

ROMÂNIA

DUPLICAT



ELIBERAT INVENTATORULUI
în baza Art.35 alin.(2),
din Legea nr.64/1991 republicată

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI

Brevet de invenție

Nr. 126395

Acordat în temeiul Legii nr.64/1991 privind brevetele de invenție, republicată în Monitorul Oficial al României, Partea I, nr.541, din 08 august 2007.

Titular: INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA, TIMIȘOARA, TM, RO

Titlul invenției: PROCEDU DE SINTEZĂ DE NANOPARTICULE DE HEMATITĂ

Inventatori: CHIRIȚĂ MIHĂILĂ ION MARIUS, TIMIȘOARA, TM, RO; BĂNICĂ RADU, DEVA, HD, RO; DABICI ANAMARIA, GHIRODA, TM, RO; GROZESCU IOAN, GHIRODA, TM, RO

Descrierea invenției, revendicările și desenele la care se face referință în acestea, fac parte integrantă din prezentul brevet de invenție.

Durata brevetului de invenție este de 20 ani, cu începere de la data de 07.10.2009, cu condiția plății taxelor anuale de menținere în vigoare a brevetului.

Confirma cele de mai sus prin
semnarea și aplicarea sigilului
Director General



București, Data eliberării 30.07.2014



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00801**

(22) Data de depozit: **07.10.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.07.2014** BOPI nr. 7/2014

(41) Data publicării cererii:

30.06.2011 BOPI nr. 6 /2011

(73) Titular:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE- DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:

• CHIRIȚĂ MIHĂILĂ ION MARIUS,
STR.PIATRA CRAIULUI NR.3, SC.D2+3,
AP.26, TIMIȘOARA, TM, RO;
• BĂNICĂ RADU, STR.HOREA NR.180,
DEVA, HD, RO;
• DABICI ANAMARIA, STR.DUNĂREA
NR.160, GHIRODA, TM, RO;
• GROZESCU IOAN, STR.DUNĂREA
NR.160, GHIRODA, TM, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

KAI LOON CHEN ET ALL.,
"ENHANCED AGGREGATION OF
ALGINATE- COATED IRON OXIDE
(HEMATITE) NANOPARTICLES IN THE
PRESENCE OF CALCIUM, STRONTIUM
AND BARIUM CATIONS"
CAP.2 "MATERIALS AND METHODS",
2.2 "PREPARATION AND
CHARACTERIZATION OF HEMATITE
NANOPARTICLES", PP.5921-5923,
LAFAYETTE COLLEGE, EASTON,
PENNSYLVANIA 18042 - 1782, MARCH 3,
2007; JIN HO BANG, KENNETH S.
SUSLICK, "SONOCHEMICAL SYNTHESIS
OF NANOSIZED HOLLOW HEMATITE",
UNIVERSITY OF ILLINOIS AT URBANA -
CHAMPAIGN, URBANA, ILLINOIS,
OCTOBER 26, 2006; JANA
DRBOHLAVOVA ET ALL., "PREPARATION
AND PROPERTIES OF VARIOUS
MAGNETIC NANOPARTICLES", BRNO,
CZ, www.mdpi.com/journal/sensors,
ISSN 1424-8220, 30 MARCH 2009

(54)

PROCEDEU DE SINTEZĂ DE NANOPARTICULE DE HEMATITĂ

Examinator: ing. TEODORESCU DANIELA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și
motivată, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de
invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii
hotărârii de acordare a acesteia

1 Inventția se referă la un procedeu de sinteză de nanoparticule de hematită, prin descom-
punere hidrotermală a complexului Fe-EDTA, utilizat în producerea de semiconductori cu bandă
3 interzisă mică, în domenii precum fotoelectrochimie, energie solară, fotocataliză, medicina
mediului, descompunerea apei etc.

5 Se cunosc procedee pentru sinteza hidrotermală, prin procedeul clasic, a nanocristalelor
oxidice în soluții acide sau bazice, la diferite temperaturi și grade de umplere a incintei de sin-
7 teză. Dezavantajele acestei metode constau în aceea că procesul de sinteză necesită prezența
unor aditivi, dimensiunea particulelor este situată în afara domeniului nanometric, dispersia
9 dimensională a particulelor este mare, iar calitatea materialului obținut este scăzută, însă unul
dintre cele mai mari dezavantaje ale metodelor hidrotermale de obținere a hematitei cunoscute
11 este acela că, în cele mai multe cazuri, se obțin structuri cristaline, polimorfe, ale oxidului feric,
cum ar fi hematită cu maghemita sau hematită combinată cu forma cristalină epsilon a oxidului
13 feric.

În literatura de specialitate, sunt extrem de puțin prezente metode de sinteză a hematitei
15 al cărei spectru de difracție să prezinte o stare cristalină pură, cu pik-uri distincte, aferente
formei hematită.

17 Problema pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea unui procedeu de obținere a
nanocristalelor de hematită (alfa Fe_2O_3), în mediu lichid, la temperaturi medii și presiune, prin
19 descompunerea hidrotermală a complexului Fe-EDTA (acid etilendiamino tetraacetic), cu
controlul riguros al dimensiunilor și al proprietăților morfostructurale ale acestor materiale.

21 Hematita (alfa Fe_2O_3) este una dintre cele patru forme polimorfe ale oxidului feric (alfa,
beta, gamma și epsilon). Structura cristalină a hematitei este similară cu a corindonului (6:4) alfa
23 Al_2O_3 . Anionii au o structură hexagonal compactă, iar cationii ocupă 2/3 din interstițiile
octoedrice formate, asigurând o distribuție uniformă a acestora. Altfel spus, la hematită, ionii de
25 oxigen sunt distribuiți hexagonal împachetat (trei axe coplanare cu 60 de grade între ele și o a
patra de mărime diferită, perpendiculară pe planul celor trei axe cu formele cele mai simple),
27 în care Fe este prezent numai în siturile octoedrale, spre deosebire de maghemita și magnetită,
unde ionii de oxigen sunt distribuiți într-o rețea cubică împachetată, înconjurați de atomi de Fier,
29 care ocupă atât locații tetraedrale, cât și locații octoedrale.

Capacitatea de magnetizare a hematitei este dependentă de temperatură, datorită
31 faptului că distanțele dintre atomi cresc cu creșterea temperaturii. În acest context, nanopar-
ticulele de hematită antiferomagnetice merită o atenție specială, cu atât mai mult cu cât aceasta
33 nu este un antiferomagnet tipic. Hematita mai este supranumită și magnetul fals, pentru că
momentele magnetice a două sublatice nu se anulează complet unul cu altul, rezultând un mic
35 moment magnetic în direcția planului de bază (antiferomagnetism).

Hematita prezintă un feromagnetism slab deasupra temperaturii de 263°K și un anti-
37 feromagnetism înclinat sub 263°K [3]. În bulk, la temperatura camerei, momentul magnetic al
hematitei este 1 emu/cm^3 . Modificarea proprietăților suprafeței, aproape și la suprafața particulei
39 rezultă din ruperea simetriei laticiei și din ruperea legăturilor care duc la o creștere a anizotropiei
siturilor pe suprafața specifică, micșorând ordinea (alinieră) spinilor. Mai mult, cuplajul spinilor
41 la interfața dintre diferitele suprafețe și structurile miezului magnetic poate duce la mărirea
anizotropiei de schimb. În sistemele de nanoparticule concentrate, interacțiunile de schimb între
43 particule, cu implicarea atomilor de suprafață, este posibilă, datorită faptului că particulele se
află în contact apropiat. În particular, efectele de suprafață joacă un rol dominant în comporta-
45 rea magnetică a nanoparticulelor antiferomagnetice, datorită momentului magnetic intrinsec mic.

Datorită potențialului lor, legat de investigarea efectelor de suprafață și magnetizare
47 inversă prin tunelare cuantică, nanoparticulele antiferomagnetice au început să redevină
interesante.

Proprietățile fotoresponsive ale hematitei au început să fie studiate intens în ultimii ani, mai ales, acelea cu aplicații în fotoelectroliza apei, efect fotovoltaic, efect fotocatalitic. Problema este să producem semiconductori ieftini, cu o bandă interzisă mică, care să fie capabili să absoarbă o mare cantitate de energie din spectrul solar. Hematita poate absorbi în spectrul vizibil. Fe (III) are o bandă interzisă de 2...2,1 eV și absoarbe de la 600 la 295 nm.

Invenția de față se referă la un procedeu nou de obținere a nanocristalelor de hematită (alfa Fe_2O_3), în mediu lichid, la temperaturi cuprinse între 150 și 250°C, și presiuni cuprinse între 20 și 40 bari, prin descompunerea hidrotermală a complexului Fe-EDTA (Ethilenediamine Tetraacetic Acid), cu controlul riguros al dimensiunilor și al proprietăților morfostructurale ale acestor materiale.

Procedeul de obținere a nanocristalelor de hematită, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că, pentru obținere de nanoparticule de hematită în stare cristalină pură, cu proprietăți controlate în mediu lichid, se descompune hidrotermal un complex Fe-EDTA, la o temperatură de 150...250°C și o presiune de 20...40 bari, într-un timp de autoclavare de 10...24 h.

Avantajele aplicării procedurii conform invenției constau în aceea că se pot obține materiale de calitate superioară, cu un consum redus de energie și timp, în lipsa aditivilor de sinteză, care ulterior trebuie îndepărtați prin diverse procedee postautoclavare, pe baza descompunerii, în mediul de sinteză din incintă, a complexului Fe-EDTA, în prezența unui mediu bazic și a unui oxidant, stimulând astfel procesul de cristalizare și dispersia dimensională a nanoparticulelor.

Procedeul conform invenției mai prezintă avantajul că se obțin nanomateriale de calitate superioară, cu dimensiune, fază cristalină, omogenitate dimensională și proprietăți, noi sau îmbunătățite, controlate.

Proprietățile semiconductoare ale hematitei sunt extrem de folositoare în domeniul fotoelectrochimiei, cu multiple aplicații pe subdomenii, cum ar fi conversia energiei solare, fotocataliza, senzorială, medicina mediului, descompunerea apei etc. Pe lângă proprietățile preponderent electrofotocatalitice ale hematitei, acest tip de material poate fi obținut cu costuri de producție minime, ceea ce îl face extrem de atractiv. În acest context, în ultima decadă, pe plan internațional, s-a pus un accent deosebit pe diversificarea metodelor de obținere a nanoparticulelor de hematită, metode care au urmărit obținerea de nanostructuri cristaline cu bune proprietăți electrofotocatalitice, la costuri de procesare minime.

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, pornind de la sinteza nanocristalelor de hematită, pe baza descompunerii, în mediul de sinteză din incintă, a complexului Fe-EDTA, în prezența unui mediu bazic și a unui oxidant, stimulând astfel procesul de cristalizare și dispersia dimensională a nanoparticulelor.

Prin procedeul descris în continuare, s-a obținut o hematită al cărei spectru de difracție prezintă pik-uri aferente tuturor planurilor de difracție ale hematitei și care pot furniza o identificare rapidă și neechivocă a acestei forme cristaline a oxidului feric, în stare pură.

Exemplu. Procedeul de sinteză a nanocristalelor de hematită are loc în patru secvențe distincte, după cum urmează:

Secvența 1. Această secvență se desfășoară în două etape. În prima etapă, soluția apoasă de sulfat dublu de fier și amoniu - $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, se amestecă, într-un pahar Berzelius, cu o cantitate de soluție de Na_4EDTA , necesară pentru a se obține un lichid de culoare roșiatică; în cadrul acestei secvențe, fierul este complexat de către complexonul Na_4EDTA ; iar în cea de-a doua etapă, se amestecă uree cu apă oxigenată, într-un pahar Berzelius, care să asigure dizolvarea ureei.

1 *Secvența 2.* Se amestecă soluția obținută în prima etapa a secvenței 1 cu soluția
obținută în etapa a doua a aceleiași secvențe și se introduc într-o autoclavă de teflon cu manta
3 de oțel, la un grad de umplere de 80%.

5 În cadrul acestei secvențe, ureea, prin descompunere în amoniac, asigură valoarea
optimă a pH-ului bazic, necesar sintezei nanoparticulelor de hematită.

7 *Secvența 3.* Se încălzește programat autoclava până la atingerea unei temperaturi de
proces de 230°C și o presiune de 20...40 bari, de preferință, de 30 bari, în funcție de gradul de
umplere a autoclavei, și se menține, la această temperatură și presiune constante, o perioadă
9 de timp de 20 h. Timpul de menținere se stabilește în funcție de dimensiunea nanoparticulelor,
pe care ne propunem să le obținem.

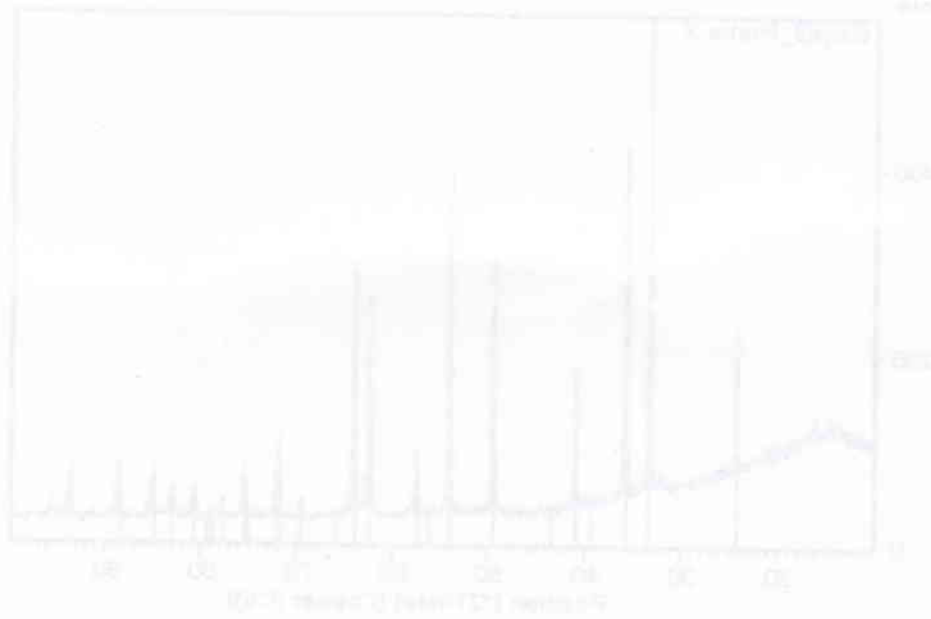
11 În timpul încălzirii, în jurul temperaturii de 140°C, complexul Fe-EDTA se descompune,
eliberând fierul care oxidează ulterior, datorită prezenței apei oxigenate. Formarea centrilor de
13 nucleație și creșterea propriu-zisă are loc la temperaturi cuprinse între 150 și 250°C.

15 *Secvența 4.* Se filtrează și se spală nanoparticulele obținute cu apa deionizată, după care
se usucă și se ambalează.

17 Urmând aceste secvențe, s-au obținut nanocristale de hematită de înaltă puritate.
Spectrul de difracție prezentat în figură scoate în evidență pik-urile aferente tuturor planurilor
de difracție ale hematitei și acestea permit o identificare rapidă și neechivocă a acestei forme
19 cristaline a oxidului feric.

Figura reprezintă spectrul de difracție de raze X, aferent nanocristalelor de hematită

Procedeu de obținere de nanoparticule de hematită în stare cristalină pură, cu proprietăți controlate în mediu lichid, caracterizat prin aceea că se descompune hidrotermal un complex Fe-EDTA, la o temperatură de 150...250°C și o presiune de 20...40 bari, într-un timp de autoclavare de 10...24 h.



RO 126395 B1 - Procedeu de obținere de nanoparticule de hematită în stare cristalină pură, cu proprietăți controlate în mediu lichid, caracterizat prin aceea că se descompune hidrotermal un complex Fe-EDTA, la o temperatură de 150...250°C și o presiune de 20...40 bari, într-un timp de autoclavare de 10...24 h.



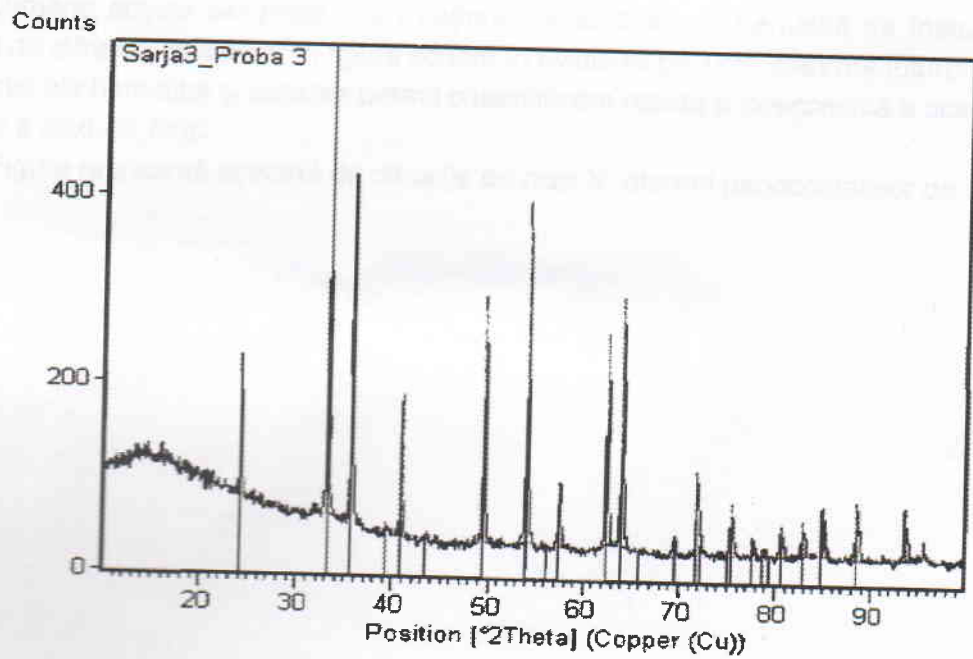
(51) Int.Cl.

C01G 49/06 (2006.01);

C01G 49/00 (2006.01);

C22B 21/00 (2006.01);

C22B 3/24 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 469/2014