



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00305**

(22) Data de depozit: **06/04/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/07/2016** BOPI nr. **7/2016**

(41) Data publicării cererii:
28/02/2013 BOPI nr. **2/2013**

(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:
• **SFÎRLOAGA PAULA,
STR. CRIZANTEMELOR NR. 62, AP. 4,
TIMIȘOARA, TM, RO;**

• **LĂZĂU CARMEN, STR.AEROPORT NR.1,
BL.9, SC. A, ET.4, AP.13, TIMIȘOARA, TM,
RO;**
• **VLAZAN PAULINA,
STR.GHEORGHE OSTROGOVICH NR.12,
TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **NOVACONI ȘTEFAN DĂNICĂ,
STR.DUNĂREA NR.192, GHIRODA, TM,
RO;**
• **GROZESCU IOAN, STR.DUNĂREA
NR.160, GHIRODA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2008/0036101 A1; UA 36476 (U)

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A MATERIALELOR PE BAZĂ DE
SnTe ÎN CÂMP ULTRASONIC CU SONOTRODĂ IMERSATĂ**



1 Invenția se referă la o metodă de sinteză rapidă a materialelor pe bază de telurură
de staniu (SnTe), prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic cu sonotroda imersată în
3 mediu de reacție.

5 Nanomaterialele cu proprietăți avansate, în general, oferă o arie largă de aplicații
practice în toate sectoarele socio-economice, iar în particular, cele termoelectrice au o aplica-
7 ție remarcabilă în conservarea și utilizarea eficientă a resurselor energetice, precum și la
reducerea poluării prin utilizarea lor în dezvoltarea de dispozitive ce recuperează căldura și
o convertesc în energie electrică sau în alte forme de energie.

9 Materialele termoelectrice cu coeficienți Seebeck ridicați, cu o conductivitate termică
și rezistivitate electrică scăzute (semiconductori din grupele III-V, respectiv, din grupele II-VI),
11 fac obiectul cercetării unor importante colective de cercetători din întreaga lume. S-au studiat
materialele termoelectrice (PbTe, PbSe, PbSeTe, PbEuTe, PbS, SnSe etc) obținute sub
13 formă de pulberi nanometrice cu dimensiuni de zeci de nm, care prezintă un randament înalt
al conversiei la temperaturi relativ ridicate (400...600°C) și un coeficient de merit cuprins între
15 0,5 și 0,7. Recent, noi materiale cu proprietăți termoelectrice, ca, de exemplu, SnTe, care
pot fi o alternativă la materialele pe bază de plumb, au făcut obiectul unor studii avansate,
17 deoarece prezintă un randament mare la temperaturi relativ scăzute (300...400°C), iar
coeficientul de merit are valori mult mai mari, fiind cuprins în intervalul 0,5...0,85.

19 Se cunosc mai multe metode de obținere a nanomaterialelor pe bază de telurură de
staniu, cele mai utilizate fiind procedeul de reducere chimică, metoda solvotermală și metoda
21 hidrotermală clasică. Dintre acestea, cea mai eficientă este metoda hidrotermală la presiuni
și temperaturi ridicate, în mediul lichid, în autoclave închise ermetic, deoarece mediul de
23 reacție și condițiile fizice ale procesului de sinteză asigură o cristalizare și o creștere con-
trolată a dimensiunii particulelor. Metoda hidrotermală clasică presupune încălzirea rezistivă
25 la temperaturi cuprinse între 150 și 250°C și presiuni cuprinse între 20 și 100 bari, timp de
20...24 h, peste 80% din acest timp fiind alocat procesului de încălzire-răcire a autoclavei.

27 În brevetul **US 7790137 B1** este prezentat un procedeu de sinteză a telurului metalic,
ce include dizolvarea unui precursor metalic într-un solvent care conține un ligand, pentru
29 a forma complexul metal-ligand. Acest complex reacționează cu reactantul pentru a forma
telura metalică, cu dimensiuni cuprinse în intervalul 2...40 nm.

31 Metoda hidrotermală clasică, cu încălzire de regulă rezistivă, prezintă o serie de dez-
avantaje, cum ar fi:

33 - timpii de sinteză sunt foarte mari, din cauza inerției termice a ansamblului cuptor-
autoclavă;

35 - încălzirea și răcirea soluției din autoclavă sunt greu de controlat în procesul de
sinteză a particulelor de dimensiuni nanometrice, în sensul că, prin menținerea precursorilor
37 un timp suficient de lung la temperaturi intermediare, pot apărea cristalizări nedorite, iar
nanoparticulele cristalizate prematur pot crea conglomerate sau pot cristaliza în forme sau
39 faze nedorite; toate acestea conduc la neuniformități semnificative atât în ceea ce privește
puritatea fazei cristaline, cât și în ceea ce privește dispersia dimensională a nanopulberilor
41 obținute.

43 Invenția se referă la o metodă de sinteză rapidă a nanomaterialelor de telurură de
staniu (SnTe), prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic, în care procesul de cristalizare
din autoclavă este activat de un câmp ultrasonic, prin introducerea sonotrodei direct în
45 mediul de reacție.

47 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum rezultă din descriere, constă
în eliminarea neuniformităților în ceea ce privește puritatea fazei cristaline, cât și în ceea ce
privește dispersia dimensională a nanopulberilor, prin optimizarea timpilor de încălzire-răcire.

Metoda de încălzire în câmp ultrasonor, cu sonotroda imersată a autoclavelor pentru sinteza telururii de staniu, conform invenției, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că, în prezența câmpului ultrasonic, apare fenomenul de cavitație, care constă în producerea unor bule în interiorul cărora temperatura este superioară celei din exteriorul lor, iar prin echilibru termic între bule și mediul lichid de sinteză, se realizează temperatura de proces. În plus, cavitația influențează mecanismele fizico-chimice care intervin în procesul de cristalizare, și constituie un parametru suplimentar de care depind caracteristicile morfostructurale ale materialelor obținute, alături de temperatura, presiunea și pH-ul mediului de creștere. Fenomenele descrise stimulează nucleația spontană, controlează dimensiunea particulelor și reduc dispersia dimensională, iar timpul de sinteză este considerabil redus.	1
Avantajul invenției constă în aceea că, în prezența câmpului ultrasonor, se obțin particule cristaline cu dimensiuni controlate, iar timpul de sinteză, implicit consumul energetic sunt reduse considerabil. De asemenea, metoda facilitează procesarea rapidă a unor cantități mici sau medii de materiale, atât pentru cercetare, cât și pentru activități de microproducție. Prin această metodă se pot efectua mai multe sinteze pe zi, încălzirea amestecului de reacție se face rapid, fiind eliminate procesele tranzitorii, iar particulele obținute vor fi cvasi-monodisperse dimensional, deoarece timpul scurt de sinteză nu permite asocierea nanoparticulelor și formarea de conglomerate.	3
Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției.	5
Conform invenției, pentru sinteza telururii de staniu se utilizează o instalație formată dintr-o autoclavă de teflon prevăzută cu un capac în care este încorporată sonotroda de ultrasonare. Pentru o mai bună etanșare și pentru a-i asigura rezistența mecanică, autoclava de teflon este introdusă într-o manta metalică. Precursorii utilizați pentru obținerea nanoparticulelor de telurură de staniu sunt: clorură de staniu ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), telur metalic (Te), tetrahidroborat de sodiu (NaBH_4) - reducător, amoniac soluție 25% (NH_4OH) și apă distilată. Procedul de sinteză: într-un pahar berzelius s-au introdus cantități stoechiometrice: clorură de staniu dihidrată ($3 \times 10^{-3} \text{ M}$) și telur metalic ($3 \times 10^{-3} \text{ M}$), peste care s-au adăugat 40 ml de apă distilată. Amestecul obținut s-a agitat timp de 15 min pe un agitator magnetic, apoi s-a adăugat soluție de amoniac 25%, pentru ajustarea pH-ului. Precipitarea telururii de staniu s-a realizat prin adăugarea treptată a tetrahidroboratului de sodiu, sub agitare continuă, timp de 30 min. Amestecul obținut a fost introdus în autoclava de teflon descrisă mai sus. Sonotroda de ultasonare a fost cuplată la un generator de frecvență (40 kHz și putere maximă de 200 W), iar sistemul de încălzire a fost cuplat la un sistem de achiziție date, pentru monitorizarea parametrilor de lucru. Temperatura de lucru a fost 200°C, timpul de autoclavare a fost de 3 h, iar gradul de umplere a autoclavei a fost de 80%. După încheierea procesului de sinteză, materialele au fost filtrate, spălate cu apă distilată, până ce filtratul a ajuns la pH neutru, și uscate în etuvă la temperatura de 60°C, timp de 6 h.	7
	9
	11
	13
	15
	17
	19
	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37

1

Revendicare

3

Procedeu de sinteză a materialelor pe bază de telurură de staniu SnTe în câmp ultrasonic cu sonotrodă imersată, **caracterizat prin aceea că** se amestecă următoarele: clorură de staniu $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, telur metalic și apă distilată, se adaugă soluție de amoniac 25% NH_4OH , pentru ajustarea pH-ului, apoi se adaugă lent tetrahidroboratul de sodiu (NaBH_4), ca reducător, amestecul obținut introducându-se într-o autoclavă, în care se introduce sonotroda de ultrasonare, și se cuplează la un generator de frecvență 40 kHz și o putere maximă de 200 W, temperatura de lucru fiind de 200°C și presiunea 20...100 atm, timp de 3 h, după care materialul rezultat este filtrat, spălat cu apă distilată până la pH neutru, și uscat la 60°C , timp de 6 h.

5

7

9

11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 338/2016