



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00813

(22) Data de depozit: 14/12/2022

(41) Data publicării cererii:  
28/04/2023 BOPI nr. 4/2023

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,  
BD.BIRUIŢEI NR.102, PANTELIMON, IF,  
RO

(72) Inventatori:  
• PITICESCU ROXANA MIOARA,  
ȘOS.NICOLAE TITULESCU NR.155, BL.21,  
SC.C, ET.2, AP.90, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• CIOBOTA CRISTINA FLORENTINA,  
STR.M.E.BUTEICA, NR.8, BL.62, AP.37,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;  
• CHIRIAC ȘTEFANIA, STR.BRUTĂRIEI,  
NR.19, SAT JIJILA, COMUNA JIJILA, TL,  
RO;  
• BOGDĂNESCU CRISTIAN,  
STR. LIVIU REBREANU NR. 13A, BL. N20,  
SC. 1, AP. 23, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO

(54) PROCEDEU HIDROTERMAL PENTRU SINTEZA  
STRUCTURILOR PEROVSKITICE DE TIPUL BCZT

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu hidrotermal pentru obținerea *in situ* a unui material perovskitic de tip  $Ba_xCa_{(1-x)}Zr_yTi_{(1-y)}O_3$  (BCZT) cu proprietăți piezoelectrice, sub formă de pulbere nanostructurată, materialul piezoelectric fiind utilizat pe scară largă în domenii de înaltă tehnologie cum sunt senzorii, traductoarele cu ultrasunete sau transformatoarele. Procedeu conform invenției constă în obținerea unei suspensii folosind drept precursori  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  și soluții stoc de  $ZrO_2 \cdot Cl_2$ ,  $TiO_2 \cdot Cl_2$  și  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  precum și o soluție de KOH 10 M drept materie primă auxiliară pentru reglarea pH-ului, suspensia astfel obținută fiind transferată în vasul de teflon al unei autoclave unde are loc sinteza hidrotermală timp de 3 ore, la temperaturi cuprinse între 180...200°C și presiuni de 20...40 atm, urmat de spălare cu apă distilată caldă la 50°C până la un pH = 7 și uscarea până la greutate constantă la 100°C, precipitatul obținut este mojarat și apoi supus unui tratament termic de calcinare la 1200°C timp de 8 ore cu o viteză de încălzire de 10°C/minut, rezultând astfel o pulbere finală de BCZT fină și de culoare albă.

Revendicări: 1  
Figuri: 3

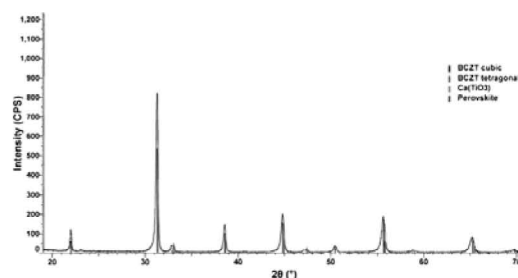
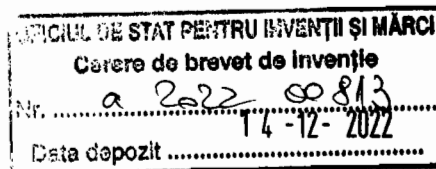


Fig. 1

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).





## PROCEDEU HIDROTERMAL PENTRU SINTEZA STRUCTURILOR PEROVSKITICE DE TIPUL BCZT

Invenția se referă la obținerea in-situ a unui material perovskitic de tip  $Ba_xCa_{(1-x)}Zr_yTi_{(1-y)}O_3$  (BCZT) cu proprietăți piezoelectrice, sub formă de pulbere nanostructurată, prin sinteză hidrotermală.

Materialele piezoelectrice sunt materiale funcționale cu o importanță deosebită ce pot fi utilizate pe scară largă în aplicații din domenii de înaltă tehnologie precum senzori, traductoare cu ultrasunete sau transformatoare[1]. De-a lungul timpului, atenția cercetătorilor a fost îndreptată către dezvoltarea de materiale piezoelectrice pe bază de plumb, precum titanatul de plumb sau zircono-titanatul de plumb (PZT), datorită proprietăților lor extraordinare[2]. Cu toate acestea, în ultimele decenii, din cauza restricțiilor de mediu legate de toxicitatea ionilor de plumb, necesitatea dezvoltării unor înlocuitori, a dus la descoperirea și dezvoltarea unei noi clase de materiale pe bază de titanat de bariu,  $BaTiO_3$  având în vedere proprietățile feroelectrice și piezoelectrice ridicate ale acestuia[3]. Totuși, spre deosebire de ceramica perovskitică de tip PZT, titanatul de bariu pur prezintă atât o constantă dielectrică ( $\epsilon_r$ ) scăzută cât și un coeficient piezoelectric ( $d_{33}$ ) insuficient pentru diferite aplicații. Pentru a înlătura aceste dezavantaje și a îmbunătăți proprietățile electrice ale materialului, cercetătorii s-au concentrat asupra unei strategii de dopaj în rețeaua titanatului de bariu[3]. Astfel, în anul 2009 s-a reușit obținerea unui material perovskitic de tip BCZT,  $(Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$  pentru care s-a determinat un coeficient piezoelectric  $d_{33}$  cu valoarea de 620 pC/N comparabilă cu valoarea înregistrată anterior pentru materialele de tip PZT ( $d_{33} = 500-620$  pC/N) [4]. Așadar, de-a lungul timpului atenția cercetătorilor a fost îndreptată către sinteza materialelor de tip BCZT și pentru o lungă perioadă de timp aceștia au utilizat metoda de sinteză în fază solidă care are însă două dezavantaje importante precum: temperatura de sinterizare ridicată (1350°C-1450°C) și consumul de energie foarte mare[5]. Astfel, pentru a elimina aceste dezavantaje din ce în ce mai mulți cercetători au început să studieze diferite metode de sinteză pentru materialele perovskitice de tip BCZT.

În brevetul chinezesc CN106278257A (**Preparation method of high-density barium calcium zirconate titanate lead-free ferroelectric ceramic**) [6], autorii descriu obținerea unui material BCZT prin metoda sinterizării în scânteie de plasmă urmată de un tratament termic de recoacere.

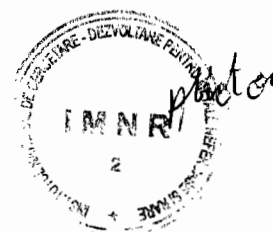


Într-un alt brevet CN107324803A (**Coprecipitation preparation method for calcium barium zirconate titanate leadless piezoelectric ceramic material**) [7], este prezentată metoda coprecipitării ca o soluție pentru sinteza de materiale BCZT cu o temperatură de calcinare și de sinterizare mai scăzută dar și cu o mai bună uniformitate morfologică.

Metoda de sinteză sol-gel este menționată de asemenea ca o posibilă alternativă în brevetul chinezesc CN113548889A (**Rare-earth doped BCZT piezoelectric nanofiber as well as preparation method and application thereof**) [8], în timp ce autorii unui alt brevet CN106986634A (**Barium zirconate titanate calcium-based piezoelectric ceramic and preparation method thereof**) [9] demonstrează posibilitatea utilizării unei metode sol-gel modificate ce presupune tratarea precursorului polimeric cu un amestec de acid citric și alcool, obținându-se în final o ceramică cu structură stabilă și cu un grad mare de densificare fără a fi nevoie de o sinterizare cu presiune.

Spre deosebire de brevetul coreean KR20090062838A (**The preparing method of multicomponent perovskite nano-powder using hydrothermal synthesis**) [10] în care s-a descris obținerea prin sinteză hidrotermală a unui material perovskitic multicomponent de tip  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ , prezenta invenție se bazează pe utilizarea metodei de sinteză hidrotermală pentru obținerea materialului perovskitic de tip BCZT. Principalele avantaje ale utilizării acestei metode constau în consumul redus de energie, desfășurarea reacțiilor hidrotermale fără degajarea unor compuși volatili toxici în timpul sintezei, favorizarea interacțiunilor dintre precursori datorită presiunii create deasupra mediului de reacție, prin barbotarea de gaz inert (argon), obținerea într-o singură etapă a unor materiale nanostructurate dar și lucrul în suspensii apoase, fără utilizarea de solvenți organici.

Prin aplicarea prezentei invenții, se poate obține in-situ pulbere nanostructurată de BCZT prin sinteză hidrotermală folosind drept precursori  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  și soluții stoc de  $\text{ZrO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{Cl}_2$  și  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  precum și o soluție de KOH 10 M drept materie primă auxiliară pentru reglarea pH-ului. Suspensia preparată astfel este transferată în vasul de teflon al autoclavei unde are loc sinteza hidrotermală la temperatură de 180...200°C și presiune de 20...40 atm timp de 3 ore. Precipitatul obținut este uscat în etuvă, mojarat și apoi supus unui tratament termic de calcinare la 1200°C timp de 8h.



Figurile și tabelele atașate reprezintă:

- **Figura 1.** Spectru de difracție de raze X pentru pulberea BCZT obținută in-situ prin sinteză hidrotermală
- **Tabel 1.** Fazele cristaline identificate cu ajutorul analizei de difracție de raze X pentru pulberea BCZT obținută in-situ prin sinteză hidrotermală
- **Figura 2.** Imagini de microscopie electronică de baleiaj pentru pulberea BCZT obținută in-situ prin sinteză hidrotermală: a)mag 5000x; b)mag 20000x;
- **Figura 3.** Spectrul EDS înregistrat pentru pulberea BCZT obținută in-situ prin sinteză hidrotermală

Conform invenției, pulberea de BCZT obținută este constituită dintr-un amestec de 3 faze cristaline: BCZT cristalizat în sistem cubic, BCZT cristalizat în sistem tetragonal și perovskit/titanat de calciu cristalizat în sistem ortorombic (Figura 1). De asemenea, cu ajutorul imaginilor de microscopie electronică de baleiaj se observă că pulberea de BCZT obținută aplicând invenția dată, prezintă agregate granulare de formă neregulată și dimensiuni de până la zeci de micrometri (Figura 2). Acestea sunt alcătuite din cristale cu simetrie tetragonală și cubică, ce formează microstructuri dendritice.

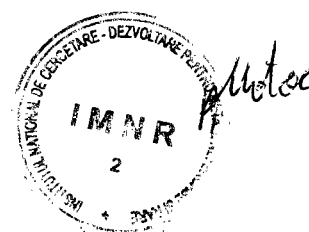
Mai mult decât atât, analiza chimică semicantitativă EDS a pulberii de BCZT sintetizată conform invenției prezentate, pune în evidență prezența următoarelor elemente: Ba, Ca, Zr, Ti, O cu procente atomice și de masă prezentate în Figura 3, demonstrând obținerea unei substanțe pure, fără impurități.

Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, fără ca acesta să limiteze utilizarea acestui procedeu în domeniul tehnic propus.



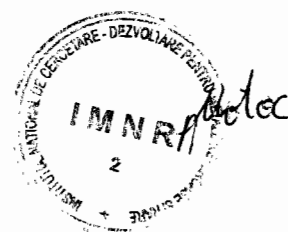
**Exemplul 1**

Pentru a obține 40 g de material perovskitic de tip BCZT cu formula  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ , se măsoară, cu exactitate, 31,28 mL soluție de  $\text{ZrO}_2\text{Cl}_2$  (107.73 g/L Zr), 197.82 mL soluție de  $\text{TiO}_2\text{Cl}_2$  (35.74 g/L Ti), 61.8 mL soluție  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (35.6 g/L Ca) și se omogenizează prin agitare magnetică în 2500 mL apă distilată. Se dizolvă apoi 61,11 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (exces de 50% Ba), se amestecă și apoi se adaugă un volum bine determinat de soluție de KOH 10M, astfel încât pH-ul soluției să ajungă la valoarea 13. Suspensia astfel obținută se introduce în autoclavă pentru sinteza hidrotermală la temperatura de 180..200°C și presiunea 20..40 atm, timp de 3 ore. După tratamentul hidrotermal, suspensia se spală cu apă distilată caldă și se filtrează până la pH=7. Precipitatul obținut, se usucă în etuvă și apoi se mojarază obținându-se o pulbere fină, de culoare albă care este apoi calcinată într-un cuptor electric la 1200°C timp de 8h cu o viteză de încălzire de 10°C/min. Pulberea obținută după calcinare este din nou mojarată, cântărită și etichetată.



**Bibliografie**

1. Madhu Babu, V.; Paul Praveen, J.; Das, D. Synthesis and Aging Behaviour Study of Lead-Free Piezoelectric BCZT Ceramics. *Chem Phys Lett* **2021**, *772*, doi:10.1016/j.cplett.2021.138560.
2. Ji, W.; Fang, B.; Lu, X.; Zhang, S.; Yuan, N.; Ding, J. Tailoring Structure and Performance of BCZT Ceramics Prepared via Hydrothermal Method. *Physica B Condens Matter* **2019**, *567*, 65–78, doi:10.1016/j.physb.2019.02.058.
3. Hanani, Z.; Ablouh, E.H.; Amjoud, M. 'barek; Mezzane, D.; Fourcade, S.; Gouné, M. Very-Low Temperature Synthesis of Pure and Crystalline Lead-Free Ba.85Ca.15Zr.1Ti.9O3 Ceramic. *Ceram Int* **2018**, *44*, 10997–11000, doi:10.1016/j.ceramint.2018.03.022.
4. Liu, W.; Ren, X. Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics. *Phys Rev Lett* **2009**, *103*, doi:10.1103/PhysRevLett.103.257602.
5. Chen, X.; Chao, X.; Yang, Z. Submicron Barium Calcium Zirconium Titanate Ceramic for Energy Storage Synthesised via the Co-Precipitation Method. *Mater Res Bull* **2019**, *111*, 259–266, doi:10.1016/j.materresbull.2018.11.025.
6. CN106278257A\_Description\_20220816\_1341.
7. CN107324803A\_Description\_20220816\_1338.
8. CN113548889A\_Description\_20220816\_1339.
9. CN106986634A\_Description\_20220816\_1345.
10. KR20090062838A\_Description\_20220816\_1338.

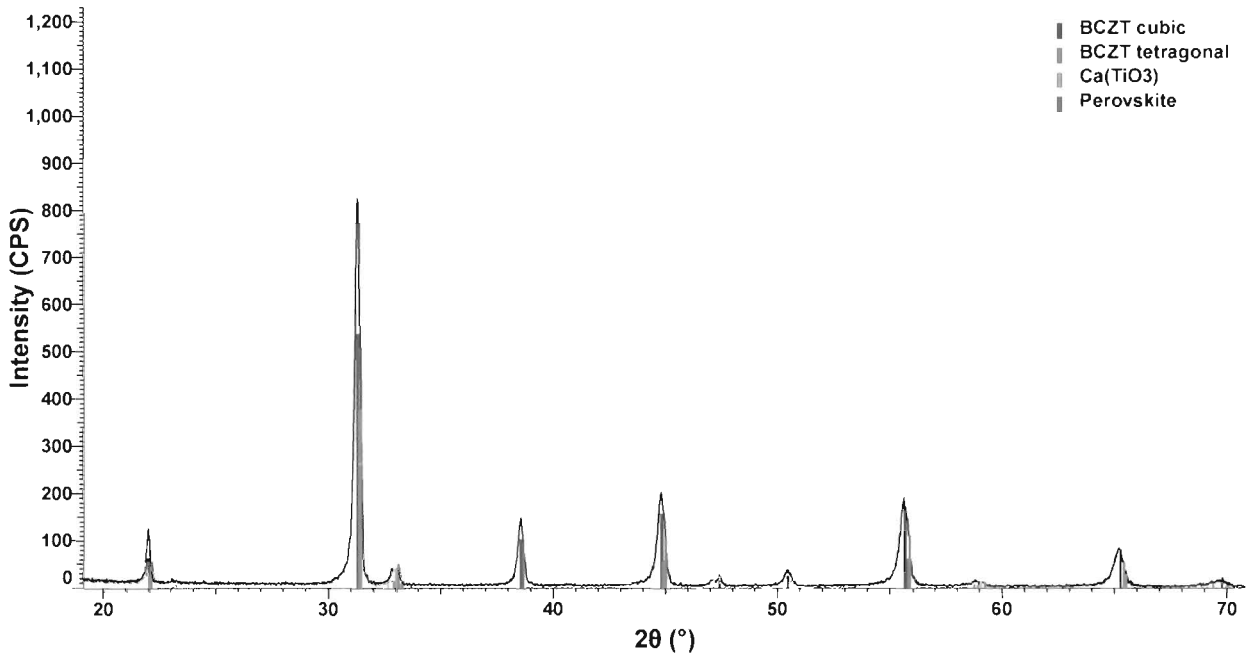


### Revendicări

1. Procedeu de obținere a pulberii nanostructurate de BCZT, **caracterizat prin aceea că**, materialul este obținut prin tratament hidrotermal in-situ timp de 3 ore la temperaturi de 180...200°C și presiuni de 20...40 atm, urmat de spălare cu apă distilată caldă (50°) până la pH=7 și uscare până la greutate constantă la 100°C. Precipitatul obținut este mojarat și apoi supus unui tratament termic de calcinare la 1200°C timp de 8 ore cu o viteză de încălzire de 10°C/min rezultând astfel pulberea finală de BCZT fină și de culoare albă.



## Figuri și tabele

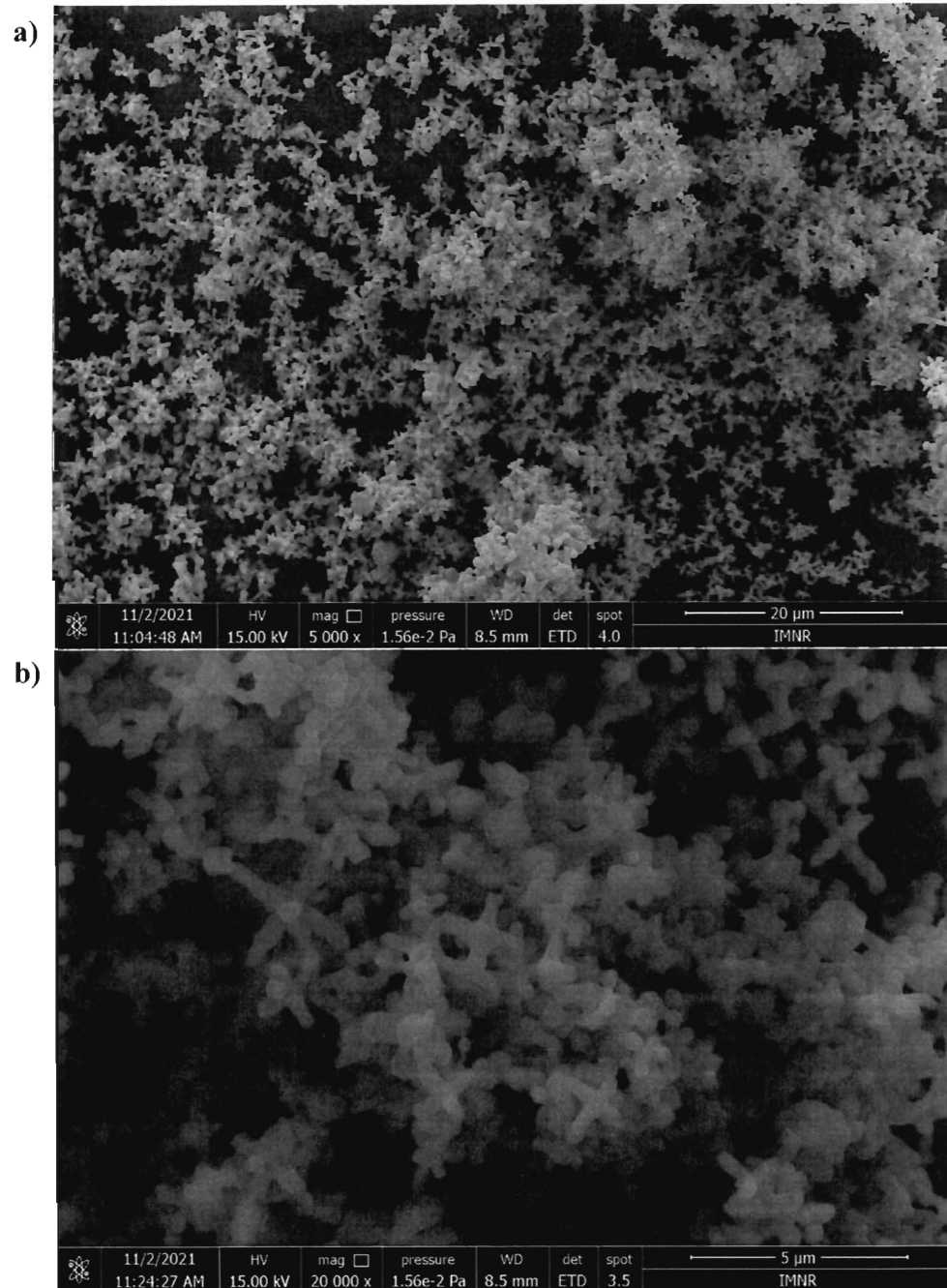


**Figura 1.** Spectru de difracție de raze X pentru pulberea BCZT obținută in-situ prin sinteză hidrotermală

Nume Compus	Referință PDF	Formula chimică	Sistem de cristalizare
BCZT cub	00-063-0619	$\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.80}\text{Zr}_{0.198}\text{O}_3$	Cubic
BCZT - tetr	01-081-9323	$(\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3)_{0.85}((\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3)_{0.15}$	Tetragonal
Perovskite	01-081-0562	$\text{Ca}(\text{TiO}_3)$	Ortorombic

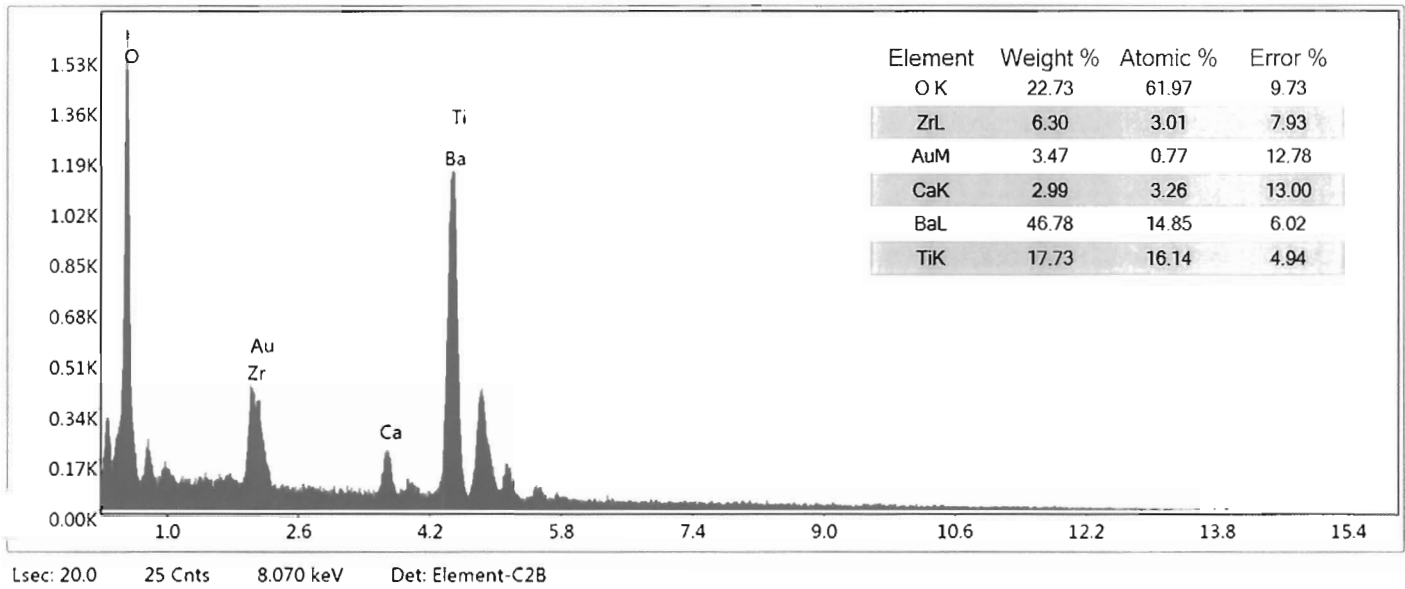
**Tabel 1.** Fazele cristaline identificate cu ajutorul analizei de difracție de raze X pentru pulberea BCZT obținută in-situ prin sinteză hidrotermală





**Figura 2.** Imagini de microscopie electronică de baleiaj pentru pulberea BCZT obținută in-situ prin sinteză hidrotermală: a)mag 5000x; b)mag 20000x;





**Figura 3.** Spectrul EDS înregistrat pentru pulberea BCZT obținută in-situ prin sinteză hidrotermală