



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01182**

(22) Data de depozit: **25.11.2010**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2012 BOPI nr. 7/2012

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **MATEI CRISTIAN,
STR. MIHAIL SEBASTIAN NR.110, BL. V86,
SC.1, AP.4, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **BERGER DANIELA CRISTINA,
STR. MIHAIL SEBASTIAN NR.110, BL.V86,
SC.1, PARTER, AP.4, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STOLERIU PAULA ȘTEFANIA,
ȘOS. SĂLAJ NR.263, BL.B2, SC.A, ET.2,
AP.12, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE DEPUNERE A STRATURILOR OXIDICE
CERAMICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de depunere a unor straturi oxidice ceramice pe diferite suporturi. Procedeu conform invenției constă din dizolvarea în apă distilată a azotaților metalici și a agentului de chelare, în exces de maximum 25%, după care soluția rezultată se fierbe până la obținerea unei concentrații totale de 0,5...2 molar ioni metalici și a unei viscozități optime pentru a putea fi pulverizată, pulverizarea pneumatică a acestei soluții, în a doua etapă, sub formă de picături micro-metrice pe un suport încălzit la o temperatură de

200...300°C, pentru a asigura în momentul impactului energia necesară atât evaporării apei din soluția pulverizată, cât și inițierii reacției de combustie a precursorului, ceea ce conduce la creșterea temperaturii în microzonele de impact, formarea oxidului metalic și aderarea acestuia la suport.

Revendicări: 1
Figuri: 3



PROCEDEU DE DEPUNERE A STRATURILOR OXIDICE CERAMICE

Autori: Cristian Matei, Daniela Cristina Berger, Ștefania Paula Stoleriu

DESCRIERE

Invenția se referă la un procedeu general de depunere a straturilor aderente de oxid metalic simplu sau mixt pe diferite suporturi ce pot fi din sticlă, ceramică sau metal.

Până în prezent nu există un procedeu general acceptat pentru depunerea de straturi oxidice ceramice, fie dense, fie poroase. Un procedeu simplu și fiabil poate fi util atât pentru acoperiri de suprafețe mari, de exemplu straturi anticorozive, izolații termice, panouri fotovoltaice, catalizatori, pile de combustie cu electrolit oxidic solid etc., dar și pentru obținerea de senzori pentru gaze, biosenzori, rezistori sau dielectricsi, memorii magnetice etc. Invenția de față propune un procedeu inovativ de depunere de materiale oxidice pe diverse suporturi ce poate să răspundă cerințelor unei varietăți largi de aplicații.

Procedeul de depunere a straturilor oxidice ceramice prezentat, denumit aici combustie prin pulverizare, combină avantajele obținerii pulberilor oxidice prin procedeul combustiei soluțiilor cu cele ale depunerii de straturi prin pulverizare pirolitică. Procedeul combustiei soluțiilor, pus la punct de K.C. Patil [1] este adecvat pentru sinteza unei varietăți largi de nanopulberi oxidice [2], foarte apreciat la nivelul comunității științifice internaționale, fiind caracterizat prin simplitate și rapiditate [3]. Aceste caracteristici sunt asigurate de reacția redox, puternic exotermă dată de compoziția precursorului, astfel calculată pentru a susține o reacție de combustie autopropagată. [4]. Există un număr mare de variante ale acestui procedeu, în general, depinzând de modalitatea prin care se inițiază combustia, de exemplu, cu inițiere în câmp de microunde [5] sau prin pulverizare într-o zonă cu temperatură ridicată [6]. Cu toate acestea, procedeul nu poate fi acceptat pentru aplicații comerciale, atât timp cât există un potențial risc de explozie. Pe de altă parte, și procedeul de obținere a straturilor oxidice ceramice prin pulverizare pirolitică [7] este unul simplu, des utilizat în acest scop, ce se bazează pe descompunerea unor precursori metalici, cel mai des utilizați fiind azotații sau acetati metalici, fie pe suprafața suportului aflată la temperaturi ridicate, fie anterior impactului cu suprafața suportului, cum este cazul pulverizării pirolitice în flacără [8]. Descompunerea azotaților ca și evaporarea solvenților organici utilizați, generează un volum important de gaze toxice și periculoase pentru mediu, în principal NO_x și compuși organici volatili, dar și nanoparticule solide. Toate aceste neajunsuri sunt într-o mare măsură eliminate

în cazul procedului de depunere a straturilor oxidice ceramice, combustia prin pulverizare ce face obiectul acestei invenții.

La baza invenției stă reacția exotermă ce are loc pe suprafața substratului, menținut la o temperatură controlată, la contactul cu fluxul de micropicături pulverizate dintr-o soluție apoasă ce conține precursorul complex al oxidului metalic. Acesta se obține anterior pulverizării, prin reacția în soluție apoasă dintre azotații metalici corespunzători și un agent de chelare (alanină, acid tartric, glicină etc.) în rapoarte molare corespunzătoare unei reacții redox puternic exotermă, calculate similar ca în procedeul combustiei soluțiilor [4]. Pentru a putea fi pulverizată, soluția se concentrează prin fierbere până la atingerea unei vâscozități optime și o concentrație totală în ioni metalici de 0,5 - 2 molar, dar fără a forma produși solizi. Pentru o bună aderență la suport și pentru obținerea de straturi uniform depuse, excesul de compus organic trebuie să fie de maximum 25%. Temperatura suportului trebuie să fie suficient de ridicată pentru a asigura evaporarea apei din picăturile pulverizate, dar și inițierea reacției de combustie, 200°-300 °C. Căldura degajată prin reacția redox determină arderea componentelor organice, formarea oxidului cristalin și fixarea acestuia pe suprafața substratului. Un tratament termic ulterior depunerii poate fi necesar în unele cazuri pentru creșterea gradului de cristalinitate a oxidului depus.

Avantajele prezentei invenții, față de alte procedee similare constă în: (i) utilizarea energiei reacției de combustie atât pentru obținerea oxidului, cât și pentru asigurarea aderenței la suprafața suportului, (ii) necesită o temperatură relativ joasă a suportului în timpul depunerii, (iii) utilizarea apei ca solvent și o combustie totală a precursorilor conduce la formarea doar de gaze netoxice, CO₂, N₂ și H₂O, (iv) pulverizarea precursorului sub formă de soluție apoasă și realizarea combustiei doar la nivelul fiecărei micropicături elimină orice risc de explozie sau combustie necontrolată. Din punct de vedere comercial, poate fi un procedeu simplu și rapid pentru acoperirea cu oxizi ceramici a unor suprafețe variate textural, dimensional și morfologic.

Procedeul ce face obiectul prezentei invenții este exemplificat prin depunerea unui strat oxidic de soluție solidă cu compoziția Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,90} (notată CG20) prin combustie prin pulverizare, pe suport de sticlă, metalic, respectiv ceramic, procedeu diferit de pulverizarea pirolitică în flacără [9, 10], cel mai frecvent utilizat pentru depunerea de straturi de CG20. Pentru depunere, s-a utilizat o soluție apoasă de precursor care s-a obținut din soluțiile apoase de azotați de ceriu și gadolinu cu concentrația de 0,5 M la care s-a adăugat ca agent de chelare, α-alanină. Amestecul de reacție a fost încălzit până la fierbere pentru ca azotații metalici să reacționeze cu alanina și să formeze un precursor complex. Astfel, soluția care

conține precursorul soluției solide CG20 devine mai concentrată și mai vâscoasă prin evaporarea parțială a apei. S-a stabilit că pentru o depunere omogenă soluția de precursor trebuie să aibă o concentrație în ioni metalici de 1-2 molar. De asemenea s-a stabilit că în acest caz, excesul optim de agent de chelare este de 20% [11]. Depunerile s-au făcut pe suport de sticlă – sticlă borosilică, metalic - folie de aluminiu, respectiv ceramic - zirconă stabilizată cu oxid de ytriu. Temperatura la suprafața suportului de depunere a fost controlată cu ajutorul unei plite electrice dotată cu regulator digital de temperatură și fixată la 300 °C. Pentru pulverizare s-a folosit un aerograf cu acțiune simplă și amestecare externă, alimentat cu aer comprimat de la un compresor cu presiunea de lucru controlată cu un robinet multitură și manometru. Parametrii instalației au fost fixați astfel: presiune de lucru 2 bari, distanță de pulverizare 25 cm, perpendiculară pe suport. Având în vedere că au fost folosite soluții apoase, iar temperatura de aprindere a precursorului și deci de inițiere a reacției de combustie este de 206 °C, temperatura suportului a fost fixată la 300 °C. Dacă temperatura la suprafața substratului a scăzut cu cel mult 50 °C s-a întrerupt pulverizarea până la revenirea la temperatura programată. La nivelul fiecărei microzone unde s-a inițiat reacția, temperatura crește suficient pentru a forma oxidul metalic și a asigura o aderență foarte bună a acestuia la suport. Straturile depuse au fost caracterizate din punct de vedere structural prin difracție de raze X, iar din punct de vedere morfologic prin microscopie electronică de baleiaj. Indiferent de natura substratului pe care a fost realizată depunerea, difractogramele de raze X au dovedit formarea soluției solide de $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.90}$ cu structură fluoritică și simetrie cubică direct din etapa de depunere. În figura 1 se prezintă difractograma de raze X pentru stratul de CG20 depus pe sticlă. Microscopia electronică a relevat obținerea unui strat compact, aderent format prin interconectarea granulelor nanometrice de soluție solidă de oxid. În figura 2 se prezintă o imagine de microscopie electronică a unei secțiuni transversale a stratului depus (stratul superior) pe suportul de sticlă. Figura 3 relevă morfologia stratului de CG20 depus pe suportul ceramic.

În mod asemanator, prin această procedeu s-au depus pe suporturi din sticlă, metal, respectiv ceramică și alte straturi de oxizi: NiO, LaFeO₃, CoFe₂O₄, $Ce_{0.9}Sm_{0.10}O_{1.90}$ și $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ}$, respectiv compozite oxidice NiO-CG20.

PROCEDEU DE DEPUNERE A STRATURILOR OXIDICE CERAMICE

Autori: Cristian Matei, Daniela Cristina Berger, Ștefania Paula Stoleriu

REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere a unor straturi aderente de oxid metalic, simplu sau mixt, pe diferite suporturi fie, ceramice, metalice sau sticlă, care implică o reacție redox exotermă, de combustie, ce are loc la pulverizarea unei soluții de precursor pe suprafața suportului, procedeu ce presupune obținerea într-o primă etapă a precursorului prin dizolvarea în apă distilată a azotaților metalici corespunzători și a unui compus organic cu rol de agent de chelare, ce poate fi alanină, acid tartric, glicină sau altul asemenea, în exces de maximum 25%, urmată de concentrarea prin fierbere a soluției, până la o concentrație totală în ioni metalici de 0,5 - 2 molar, dar lipsită de produși solizi și cu o vâscozitate optimă pentru a putea fi pulverizată, și pulverizarea pneumatică a acestei soluții, în cea de a doua etapă, sub formă de picături micrometrice, către suport, aflat la o temperatură suficient de ridicată, din domeniul 200 – 300 °C, pentru a asigura în momentul impactului cu fluxul de picături, atât evaporarea apei, cât și energia necesară inițierii reacției de combustie a precursorului, care va duce la o creștere a temperaturii în microzonele de impact, suficientă pentru a forma oxidul metalic și a asigura o aderență foarte bună a acestuia la suport.

PROCEDEU DE DEPUNERE A STRATURILOR OXIDICE CERAMICE

Autori: Cristian Matei, Daniela Cristina Berger, Ștefania Paula Stoleriu

FIGURI

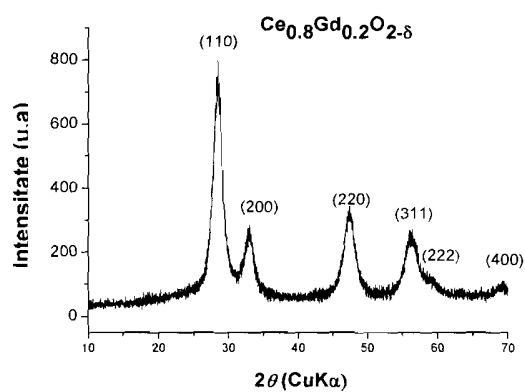


Fig. 1

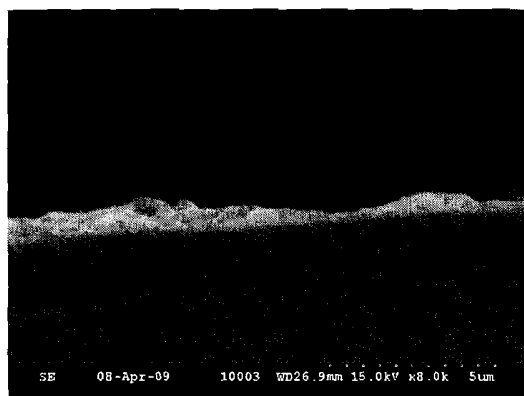


Fig. 2

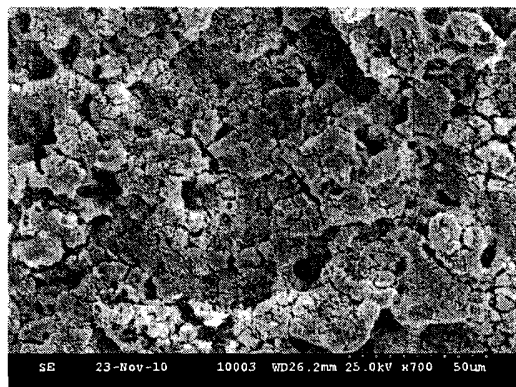


Fig. 3