



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00800**

(22) Data de depozit: **07/10/2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2016** BOPI nr. **11/2016**

(41) Data publicării cererii:
29/07/2011 BOPI nr. **7/2011**

(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;**
• **GURGU RADU, ALEEA CITADELEI NR.1,
SC.B, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **URSU DANIEL HORAȚIU,
STR. INDEPENDENȚEI BL.14, SC.D, AP.54,
CĂLAN, HD, RO;**
• **GROZESCU IOAN, STR.DUNĂREA
NR.160, GHIRODA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 123420 B1; RO 125595 A2;
RO 126948 A2; WO 2004070067 A2**

(54) **INSTALAȚIE PENTRU SINTEZA MATERIALELOR
NANOCRISTALINE**



Invenția se referă la o instalație de sinteză a materialelor nanocristaline prin metoda hidrotermală cu sursă termică multimodală, imersibilă, multiplu asistată, materiale care sunt utilizate în fotoelectrochimie, pentru conversia energiei solare în energie electrică, în biologia celulară aplicată, în medicină, ca metodă de diagnosticare și terapie etc.

Este cunoscut faptul că suprafața specifică a unui obiect fizic (raportul suprafață/volum) crește direct proporțional cu micșorarea dimensiunilor fizice ale obiectului în cauză, astfel încât pentru particule cu dimensiuni extrem de mici, de ordinul nanometrilor, putem obține suprafețe specifice extreme de mari - zeci sau sute de m^2 raportat la gramul de materie. Pentru nanoparticulele de Au cu diametrul de 1 μm , 0,2% din totalul atomilor se află la suprafață, la un diametru al nanoparticulelor de 50 nm, 3,4% din totalul atomilor se află pe suprafață, în timp ce la un diametru de 5 nm, 31% din totalul atomilor se află pe suprafață, ceea ce duce la o anizotropie de suprafață extrem de utilă în aplicații. Aceste proprietăți ale materialele nanocristaline, în stare pură sau dopate, s-au dovedit a fi de mare utilitate într-o gamă largă de domenii de activitate, cum ar fi fotoelectrochimia, cu conversia energiei solare în energie electrică, și fotocataliza, biologie celulară aplicată (identificarea și separarea celulară), în medicină, ca metode de diagnostic (imagistică RMN) și terapie (drug delivery, terapia combinată a cancerului, hipertermie etc.), agricultură, senzorială, stocarea informației etc.

Având în vedere potențialul extraordinar al acestor materiale, s-a dus o adevărată luptă pentru îmbunătățirea tehnologiei utilizând procedee nepoluante de obținere a acestora, cu consumuri de materii prime, materiale și energie cât mai reduse.

În brevetul de invenție **RO 123420 B1** este descrisă o instalație de sinteză a materialelor nanocristaline în câmp ultrasonic, prin imersarea sonotrodei.

De asemenea, în cererea de brevet de invenție **RO 125595 A2** este descrisă o instalație de sinteză a materialelor nanocristaline prin metoda hidrotermală asistată ultraacustic, combinată cu încălzirea în câmp de microunde.

Una dintre metodele de obținere a materialelor nanostructurate este metoda de sinteză hidrotermală, devenită clasică, în care soluția de creștere este supusă la presiuni și temperaturi ridicate. Avantajul metodei hidrotermale este dat de faptul că se lucrează în incinte închise, emisiile nocive sunt excluse, iar sintezele au loc, de regulă, la temperaturi mult mai mici decât dacă ar avea loc la presiunea mediului ambiant, reducându-se astfel și consumul energetic. Există pe plan mondial preocupări de îmbunătățire a acestei metode, dar majoritatea lor utilizează o sursă termică exterioară autoclavei. În cazul metodei hidrotermale clasice, autoclava, care conține soluția lichidă de creștere, este încălzită într-un cuptor clasic, cu încălzire rezistivă, sau este înfășurată într-o rezistență electrică, fapt care duce la pierderi extrem de mari de căldură, și care generează perturbații în continuitatea distribuției gradientului termic în interiorul autoclavei.

Aceste metode de încălzire au o inerție termică mare, iar transmiterea căldurii către conținutul autoclavei se realizează prin pereții acesteia, lent, mai ales pentru că adesea sunt construite din materiale izolatoare termic (teflon). Încălzirea lentă, pe lângă dezavantajul creșterii timpului total de sinteză, are și alte influențe negative, cum ar fi obținerea de nanomateriale cu dispersie dimensională mare, creșterea semnificativă a timpului de cristalizare, dar și existența unor regimuri de cristalizare tranzitorii insuficient controlabile, deci obținerea de nanocristale cu caracteristici aleatorii.

Instalația conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că autoclava este constituită dintr-un corp cilindric **1**, din oțel inoxidabil, închis prin înfiletare, la partea inferioară, cu un capac **2**, căptușit la interior cu un corp din teflon **3**, etanșat cu garnitura **4** și prevăzut, la partea superioară, cu un capac din oțel **5**, etanșat cu garnitura **16**, prin care se introduce sursa de căldură **10**, capac ce se introduce prin inelul de teflon **7** în autoclavă.

Invenția se referă la o configurație versatilă, care permite încălzirea autoclavei din interior, cu posibilitatea schimbării extrem de simple și rapide a tipului de încălzitor: termic, microunde, laser, combinat etc. Schimbarea tipului de încălzitor se face prin deșurubarea din capacul 5 (fig. 2) a cilindrului inferior de oțel 6 (fig. 2) care conține sursa de căldură, și înlocuirea lui cu un altul, corespunzător noii surse. Celelalte componente, însemnând corpul principal și capacul de oțel, cu racordurile aferente, rămân neschimbate. Construcția permite posibilități multiple de asistare a creșterii nanocristalelor (câmp magnetic constant sau variabil și/sau ultrasonic, agitator magnetic), cu posibilitatea colectării de probe în timpul sintezei, dar și a adăugării de diferiți precursori în autoclava sub presiune, *in situ*.

Se cunosc procedee pentru sinteza hidrotermală prin diferite procedee a nanocristalelor oxidice, în soluții acide sau bazice, la diferite temperaturi și grade de umplere a incintei de sinteză. Dezavantajele acestor metode constau în aceea că încălzirea soluției lichide de sinteză se face din exterior, utilizând încălzirea rezistivă, inductivă, în câmp de microunde, sau în câmp ultrasonor, iar în cazul încălzirii în câmp de ultrasunete, procesul de încălzire este rapid, dar necontrolabil ca viteză de încălzire, care, pentru o serie de experimente, este dezavantajos.

Procedeul de obținere hidrotermală a nanocristalelor oxidice, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin combinarea avantajelor celorlalte metode care se cumulează, eliminându-se totodată neajunsurile fiecăreia în parte, obținându-se nanomateriale de calitate superioară, cu dispersie dimensională mică, pe baza unui consum redus de energie și timp, iar încălzirea se face rapid, dar cu viteză controlabilă.

Instalației de sinteză a materialelor nanocristaline prin metoda hidrotermală, cu sursa termică multimodală imersibilă, multiplu asistată, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- plasarea sursei termice în interiorul autoclavei, în procesul de creștere a nanocristalelor, conduce la reducerea semnificativă a timpului de încălzire (minute față de zeci de minute sau ore, în varianta clasică), prin eliminarea timpilor tranzitorii, controlul riguros al temperaturii de sinteză a nanocristalelor, prin corelarea informațiilor date de cele două sonde (una la rezistență și una în lichid), încălzirea rapidă și simultană, în toată masa soluției de creștere, controlul timpului de creștere, pentru a obține anumite dimensiuni ale nanomaterialelor sintetizate;

- amplasarea autoclavei pe un agitator magnetic permite omogenizare continuă și rapidă, *in situ*, a soluției lichide de sinteză, și înprospătarea continuă cu nutrient a germinilor în creștere, ceea ce conduce la dispersia dimensională redusă, pusă pe seama stimulării creșterii nanocristalelor până la o anumită limită, cât și pe inhibarea formării de conglomerate sau a spargerii celor formate ca efect al vitezei mari de circulație a lichidului;

- posibilitatea schimbării simple și rapide a tipului de încălzitor;
- posibilitatea de a preleva probe de lichid în diferite faze intermediare ale aceleiași proces de sinteză, facilitând efectuarea de analize cristalografice intermediare, și determinarea cu mare precizie a momentului întreruperii procesului de sinteză la atingerea dimensiunii dorite a nanoparticulelor, reducându-se numărul experimentelor necesare; procedeul este foarte util în studiile teoretice și aplicative;

- posibilitatea introducerii (atunci când este necesar) în timpul sintezei a diferiților precursori de reacție, fără modificarea parametrilor presiune, temperatură;

- structura de oțel austenitic (permeabilă la fluxul magnetic) a autoclavei permite imersarea acesteia în câmp magnetic variabil sau constant, în vederea efectuării unor studii teoretice asupra influenței câmpurilor magnetice asupra procesului de creștere a nanomaterialelor;

1 - datorită configurației autoclavei și a faptului că nu prezintă sursă de căldură exteri-
oară, aceasta poate fi instalată pe un agitator magnetic, pentru agitarea soluției, suplemen-
3 tară celei termice, având rolul de a evita neuniformitățile de temperatură sau apariția unor
așa-zise puncte fierbinți periculoase, ceea ce conduce la o dispersie dimensională mică a
5 nanoparticulelor;

- sursa termică imersibilă fiind plasată în capacul autoclavei, facilitează schimbarea
7 sursei de încălzire rezistivă cu o sursă cu laser, microunde, sau combinată, utilizând același
tip de capac, fără alte modificări;

9 - posibilitatea manipulării autoclavei în timpul procesului de creștere, datorită faptului
că exteriorul acesteia se află la temperatura camerei; la procedeele clasice, pentru grăbirea
11 răcirii, autoclava trebuia îndepărtată din cuptor sub temperaturi și presiuni periculoase pentru
personalul de deservire;

13 - efectul asupra mediului este cvasinul, toate reacțiile au loc în incinta închisă ermetic
a autoclavei, fiind excluse emisiile de gaze/vapori nocivi.

15 Conform invenției, instalația de sinteză a materialelor nanocristaline prin metoda
hidrotermală, cu sursa termică multimodală imersibilă, multiplu asistată, interschimbabilă,
17 este compusă din două componente principale: un cilindru de oțel (autoclava) și un capac
de oțel ce conține sursa de încălzire.

19 În continuare se dă un exemplu de realizare a instalației de sinteză a materialelor
nanocristaline prin metoda hidrotermală, cu sursa termică multimodală, imersibilă, multiplu
21 asistată, în legătură și cu fig. 1 și 2, ce reprezintă:

- fig. 1, o reprezentare schematică a corpului autoclavei;

23 - fig. 2, o reprezentare schematică a instalației conform invenției.

Corpul principal al autoclavei (fig. 1) este confecționat din patru componente: cilindru
25 de oțel 1 închis prin înfiletare la capătul de jos cu capacul inferior 2, și căptușit pe interior cu
un corp de teflon 3, cu grosimea peretelui suficient de mare pentru a diminua schimbul termic
27 cu exteriorul, precum și garnitura de etanșare 4, ce are rolul de a stopa pierderile de pre-
siune din interior. Capacul de oțel 5 al autoclavei (fig. 2) are atașat prin înfiletare un cilindru
29 de oțel 6 (închis inferior prin sudură), în care se introduce pe deasupra (prin capac) sursa
de căldură 10, înfășurată pe suportul ceramic 9 (în cazul sursei rezistive). Acest cilindru, care
31 conține în interior și sursa de căldură, poate fi înlocuit simplu, prin înfiletare cu un altul, în
funcție de necesități. Cilindrul de oțel atașat este îmbrăcat în teflon 8 foarte subțire (de formă
33 cilindrică), pentru a permite trecerea ușoară a radiației termice spre soluția lichidă din auto-
clavă. Cilindrul de teflon 8 este înfiletat și etanșat la capătul superior cu garnitura 16. Capa-
35 cul de oțel cu sursa atașată se introduce prin inelul de teflon 7 în autoclava ce conține soluția
de creștere, și se fixează cu șuruburi. Prin capacul de etanșare se introduc în autoclavă două
37 sonde de măsurare a temperaturii, o sondă 11 imersată în lichidul de sinteză, și sonda 12,
la nivelul rezistenței de încălzire. O supapă de presiune 17, atașată capacului, se deschide
39 la atingerea presiunii de 28 atm, iar un robinet de presiune 18 facilitează prelevarea de probe
de lichid în diferite faze intermediare ale aceluiași proces de sinteză, în vederea efectuării
41 de analize cristalografice intermediare, și determinării cu mare precizie a momentului întreru-
perii procesului de sinteză, la atingerea dimensiunii dorite a nanoparticulelor, reducându-se
43 semnificativ numărul experimentelor necesare. Robinetul de presiune 19 permite introdu-
cerea în timpul sintezei a diferiților precursori de reacție, fără modificarea parametrilor pre-
45 siune și temperatură. Pentru detașarea facilă a corpului de teflon, în cazul unei blocări, dar
și din motive de eleganță constructivă (evitarea sudurilor), fundul cilindrului de oțel este
47 detașabil - capacul filetat 2. Agitatorul magnetic atașat în partea de jos a autoclavei are rolul
de a omogeniza amestecul soluție/nutrient, evitând decantarea și micșorând probabilitatea
49 apariției conglomeratelor de particule. Sonotroda 20, pe lângă rolul pe care-l îndeplinește
agitatorul magnetic, facilitează crearea rapidă, ca timp și număr, a centrilor de nucleație.

Capacul de protecție din oțel 13 este căptușit cu un material protector din teflon 14 , pentru a evita pierderile de căldură de la nivelul rezistenței.	1
Locașurile pentru mânere 15 sunt necesare pentru ridicarea capacului autoclavei.	3
Se prezintă și un exemplu de funcționare a instalației de sinteză a materialelor nanocristaline prin metoda hidrotermală, cu sursa termică multimodală, imersibilă, multiplu asistată.	5
Se umple autoclava cu soluția de creștere utilizând un balon cotat de 2 l, ceea ce corespunde, conform invenției, unui grad de umplere de 80%. Se alege sursa de căldură (rezistivă, microunde, laser, combinată) care se atașează capacului de oțel, după care acesta este imersat în lichid și strâns cu cele 6 prizoane de corpul principal al autoclavei. Cele două sonde de temperatură se racordează la controlerul de temperatură, după care se cuplează electric sonotroda (dacă este cazul). Se așază corpul autoclavei pe un agitator magnetic, care se cuplează și el la rețeaua de alimentare cu energie electrică. Se verifică cei doi robineti de presiune, care trebuie să fie pe poziția închis, după care, dacă este cazul, autoclava se introduce în miezul unei bobine de inducție, ca sursă de câmp magnetic asistat. Se cuplează la curent sursa de căldură și se urmărește evoluția temperaturii (asistat de computer), astfel încât să avem un anumit gradient de temperatură vertical în autoclavă, dar și pentru ca temperatura în aceasta să nu depășească valoarea critică predeterminată. În cazul utilizării ca sursă de căldură a unui magnetron generator de microunde, acesta va fi plasat în exteriorul capacului, iar radiația va fi transmisă printr-un ghid de undă în interior. Interiorul autoclavei este metalic-teflonat pe toată suprafața ei, astfel încât transmite cu ușurință energia ultrasonică de la sonotroda metalică la soluție. Fiind din metal masiv, pereții, ca și sonotroda, vor reflecta radiațiile electromagnetice și nu vor fi influențați de acestea.	7
	9
	11
	13
	15
	17
	19
	21
Dat fiind faptul că lichidul se află într-o permanentă mișcare, undele staționare care se formează datorită undelor electromagnetice emise de magnetron, și a celor reflectate de pereții cuptorului, nu vor avea posibilitatea să deranjeze încălzirea lichidului din autoclavă prin formarea de puncte fierbinți.	23
	25
Odată atinsă temperatura dorită, se reduce puterea sursei de căldură, astfel încât să se mențină o temperatură constantă a mediului de creștere atât timp cât o cere procesul tehnologic. Existența termocuplelor și a controlerelor permite automatizarea totală a urmăririi procesului.	27
	29
În timpul procesului de cristalizare, prin intermediul robinetului de presiune, există posibilitatea de a preleva probe de lichid în diferite faze intermediare ale aceluiași proces de sinteză, facilitând efectuarea de analize cristalografice intermediare, și determinarea cu mare precizie a momentului întreruperii procesului de sinteză, la atingerea dimensiunii dorite a nanoparticulelor, reducându-se astfel numărul experimentelor necesare, procedeul fiind foarte util în studiile teoretice și aplicative.	31
	33
	35
La finalizarea procesului de cristalizare, se întrerup atât sursa de căldură, cât și sistemul de control al parametrilor fizici, iar după răcire se deschide capacul autoclavei și se scoate conținutul, pentru a fi caracterizat din punct de vedere morfo-structural și al proprietăților fizice.	37
	39

1. Instalație pentru sinteza materialelor nanocristaline prin metoda hidrotermală, constituită dintr-o autoclavă prevăzută cu o sursă de încălzire imersibilă, interschimbabilă, multiplu asistată, **caracterizată prin aceea că** autoclava este constituită dintr-un corp cilindric (1) din oțel inoxidabil, închis prin înfiletare, la partea inferioară, cu un capac (2) căptușit la interior cu un corp din teflon (3), etanșat cu o garnitură (4), din capacul (5) din oțel, ce are atașat un cilindru de oțel (6) îmbrăcat într-o manta de teflon etanșată superior cu o garnitură (16), ce conține sursa de încălzire (10) înfășurată pe suportul ceramic (9), și care se introduce prin inelul de teflon (7) în autoclavă, împreună cu două sonde (11 și 12) de măsurare a temperaturii, o supapă de presiune (17) ce se deschide la presiunea de 28 atm, un robinet de presiune (18) pentru prelevarea probelor în diferite etape ale procesului hidrotermal, un robinet de presiune (19) care permite introducerea, în timpul sintezei, a diferiți precursori de reacție, fără a se modifica parametrii de presiune și temperatură, și sonotroda (20) pentru agitarea soluției și facilitarea apariției centrilor de nucleație.

2. Instalație pentru sinteza materialelor nanocristaline prin metoda hidrotermală, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** autoclava poate fi amplasată pe un agitator magnetic cu frecvența variabilă, pentru omogenizarea continuă și rapidă *in situ* a soluției lichide de sinteză, și înprospătarea continuă, cu nutrient, a germenilor în creștere, ceea ce conduce atât la dispersia dimensională redusă, pusă pe seama stimulării creșterii nanocristalelor până la o anumită limită, cât și pe inhibarea formării de conglomerate, sau a spargerii celor formate, ca efect al vitezei mari de circulație a lichidului.

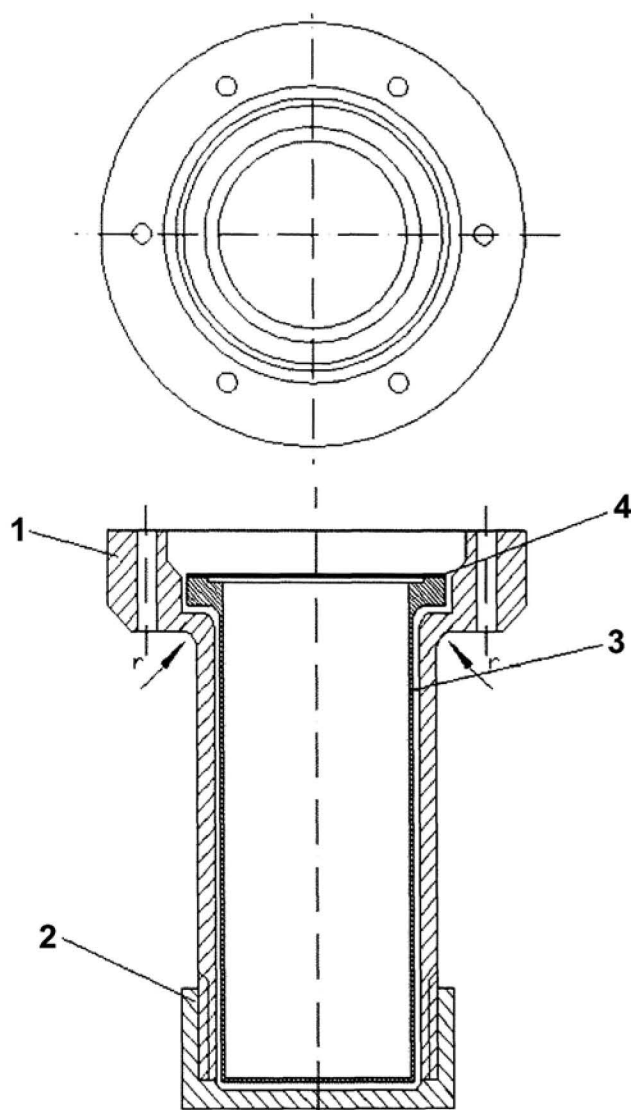


Fig. 1

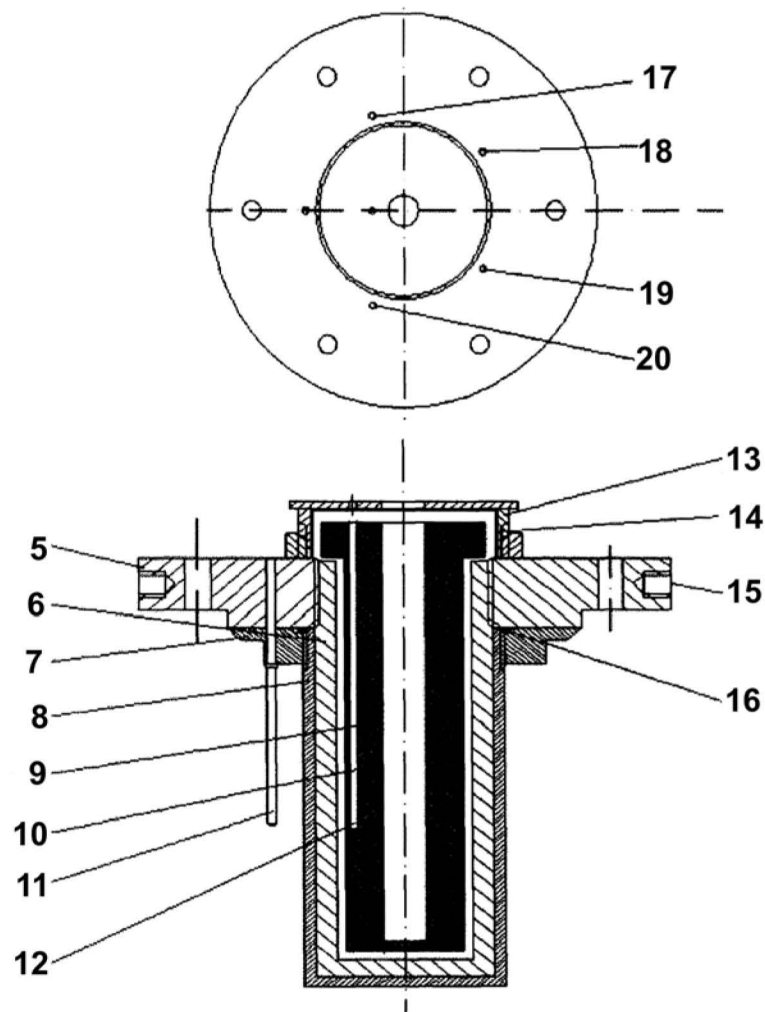


Fig. 2

