



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00822

(22) Data de depozit: 20/12/2022

(41) Data publicării cererii:  
28/06/2024 BOPI nr. 6/2024

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

(72) Inventatori:  
• CIOBOTA CRISTINA FLORENTINA,  
STR.M.E.BUTEICA, NR.8, BL.62, AP.37,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

• PITICESCU RADU ROBERT,  
ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR. 155,  
BL.21, SC. C, ET. 2, AP. 90, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• SOBETKII ARCADII, STR.MAGNOLIEI,  
NR.101, AP.2, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• MOȘINOIU LAURENȚIU-FLOREN,  
SAT RUGINEȘTI, COMUNA RUGINEȘTI,  
VN, RO;  
• MOTOC ADRIAN MIHAIL, STR. PAȘCANI  
NR.9, BL.TD35, SC.A, ET.10, AP.64,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU HIDROTERMAL PENTRU SINTEZA  
PULBERILOR NANOSTRUCTURATE MULTICOMPONENT  
PE BAZĂ DE PĂMÂNTURI RARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu hidrotermal pentru obținerea pulberilor nanostructurate de oxizi pe bază de pământuri rare destinate aplicațiilor în domeniul barierele termice de tipul  $(La_{0,2}Sm_{0,2}Yb_{0,2}Nd_{0,2})_2O_3$  denumit și LSGYN. Procedeu de obținere a pulberilor nanostructurate conform invenției constă în utilizarea unui tratament hidrotermal *in situ* timp de două ore la temperaturi cuprinse între 180...200°C și presiuni de 20...60 atm., urmat de spălare cu apă distilată caldă la 50°C, până la un pH = 7 și uscare la 100°C până la greutate constantă, obținându-se un precipitat care 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 LSGYN fină și de culoare albă.

Revendicări: 1  
Figuri: 3

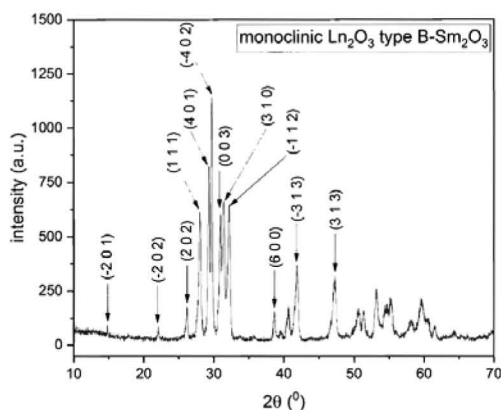


Fig. 1

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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	a 2022 oc 822
Data depozit .....	20-12-2022

## Procedeu hidrotermal pentru sinteza pulberilor nanostructurate multicomponent pe bază de pământuri rare

Invenția se referă la un procedeu de obtinere a pulberilor nanostructurate de oxizi multicomponent pe baza de pamanturi rare destinate aplicatiilor in domeniul barierelor termice de tipul  $(La_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Nd_{0.2})_2O_3$  denumit si LSGYN.

Succesul în identificarea unui nou material cu o structură dezordonată complet, cu proprietăți îmbunătățite, costuri scazute și o mai bună compatibilitate cu mediul, constituie o bază de plecare pentru dezvoltarea de noi tehnologii și produse. In 2015, Rost et al [1] au obținut un oxid monofazic conținând cinci ioni de metale tranziționale în cantități echiatomice ( $Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O$ ). Noul material a fost denumit oxid stabilizat entropic (ESO) datorită entropiei înalte configuraționale posibile într-un sistem multicomponent.

Posibilitatea sintetizării unui oxid format din cinci elemente într-o singură fază este surprinzătoare, mai ales dacă luăm în considerare că unii oxizi binari ai acestor elemente au structuri cristaline diferite în formă pură (ex: ZnO tip wurzit hexagonal, CuO monoclinic). Ideea originală vine din domeniul aliajelor metalice multicomponent, cunoscute ca și aliaje cu entropie înaltă (HEA), definite ca soluții solide care conțin elemente multiple (cinci sau mai multe) în proporții echimolare sau aproape echimolare.

De asemenea, oxizii multicomponent pot face parte din categoria oxizilor cu entropie înaltă, care reprezintă o clasă emergentă de compuși, cu proprietăți promițătoare pentru domeniul electronic, magnetic și termic [2].

Oxizii cu entropie înaltă trebuie să prezinte o structură cristalină omogenă, iar soluția solidă să aibă entropie configurațională înaltă ( $> 1.5 R/mol$ , unde R este constanta gazelor). In cazul compușilor perovskitici factorul de toleranță Goldschmid  $t$  trebuie să fie cât mai apropiat de 1, adică structura cristalină să fie cât mai apropiată de cea cubică.

Oxizi cu entropie înaltă pe bază de pământuri rare s-au obținut prin diverse metode: metoda reacției în stare solidă [2] prin metoda combustiei soluției [3] prin metoda sprai piroliză nebulizatoare (NSP) [4].

In brevetul cu nr. CN112340787A [5] se revendică obținerea oxidului cu entropie înaltă  $(CoCrMnNiZn)_3O_4$  obținut într-o singură fază de tip spinel prin metoda sol-gel.



În brevetul cu nr. US2022134316 (A1) [6] se revendică metoda sol-gel de obținere a oxizilor cu entropie înaltă, folosind elemente ca Al, La, Nd, Pr, Sm, Y, Zr și Ce. Această metodă constă în dizolvarea unui agent de complexare polimeric în care se dizolvă sărurile metalice ale elementelor menționate mai sus. Se complexează cationii metalici dizolvați cu grupări funcționale polimerice. Apoi, soluția apoasă se usucă pentru a forma gelul, acesta este calcinat în atmosfera de oxigen pentru a obține o suprafață specifică mare, și un oxid cu entropie înaltă având structura de tip fluorură.

Într-un alt brevet US2021347699 (A1) [7], se revendică o acoperire de tipul barieră termică pe bază de oxizi cu entropie înaltă de tipul  $MxOy$ , unde M poate fi : Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Ni, Cu, or Zn, și/sau cel puțin unul din grupa lantanidelor La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb sau Lu.

Acoperirea termică este monofazică pe un interval de temperatură cuprins între temperatura camerei și 1100 °C.

Prin aplicarea prezentei invenții, se pot obține in-situ oxizi multicomponent pe bază de pământuri rare  $(La_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Nd_{0.2})_2O_3$  prin sinteză hidrotermală folosind drept precursori  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (ALFA AESAR) p.a. 99.9%,  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (ACROS ORGANICS) p.a. 99.9%,  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , (ALFA AESAR) 99.9%,  $YbCl_3 \cdot 6H_2O$  (ALFA AESAR) 99.9%,  $Nd_2O_3$  (ARCOS ORGANICS) 99.9%. Cantitățile de azotați de La, Sm, Gd, Cu precum și clorura de Yb și oxidul de Nd au fost cântărite în acord cu formula teoretică a compușilor. S-a utilizat 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...60 atm timp de 2 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.** Spectrul de difracție de raze X pentru pulberea LSGYN obținută in-situ prin sinteză hidrotermală
- **Tabel 1.** Fazele cristaline identificate cu ajutorul analizei de difracție de raze X pentru pulberea LSGYN obținută in-situ prin sinteză hidrotermală
- **Figura 2.** Imagini de microscopie electronică de baleiaj pentru pulberea LSGYN obținută in-situ prin sinteză hidrotermală
- **Figura 3.** Calorimetrie cu Scanare Diferentiala/Termogravimetrie pentru proba LSGYN

Conform invenției, pulberea de LSGYN obținută este constituită dintr-o singură fază cristalină: în sistem monoclinic. (Figura 1), dimensiunea medie de cristalit este de 31 nm. De asemenea, cu ajutorul imaginilor de microscopie electronică de baleiaj se observă că pulberea de LSGYN obținută, aplicând invenția dată, prezintă o structură cu forme rotunjite și dimensiuni cuprinse între 70-220 nm (Figura 2). Analiza DSC (Fig.3) pune în evidență stabilitatea termică a pulberii până la temperatura de 1200 °C.

Analiza DRX a pulberii de LSGYN a pus în evidență prezența unui compus monofazic cu structura monoclinică de tipul  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , aceste rezultate corelate cu cele de calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC/TG) pot reprezenta baza de plecare către compușii cu entropie înaltă.

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 oxizi multicomponent de tip LSGYN cu formula  $(La_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Nd_{0.2})_2O_3$  se măsoară, cu exactitate: 9.78 g  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 10.04 g  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 10.18 g  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 8.75 g  $YbCl_3 \cdot 6H_2O$  și 7.6 g  $Nd_2O_3$ . Se folosesc 2500 ml apă distilată 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..60 atm, timp de 2 ore. După tratamentul hidrotermal, suspensia se spală cu apă distilată 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. Rost CM, Sachet E, Borman T, et al. Entropy-stabilized oxides. Nat Commun. 2015;6:8485
2. A. Kumar, D. Dragoie, D. Berardan, N. Dragoie, Thermoelectric properties of high-entropy rare-earth cobaltates, Journal of Materiomics xxx (xxxx) xxx, <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2022.08.001>
3. S. V. Ushakov, S. Hayun, W. Gong, A. Navrotsky, Thermal Analysis of High Entropy Rare Earth Oxides, Materials 2020, 13, 3141; doi:10.3390/ma13143141
4. Ralf Witte, Abhishek Sarkar, Robert Kruk, Benedikt Eggert, Richard A. Brand, Heiko Wende, Horst Hahn, High entropy oxides: An emerging prospect for magnetic rare earth - transition metal Perovskites, Phys. Rev. Materials 3, 034406 (2019), <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.034406>].
5. CN112340787A, Single-phase spinel-type high-entropy oxide and its preparation method and application
6. US2022134316 (A1), Synthesis of high surface area, high entropy oxides.
7. US2021347699 (A1), HIGH-ENTROPY OXIDES FOR THERMAL BARRIER COATING (TBC) TOP COATS.





### Revendicări

1. Procedeu de obținere a pulberilor nanostructurate de LSGYN **caracterizat prin aceea că**, materialul este obținut prin tratament hidrotermal in-situ timp de 2 ore la temperaturi de 180...200°C și presiuni de 20...60 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 LSGYN fină și de culoare albă.



## Figuri și tabele

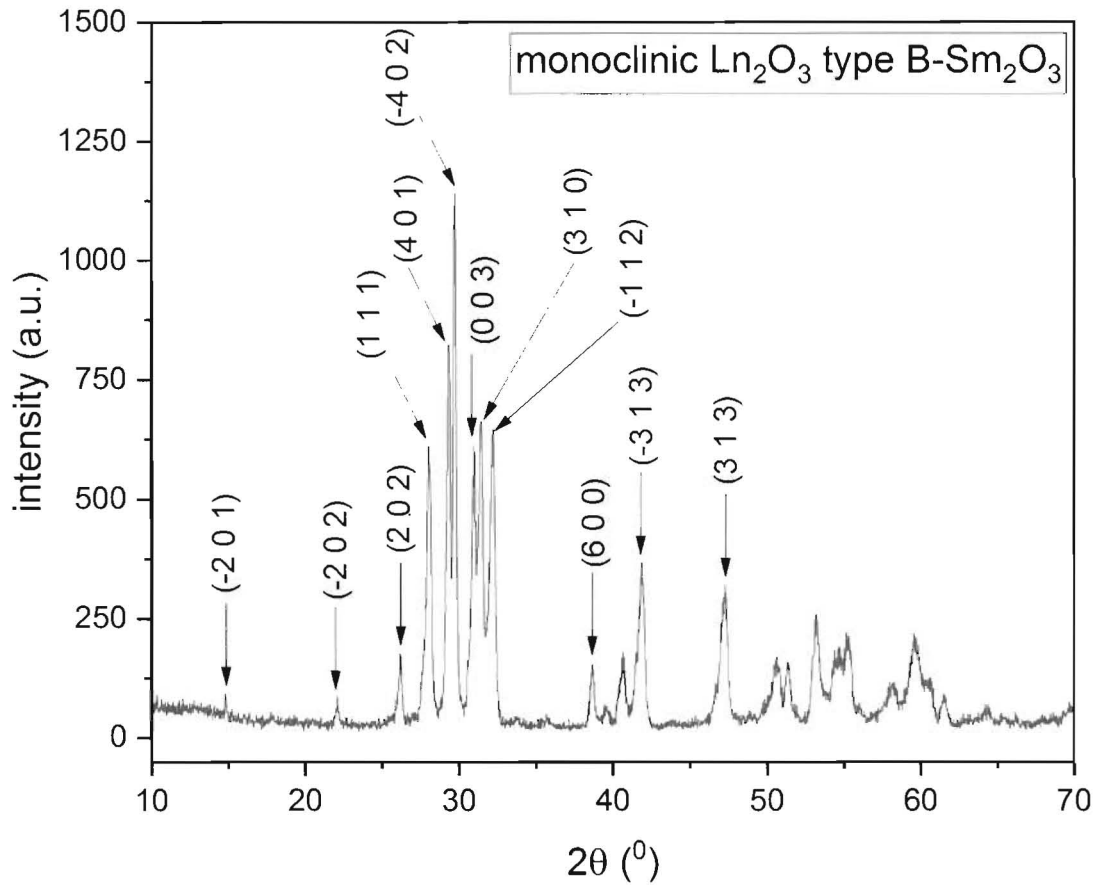


Fig. 1. Spectrul DRX al LSGYN

Tabel 1. Fazele cristaline identificate cu ajutorul analizei de difracție de raze X pentru pulberea LSGYN

Parametru	valoare	Unitate de măsură
Sistem de cristalizare	Monoclinic PDF 00-032-0354.	
Simetrie (grup de spațiu)	C 2/m	
a	14,289	Å
b	3,615	Å
c	8,872	Å
$\alpha$	90	°
$\beta$	100.659	°
$\gamma$	90	°
Dimensiune medie de cristalite	31	nm
Factor de corelare $\chi^2$	3.2	





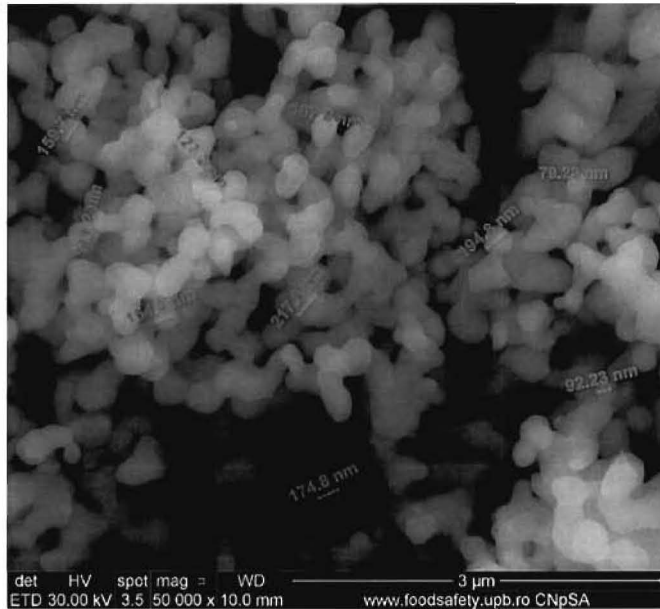


Fig. 2 Microscopie electronică de baleiaj pentru proba LSGYN

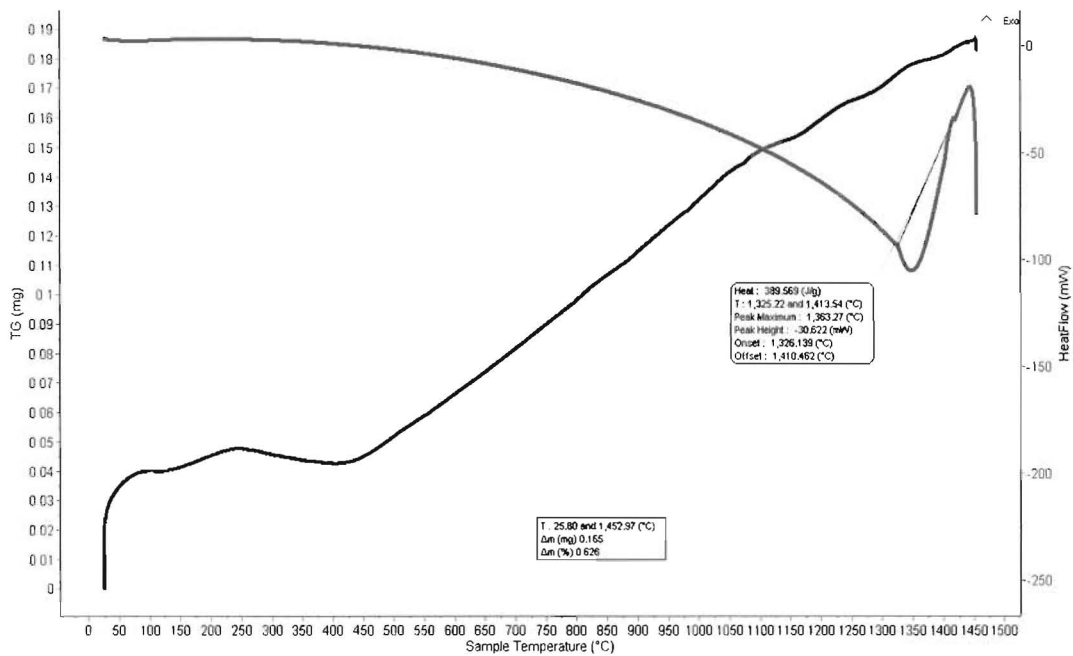


Fig. 3. Calorimetrie cu Scanare Diferențială/Termogravimetrie pentru proba LSGYN