2,926,071(1960)**. În acest procedeu, pilitura de aliaje de titan este mai întâi transformată în hidrură de titan prin reacția cu hidrogenul la 1000 °C. Apoi hidrura este reacționată cu azot sau cu amoniac, pentru a se forma nitrura de titan. Procedeu are dezavantajele că se lucrează cu hidrogen, un gaz extrem de periculos, mai ales la temperaturi ridicate și într-una din variante se folosește amoniac.

În brevetul **US 2009/0226723A1 (2009)** se prezintă o metodă de producere a nitrurii de titan care pornește de la un compozit de triclorură de titan ($TiCl_3$) cu nitrură de litiu (Li_3N). Acest compozit este introdus într-un reactor de tip moara cu bile, bilele fiind de WC-Co. Se închide

etanș reactorul și se pornește moara cu bile, care funcționează timp de 4 ore. Se deschide cu atenție reactorul, pentru a elimina hidrogenul și se dispersează produsul în apă. Suspensia obținută este filtrată și produsul este uscat. Procedul are dezavantajul că este foarte mare consumator de energie, din cauza procesului îndelungat de măcinare. În plus este necesar un reactor special.

În articolul: **Xinmei Hou, Penglong Qiu, Tao Yang, Kuo-Chih Chou, Synthesis of titanium nitride nanopowder at low temperature from the combustion synthesized precursor and the thermal stability, *Journal of Alloys and Compounds* 615 (2014) 838–842**, se descrie un procedeu de obținere a nitrurii de titan pornind, ca sursă de titan, de la un intermediar: $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ obținut din TiCl_4 (foarte toxic), prin reacția cu acid azotic și amoniac, iar ca sursă de carbon se folosește glucoza, producerea TiN având loc prin reacția carbotermală de reducere-nitrurare. În procedeu se mai folosesc ureea și acidul citric. Procedul prevede mai întâi obținerea unei soluții care spumează puternic, iar în final se produce reacția de reducere-nitrurare carbotermală la temperatura de 1150- 1200 °C. Procedul are ca principal dezavantaj că se lucrează cu amoniac, care este un compus foarte toxic. De asemenea, datorită soluției spumante pot apărea accidente. În plus, procedul are multe faze și se desfășoară într-un glove-box, probabil în mediu inert.

În articolul: **Haijun Zhang, Faliang Li, Quanli Jia, Preparation of titanium nitride ultrafine powders by sol-gel and microwave carbothermal reduction nitridation methods, *Ceramics International* 35, (2009) 1071–1075**, se prezintă obținerea TiN printr-o reacție sol-gel urmată de reacția de reducere- nitrurare carbotermală. Mai întâi, o soluție apoasă de sucroză este amestecată cu tetrabutiltitanat, pentru a forma un sol care este lăsat în aerul atmosferic pentru a gelifica. Apoi, gelul este uscat la 120- 140 °C, timp de 24 ore . În a doua etapă, gelul uscat este introdus într-un cuptor cu microunde la 800-1275 °C, timp de 2 ore, în curent de azot, cu un gradient- de încălzire de 20 °C/min până la atingerea temperaturii de lucru . Procedul are dezavantajul că folosește un cuptor foarte special: cuptor cu microunde până la 1200 °C. În plus, sursa de carbon (sucroza), nefiind carbocatenară, poate conduce la un produs care conține mulți compuși secundari de reacție, de tipul oxinitrură de titan, ceea ce presupune etape suplimentare pentru îndepărtarea acestora.

În articolul: **Shanmu Dong, Xiao Chen, Lin Gu, Xinhong Zhou, Hongxia Xu, Haibo Wang, Zhihong Liu, Pengxian Han, Jianhua Yao, Li Wang, Guanglei Cui și Liqun Chen Facile**

Preparation of Mesoporous Titanium Nitride Microspheres for Electrochemical Energy Storage, *ACS Applied Materilas & Interfaces*, 3 (1), (2011), 93–98, se descrie o metodă de producere a microsferelor poroase de TiN. În această metodă microsferile de TiO₂ mezoporos se amestecă cu cianamidă (NH₂CN), în etanol. Amestecul este agitat magnetic timp de 2 ore și apoi uscat la 80 °C. Compozitul TiO₂- cianamidă este încălzit la 800 °C în curent de amoniac, pentru a se obține microsfele de TiN poroase. Procedul are dezavantajele că folosește ca materie primă un produs toxic: cianamida și că tratamentul termic se face cu amoniac, un gaz toxic, periculos, mai ales că se lucrează la temperaturi ridicate.

În articolul: **G. V. White, K. J. D. Mackenzie, J. H. Johnston, Carbothermal synthesis of titanium nitride, Part I Influence of starting materials, *Journal of materials science*, 27, (1992) 4287-4293**, se descrie producerea TiN prin reacția de reducere- nitrurare carbotermală, pornind de la TiO₂ și carbon. S-au folosit 6 sorturi de TiO₂ (2 prezentând starea cristalină rutil și 4, anatas) și 9 tipuri de surse de carbon: funingine, grafit, cocs de bitum, 2 sorturi de negru de fum, un carbune anodic, 2 sorturi de carbune activ și un sort de carbune de decolorare. TiO₂ și cărbunele s-au amestecat intens și apoi reacția carbotermală a avut loc la 1150 °C în atmosferă de azot. Dezavantajul acestei metode este că amestecul de carbon și TiO₂ nu este suficient de intim, așa cum ar fi necesar pentru reacția carbotermală, care se produce între 2 solide (C și TiO₂) și un gaz (N₂).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se folosește TiO₂ mezoporos, care se îmbibă cu un monomer vinilic carbocatenar : acrilonitril (AN) sau acetat de vinil (AV) sau stiren (ST) și un inițiator radicalic: azoizobutirodinitril (AIBN), după care are loc polimerizarea gazdă- oaspete a monomerului și apoi polimerul din nanocompozitul anorganic- organic este carbonizat, obținându-se un amestec intim între TiO₂ și carbon, care este supus reacției de reducere- nitrurare carbotermală, în atmosfera de N₂, pentru a produce nitrura de titan.

Procedul de obținere a nitrurii de titan via nanocompozite polimerice anorganic- organice conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că TiO₂ mezoporos este îmbibat la temperatura camerei (cca 22 °C), timp de 20...28 ore, static, sau timp de 2...4 ore, în baie de ultrasonare, cu o soluție de azoizobutirodinitril în acrilonitril sau în acetat de vinil sau în stiren, având o concentrație de azoizobutirodinitril de 0,5...1,5%, raportul masic între faza organică lichidă și faza anorganică solidă fiind de 40...80: 60...20, după care se face polimerizarea gazdă- oaspete a monomerului vinilic, într-o baie de ultrasonare, la temperatura de

65-80 °C, timp de 8-28 ore, nanocompozitul polimeric anorganic-organic obținut este apoi măcinat și supus unui tratament termic în mai multe etape: o primă etapă, în curent de aer sau de azot, cu debitul de 4...8 L/oră, cu temperatura de palier de 280...320 °C, timp de 1,5...3 ore, cu un gradient de încălzire de la temperatura camerei la temperatura de tratare de 5... 10 °C/minut, o a doua etapă, în curent de azot, cu debitul de 4...8 L/oră, la temperatura de palier de 520...600 °C, timp de 3...6 ore, cu un gradient de încălzire de la temperatura de tratare din prima etapă, până la temperatura de tratare din a doua etapă de 5...10 °C/minut, o a treia etapă, opțională, la temperatura de palier de 950...1050 °C, timp de 1,5...3 ore, în curent de azot, cu debitul de 4...8 L/oră, cu un gradient de încălzire de la temperatura de tratare din a doua etapă, până la temperatura de tratare din a treia etapă de 10...20 °C/minut și o ultimă etapă la temperatura de palier de 1200...1450 °C, timp de 1,5...3 ore, în curent de azot, cu debitul de 10...20 L/oră, cu un gradient de încălzire de la temperatura de tratare din penultima etapă, până la temperatura de tratare din ultima etapă de 10...20 °C/minut, urmată de răcirea în convecție naturală, sub curent de azot, cu debitul de 4...8 L/oră, până la 300 °C, și apoi în aer liber, până la temperatura camerei.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Se obține o nitrură de titan de mare puritate;
- Nu se folosesc produse foarte periculoase mediului și omului (amoniac, iod solid, sodiu metalic, etc.);
- Se utilizează preponderent materii prime ieftine (monomeri de mare tonaj);
- Se utilizează aparatura clasică;
- Nu există risc de spumare;
- Se asigură un amestec intim între TiO₂ și carbon, la nivel nanometric, ceea ce conferă o mare uniformitate compozițională și structurală nitrurii de titan produsă.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1:

Într-o matriță de 50 mL se introduc 5 g de TiO₂ mezoporos. Se adaugă peste el 25 mL AN, conținând 0,5% AIBN. Se lasă să se îmbibe static gazda anorganică cu soluția de inițiator în monomer, timp de 28 ore, la temperatura camerei (circa 22 °C). Se purjează matrița timp de 10 minute cu azot, pentru eliminarea aerului atmosferic și se închide etanș. Se introduce matrița într-

o baie de ultrasonare, la temperatura de 70 °C, în care se menține timp de 28 ore. Se lasă matrița să se răcească în convecție naturală, până la temperatura camerei, se scoate din ea nanocompozitul polimeric, se macină într-o moara cu bile și se introduce într-un creuzet de aluminiă, cu capacitatea de 60 mL. Creuzetul se introduce într-un cuptor cu atmosferă controlată și se pornește încălzirea cu un gradient de încălzire de 5 °C/minut, de la temperatura camerei până la 280 °C, sub un curent de aer cu debitul de 8 L/oră. Se menține nanocompozitul pe palier, la 280 °C, timp de 3 ore, în curent de aer cu același debit, apoi se înlocuiește curentul de aer cu un curent de azot cu debitul de 8 L/oră și se reia ridicarea temperaturii, cu un gradient de încălzire de 5 °C/minut, până la 520 °C. Se menține nanocompozitul la această temperatură, pe palier, timp de 6 ore, sub același debit de azot. Apoi, se reia ridicarea temperaturii cu un gradient de încălzire de 10 °C/minut, în curent de azot cu debitul de 8L/oră până la temperatura de 950 °C. Se menține materialul la această temperatură, pe palier, timp de 3 ore, în curent de azot cu debitul de 8L/oră. Se ridică din nou temperatura, cu un gradient de încălzire de 10 °C/minut, în curent de azot cu debitul de 20 L/oră, până la temperatura de 1200 °C și se menține materialul la această temperatură de palier timp de 3 ore, sub un debit de azot de 20 L/oră. Se oprește apoi încălzirea cuptorului și acesta se lasă să se răcească în convecție naturală sub un curent de azot cu debitul de 8 L/oră, până la 300 °C, după care se decuplează conexiunea la azot și se lasă să intre aerul atmosferic, răcirea continuând în aer liber până la temperatura camerei. Se obține o nitrură de titan cu puritatea de 99,2%.

Exemplul 2:

Într-o matriță de 50 mL se introduc 5 g de TiO₂ mezoporos. Se adaugă peste el 4,2 mL AN, conținând 1,5% AIBN. Se lasă să se îmbibe static gazda anorganică cu soluția de inițiator în monomer, timp de 20 ore, la temperatura camerei (circa 22 °C). Se purjează matrița timp de 10 minute cu azot, pentru eliminarea aerului atmosferic și se închide etanș. Se introduce matrița într-o baie de ultrasonare, la temperatura de 65 °C, în care se menține timp de 8 ore. Se lasă matrița să se răcească în convecție naturală, până la temperatura camerei, se scoate din ea nanocompozitul polimeric, se macină într-o moară cu bile și se introduce într-un creuzet de aluminiă, cu capacitatea de 60 mL. Creuzetul se introduce într-un cuptor cu atmosferă controlată și se pornește încălzirea cu un gradient de încălzire de 10 °C/minut, de la temperatura camerei până la 320 °C, sub un curent de aer cu debitul de 4 L/oră. Se menține nanocompozitul pe palier

la 320 °C timp de 1,5 ore, în curent de aer cu același debit, apoi se înlocuiește curentul de aer cu un curent de azot cu debitul de 4 L/oră și se reia ridicarea temperaturii, cu un gradient de încălzire de 10 °C/minut, până la 600 °C. Se menține nanocompozitul la această temperatură, pe palier, timp de 3 ore, sub același debit de azot. Apoi, se reia ridicarea temperaturii cu un gradient de încălzire de 20 °C/minut, în curent de azot cu debitul de 10 L/oră până la temperatura de 1450 °C, fără tratamentul din etapa a treia. Se menține materialul la această temperatură, pe palier, timp de 3 ore, în curent de azot cu debitul de 10 L/oră. Se oprește apoi încălzirea cuptorului și acesta se lasă să se răcească în convecție naturală sub un curent de azot cu debitul de 4 L/oră, până la 300 °C, după care se decuplează conexiunea la azot și se lasă să intre aerul atmosferic, răcirea continuând în aer liber până la temperatura camerei. Se obține o nitruură de titan cu puritatea de 99,3%.

Exemplul 3:

Într-o matrită de 50 mL se introduc 5 g de TiO₂ mezoporos. Se adaugă peste el 18,8 mL AN, conținând 1,0 % AIBN. Se purjează matrița timp de 10 minute cu azot, pentru eliminarea aerului atmosferic și se închide etanș. Se lasă să se îmbibe gazda anorganică cu soluția de inițiator în monomer, timp de 4 ore, la temperatura camerei (circa 22 °C), într-o baie de ultrasonare. Se introduce matrița într-o altă baie de ultrasonare, la temperatura de 72 °C, în care se menține timp de 20 ore. Se lasă matrița să se răcească în convecție naturală, până la temperatura camerei, se scoate din ea nanocompozitul polimeric, se macină într-o moara cu bile și se introduce într-un creuzet de alumina, cu capacitatea de 60 mL. Creuzetul se introduce într-un cuptor cu atmosferă controlată și se pornește încălzirea cu un gradient de încălzire de 8 °C/minut, de la temperatura camerei până la 310 °C, sub un curent de azot cu debitul de 6 L/oră, Se menține nanocompozitul pe palier, la 310 °C, timp de 2 ore, în curent de azot cu același debit. Apoi, se reia ridicarea temperaturii, cu un gradient de încălzire de 8 °C/minut, până la 550 °C. Se menține nanocompozitul la această temperatură, pe palier, timp de 4 ore, sub același debit de azot. Apoi, se reia ridicarea temperaturii cu un gradient de încălzire de 15 °C/minut, în curent de azot cu debitul de 7 L/oră până la temperatura de 1000 °C. Se menține materialul la această temperatură, pe palier, timp de 2 ore, în curent de azot cu debitul de 5 L/oră. Se ridică din nou temperatura, cu un gradient de încălzire de 15 °C/minut, în curent de azot cu debitul de 20 L/oră, până la temperatura de 1400 °C și se menține materialul la această temperatură de palier timp de 1,5 ore,

sub un debit de azot de 20 L/oră. Se oprește apoi încălzirea cuptorului și acesta se lasă să se răcească în convecție naturală sub un curent de azot cu debitul de 6 L/oră, până la 300 °C, după care se decuplează conexiunea la azot și se lasă să intre aerul atmosferic, răcirea continuând în aer liber până la temperatura camerei. Se obține o nitrură de titan cu puritatea de 99,4%.

Exemplul 4:

Într-o matrită de 50 mL se introduc 5 g de TiO₂ mezoporos. Se adaugă peste el 10 mL AN, conținând 0,8 % AIBN. Se purjează matrița timp de 10 minute cu azot, pentru eliminarea aerului atmosferic și se închide etanș. Se lasă să se îmbibe gazda anorganică cu soluția de inițiator în monomer, timp de 2 ore, la temperatura camerei (circa 22 °C), într-o baie de ultrasonare. Se introduce matrița într-o altă baie de ultrasonare, la temperatura de 67 °C, în care se menține timp de 12 ore. Se lasă matrița să se răcească în convecție naturală, până la temperatura camerei, se scoate din ea nanocompozitul polimeric, se macină într-o moară cu bile și se introduce într-un creuzet de alumină, cu capacitatea de 60 mL. Creuzetul se introduce într-un cuptor cu atmosferă controlată și se pornește încălzirea cu un gradient de încălzire de 7 °C/minut, de la temperatura camerei până la 300 °C, sub un curent de azot cu debitul de 7 L/oră. Se menține nanocompozitul pe palier, la 300 °C, timp de 2,5 ore, în curent de azot cu debitul de 6 L/oră. Apoi se reia ridicarea temperaturii, cu un gradient de încălzire de 6 °C/minut, până la 580 °C. Se menține nanocompozitul la această temperatură, pe palier, timp de 5 ore, sub același debit de azot. Apoi, se reia ridicarea temperaturii cu un gradient de încălzire de 12 °C/minut, în curent de azot cu debitul de 5 L/oră până la temperatura de 1020 °C. Se menține materialul la această temperatură, pe palier, timp de 2,5 ore, în curent de azot cu debitul de 7 L/oră. Se ridică din nou temperatura, cu un gradient de încălzire de 18 °C/minut, în curent de azot cu debitul de 18 L/oră, până la temperatura de 1300 °C și se menține materialul la această temperatură de palier timp de 2,5 ore, sub un debit de azot de 15 L/oră. Se oprește apoi încălzirea cuptorului și acesta se lasă să se răcească în convecție naturală sub un curent de azot cu debitul de 4 L/oră, până la 300 °C, după care se decuplează conexiunea la azot și se lasă să intre aerul atmosferic, răcirea continuând în aer liber până la temperatura camerei. Se obține o nitrură de titan cu puritatea de 99,5%.

Exemplul 5:

Într-o matriță de 50 mL se introduc 5 g de TiO_2 mezoporos. Se adaugă peste el 15 mL AV, conținând 1,2% AIBN. Se lasă să se îmbibe static gazda anorganică cu soluția de inițiator în monomer, timp de 24 ore, la temperatura camerei (circa 22 °C). Se purjează matrița timp de 10 minute cu azot, pentru eliminarea aerului atmosferic și se închide etanș. Se introduce matrița într-o baie de ultrasonare, la temperatura de 75 °C, în care se menține timp de 18 ore. Se lasă matrița să se răcească în convecție naturală, până la temperatura camerei, se scoate din ea nanocompozitul polimeric, se macină într-o moară cu bile și se introduce într-un creuzet de aluminiă, cu capacitatea de 60 mL. Creuzetul se introduce într-un cuptor cu atmosferă controlată și se pornește încălzirea cu un gradient de încălzire de 8 °C/minut, de la temperatura camerei până la 280 °C, sub un curent de aer cu debitul de 5 L/oră. Se menține nanocompozitul pe palier, la 280 °C, timp de 3 ore, în curent de aer cu debitul de 8 L/oră, apoi se înlocuiește curentul de aer cu un curent de azot cu debitul de 6 L/oră și se reia ridicarea temperaturii, cu un gradient de încălzire de 10 °C/minut, până la 540 °C. Se menține nanocompozitul la această temperatură, pe palier, timp de 5,5 ore, sub un debit de azot de 7L/oră. Apoi, se reia ridicarea temperaturii cu un gradient de încălzire de 17 °C/minut, în curent de azot cu debitul de 4L/oră până la temperatura de 980 °C. Se menține materialul la această temperatură, pe palier, timp de 4,5 ore, în curent de azot cu debitul de 4L/oră. Se ridică din nou temperatura, cu un gradient de încălzire de 17 °C/minut, în curent de azot cu debitul de 18 L/oră, până la temperatura de 1280 °C și se menține materialul la această temperatură de palier timp de 3 ore, sub un debit de azot de 15 L/oră. Se oprește apoi încălzirea cuptorului și acesta se lasă să se răcească în convecție naturală sub un curent de azot cu debitul de 4 L/oră, până la 300 °C, după care se scoate conexiunea la azot după care se decuplează conexiunea la azot și se lasă să intre aerul atmosferic, răcirea continuând în aer liber până la temperatura camerei. Se obține o nitură de titan cu puritatea de 99,4%.

Exemplul 6:

Într-o matriță de 50 mL se introduc 5 g de TiO_2 mezoporos. Se adaugă peste el 8 mL AV, conținând 0,8 % AIBN. Se purjează matrița timp de 10 minute cu azot, pentru eliminarea aerului atmosferic și se închide etanș. Se lasă să se îmbibe gazda anorganică cu soluția de inițiator în monomer, timp de 3 ore, la temperatura camerei (circa 22 °C), într-o baie de ultrasonare. Se introduce matrița într-o altă baie de ultrasonare, la temperatura de 65 °C, în care se menține timp de 14 ore. Se lasă matrița să se răcească în convecție naturală, până la temperatura camerei, se

scoate din ea nanocompozitul polimeric, se macină într-o moară cu bile și se introduce într-un creuzet de alumină, cu capacitatea de 60 mL. Creuzetul se introduce într-un cuptor cu atmosferă controlată și se pornește încălzirea cu un gradient de încălzire de 9 °C/minut, de la temperatura camerei până la 290 °C, sub un curent de azot cu debitul de 7 L/oră. Se menține nanocompozitul pe palier, 290 °C, timp de 3 ore, în curent de azot cu debitul de 5 L/oră. Apoi, se reia ridicarea temperaturii, cu un gradient de încălzire de 6 °C/minut, până la 590 °C. Se menține nanocompozitul la această temperatură, pe palier, timp de 3,5 ore, sub același debit de azot. Apoi, se reia ridicarea temperaturii cu un gradient de încălzire de 14 °C/minut, în curent de azot cu debitul de 20 L/oră, direct până la temperatura de 1340 °C, fără tratamentul din etapa a treia. Se menține materialul la această temperatură, pe palier, timp de 4 ore, în curent de azot cu debitul de 20 L/oră. Se oprește apoi încălzirea cuptorului și acesta se lasă să se răcească în convecție naturală sub un curent de azot cu debitul de 4 L/oră, până la 300 °C, după care se decuplează conexiunea la azot și se lasă să intre aerul atmosferic, răcirea continuând în aer liber până la temperatura camerei. Se obține o nitrură de titan cu puritatea de 99,6%.

Exemplul 7:

Într-o matriță de 50 mL se introduc 5 g de TiO₂ mezoporos. Se adaugă peste el 12 mL AV, conținând 1,3 % AIBN. Se purjează matrița timp de 10 minute cu azot, pentru eliminarea aerului atmosferic și se închide etanș. Se lasă să se îmbibe gazda anorganică cu soluția de inițiator în monomer, timp de 4 ore, la temperatura camerei (circa 22 °C), într-o baie de ultrasonare. Se introduce matrița într-o altă baie de ultrasonare, la temperatura de 70 °C, în care se menține timp de 11 ore. Se lasă matrița să se răcească în convecție naturală, până la temperatura camerei, se scoate din ea nanocompozitul polimeric, se macină într-o moară cu bile și se introduce într-un creuzet de alumină, cu capacitatea de 60 mL. Creuzetul se introduce într-un cuptor cu atmosferă controlată și se pornește încălzirea cu un gradient de încălzire de 6 °C/minut, de la temperatura camerei până la 295 °C, sub un curent de azot cu debitul de 4 L/oră. Se menține pe palier la 295 °C, timp de 1,5 ore, în curent de azot cu debitul de 7 L/oră. Apoi, se reia ridicarea temperaturii, cu un gradient de încălzire de 10 °C/minut, până la 570 °C. Se menține nanocompozitul la această temperatură, pe palier, timp de 6 ore, sub un debit de azot de 5 L/oră. Apoi, se reia ridicarea temperaturii cu un gradient de încălzire de 12 °C/minut, în curent de azot cu debitul de 6 L/oră până la temperatura de 1030 °C. Se menține materialul la această temperatură, pe palier,

timp de 2,2 ore, în curent de azot cu debitul de 8 L/oră. Se ridică din nou temperatura, cu un gradient de încălzire de 17 °C/minut, în curent de azot cu debitul de 12 L/oră, până la temperatura de 1280 °C și se menține materialul la această temperatură de palier timp de 3 ore, sub un debit de azot de 15 L/oră. Se oprește apoi încălzirea cuptorului și acesta se lasă să se răcească în convecție naturală sub un curent de azot cu debitul de 5 L/oră, până la 300 °C, după care se decuplează conexiunea la azot și se lasă să intre aerul atmosferic, răcirea continuând în aer liber până la temperatura camerei. Se obține o nitrură de titan cu puritatea de 99,2%.

Exemplul 8:

Într-o matriță de 50 mL se introduc 5 g de TiO₂ mezoporos. Se adaugă peste el 20 mL ST, conținând 1,2 % AIBN. Se lasă să se îmbibe static gazda anorganică cu soluția de inițiator în monomer, timp de 26 ore, la temperatura camerei (circa 22 °C). Se purjează matrița timp de 10 minute cu azot, pentru eliminarea aerului atmosferic și se închide etanș. Se introduce matrița într-o altă baie de ultrasonare, la temperatura de 80 °C, în care se menține timp de 10 ore. Se lasă matrița să se răcească în convecție naturală, până la temperatura camerei, se scoate din ea nanocompozitul polimeric, se macină într-o moară cu bile și se introduce într-un creuzet de alumina, cu capacitatea de 60 mL. Creuzetul se introduce într-un cuptor cu atmosferă controlată și se pornește încălzirea cu un gradient de încălzire de 5 °C/minut, de la temperatura camerei până la 285 °C, sub un curent de azot cu debitul de 6 L/oră. Se menține materialul pe palier, la 285 °C, timp de 3 ore, în curent de azot cu debitul de 5 L/oră. Apoi, se reia ridicarea temperaturii, cu un gradient de încălzire de 6 °C/minut, până la 590 °C. Se menține nanocompozitul la această temperatură, pe palier, timp de 3,5 ore, sub același debit de azot. Apoi, se reia ridicarea temperaturii cu un gradient de încălzire de 14 °C/minut, în curent de azot cu debitul de 5 L/oră până la temperatura de 1050 °C. Se menține materialul la această temperatură, pe palier, timp de 2 ore, în curent de azot cu debitul de 6 L/oră. Se ridică din nou temperatura, cu un gradient de încălzire de 15 °C/minut, în curent de azot cu debitul de 15 L/oră, până la temperatura de 1380 °C și se menține materialul la această temperatură de palier timp de 2 ore, sub un debit de azot de 18 L/oră. Se oprește apoi încălzirea cuptorului și acesta se lasă să se răcească în convecție naturală sub un curent de azot cu debitul de 4 L/oră, până la 300 °C, după care se decuplează conexiunea la azot și se lasă să intre aerul atmosferic, răcirea continuând în aer liber până la temperatura camerei. Se obține o nitrură de titan cu puritatea de 99,8%.

Exemplul 9:

Într-o matriță de 50 mL se introduc 5 g de TiO_2 mezoporos. Se adaugă peste el 9 mL ST, conținând 0,7 % AIBN. Se purjează matrița timp de 10 minute cu azot, pentru eliminarea aerului atmosferic și se închide etanș. Se lasă să se îmbibe gazda anorganică cu soluția de inițiator în monomer, timp de 3,5 ore, la temperatura camerei (circa 22 °C), într-o baie de ultrasonare. Se introduce matrița într-o altă baie de ultrasonare, la temperatura de 75 °C, în care se menține timp de 15 ore. Se lasă matrița să se răcească în convecție naturală, până la temperatura camerei, se scoate din ea nanocompozitul polimeric, se macină într-o moară cu bile și se introduce într-un creuzet de alumina, cu capacitatea de 60 mL. Creuzetul se introduce într-un cuptor cu atmosferă controlată și se pornește încălzirea cu un gradient de încălzire de 10 °C/minut, de la temperatura camerei până la 295 °C, sub un curent de azot cu debitul de 8 L/oră. Se menține materialul pe palier, la 295 °C, timp de 2,8 ore, în curent de azot cu debitul de 6 L/oră. Apoi, se reia ridicarea temperaturii, cu un gradient de încălzire de 9 °C/minut, până la 575 °C. Se menține nanocompozitul la această temperatură, pe palier, timp de 4,5 ore, sub același debit de azot. Apoi, se reia ridicarea temperaturii cu un gradient de încălzire de 16 °C/minut, în curent de azot cu debitul de 7 L/oră până la temperatura de 975 °C. Se menține materialul la această temperatură, pe palier, timp de 2,5 ore, în curent de azot cu debitul de 5 L/oră. Se ridică din nou temperatura, cu un gradient de încălzire de 20 °C/minut, în curent de azot cu debitul de 10 L/oră, până la temperatura de 1425 °C și se menține materialul la această temperatură de palier timp de 4 ore, sub un debit de azot de 16 L/oră. Se oprește apoi încălzirea cuptorului și acesta se lasă să se răcească în convecție naturală sub un curent de azot cu debitul de 6 L/oră, până la 300 °C, după care se decuplează conexiunea la azot și se lasă să intre aerul atmosferic, răcirea continuând în aer liber până la temperatura camerei. Se obține o nitrură de titan cu puritatea de 99,7%.

PROCEDEU DE OBȚINERE A NITRURII DE TITAN VIA NANOCOMPOZITE POLIMERICE ANORGANIC-ORGANICE

REVENDICARE

1. Procedeu de obținere a nitrurii de titan via nanocompozite polimerice anorganic-organice caracterizat prin aceea că TiO_2 mezoporos este îmbibat la temperatura camerei (cca $22\text{ }^{\circ}C$), timp de 20...28 ore, static, sau timp de 2...4 ore, în baie de ultrasonare, cu o soluție de azoizobutirodinitril în acrilonitril sau în acetat de vinil sau în stiren, având o concentrație de azoizobutirodinitril de 0,5...1,5%, raportul masic între faza organică lichidă și faza anorganică solidă fiind de 40...80: 60...20, după care se face polimerizarea gazdă-oaspete a monomerului vinilic, într-o baie de ultrasonare, la temperatura de $65-80\text{ }^{\circ}C$, timp de 8-28 ore, nanocompozitul polimeric anorganic-organic obținut este apoi măcinat și supus unui tratament termic în mai multe etape: o primă etapă, în curent de aer sau de azot, cu debitul de 4...8 L/oră, cu temperatura de palier de $280...320\text{ }^{\circ}C$, timp de 1,5...3 ore, cu un gradient de încălzire de la temperatura camerei la temperatura de tratare de 5...10 $^{\circ}C$ /minut, o a doua etapă, în curent de azot, cu debitul de 4...8 L/oră, la temperatura de palier de $520...600\text{ }^{\circ}C$, timp de 3...6 ore, cu un gradient de încălzire de la temperatura de tratare din prima etapă, până la temperatura de tratare din a doua etapă de 5...10 $^{\circ}C$ /minut, o a treia etapă, opțională, la temperatura de palier de $950...1050\text{ }^{\circ}C$, timp de 1,5...3 ore, în curent de azot, cu debitul de 4...8 L/oră, cu un gradient de încălzire de la temperatura de tratare din a doua etapă, până la temperatura de tratare din a treia etapă de 10...20 $^{\circ}C$ /minut și o ultimă etapă la temperatura de palier de $1200...1450\text{ }^{\circ}C$, timp de 1,5...4 ore, în curent de azot, cu debitul de 10...20 L/oră, cu un gradient de încălzire de la temperatura de tratare din penultima etapă, până la temperatura de tratare din ultima etapă de 10...20 $^{\circ}C$ /minut, urmată de răcirea în convecție naturală, sub curent de azot, cu debitul de 4...8 L/oră, până la $300\text{ }^{\circ}C$, și apoi în aer liber, până la temperatura camerei.