

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 00800

(22) Data de depozit: 07.10.2009

(41) Data publicării cererii:
29.07.2011 BOPI nr. 7/2011

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE ELECTROCHIMIE ȘI
MATERIE CONDENSATĂ,
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 HORĂȚIU,
STR. INDEPENDENȚEI BL.14, SC.D, AP.54,
CĂLAN, HD, RO;
• GROZESCU IOAN, STR. DUNĂREA
NR.160, GHIRODA, TM, RO

(54) INSTALAȚIE DE SINTEZĂ A MATERIALELOR
NANOCRISTALINE PRIN METODA HIDROTERMALĂ CU
SURSĂ TERMICĂ MULTIMODALĂ IMERSABILĂ, MULTIPLU
ASISTATĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o instalație și la un procedeu de sinteză a materialelor nanocristaline prin metoda hidrotermală cu sursă termică multimodală imersibilă, folosită pentru obținerea materialelor nanocristaline oxidice. Instalația conform invenției este constituită din corpul (A) compus dintr-un cilindru (1) din oțel căptușit pe interior cu un corp (3) din teflon etanșat cu garnitura (4) și închis cu un capac (2) inferior, din capacul (B) din oțel care are atașat un cilindru (6) din oțel, îmbrăcat într-o mantă (8) din teflon, capacul (B) fiind închis rigid în partea inferioară și etanșat la capătul superior cu o garnitură (16) prin care se introduce sursa (10) de căldură înfășurată pe un suport (9) ceramic care se imersează în soluția de creștere din autoclavă printr-un inel (7) din teflon, niște sonde (11 și 12) măsoară temperatura din autoclavă, o supapă (17) de supra-presiune, montată în capac, se deschide la 28 atm, două sisteme prevăzute cu robinete (17 și 18) de presiune permit prelevarea de probe și respectiv introducerea diversilor precursori de reacție, o sonotrodă (20) și un capac (13) de protecție din oțel căptușit cu un material protector (14) din teflon. Procedeu conform invenției constă în descompunerea unor precursori în mediul lichid de sinteză și cristalizarea nanoparticulelor, după cum urmează: în două pahare Berzelius se amestecă separat câte două soluții apoase formate din precursorul (a) cu precursorul (b) și din precursorul (c) cu precursorul (d) până la dizolvare completă, se amestecă cele două soluții și se introduc în autoclavă la un grad de umplere de 80%, se încălzește amestecul până la atingerea unei temperaturi de proces de 200...280°C și o presiune de 23...28 bari și se mențin acești parametri constanți o perioadă de timp predeterminată până la formarea centrilor de nucleație și creșterea nanocristalelor la dimensiunea dorită, după care se filtrează și se spală nanoparticulele cu apă deionizată, se usucă și se ambalează.

Revendicări: 7
Figuri: 2

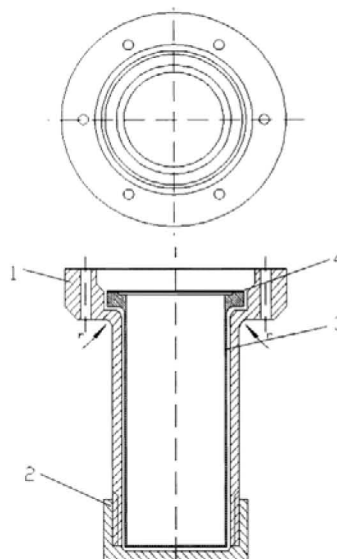


Fig. 1

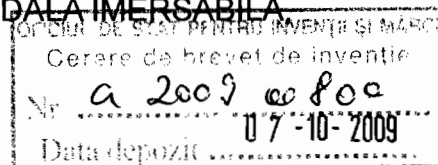
Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



24

INSTALATIE DE SINTEZA A MATERIALELOR NANOCRISTALINE PRIN METODA
HIDROTERMALA CU SURSA TERMICA MULTIMODALA IMERSABILA
MULTIPLU ASISTATA

Domeniul tehnic: sinteza de materiale noi



Este cunoscut faptul ca suprafata specifica a unui obiect fizic (raportul suprafata / volum) creste direct proportional cu micsorarea dimensiunilor fizice ale obiectului in cauza, astfel incat pentru particule cu dimensiuni extreme de mici de ordinal nanometrilor, putem obtine suprafete specifice extreme de mari – zeci sau sute de m² raportat la gramul de materie. Pentru nanoparticulele de Au cu diametrul de 1 micrometru, 0.2% din totalul atomilor se afla la suprafata, la un diametru al nanoparticulelor de 50 nm, 3,4% din totalul atomilor se afla pe suprafata, in timp ce la un diametru de 5 nm, 31% din totalul atomilor se afla pe suprafata, ceea ce duce la o anizotropie de suprafata extrem de utila in aplicatii. Aceste proprietati ale materialele nanocristaline, in stare pura sau dopate, s-au dovedit a fi de mare utilitate intr-o gama larga de domenii de activitate, cum ar fi fotoelectrochimia cu conversia energiei solare in energie electrica si fotocataliza, biologie celulara aplicata (identificarea si separarea celulara), in medicina ca metode de diagnostic (imagistica RMN) si terapie (drug delivery, terapia combinata a cancerului, hipertermie, etc), agricultura, senzoristica, stocarea informatiei, etc. Avand in vedere potentialul extraordinar al acestor materiale, s-a dus o adevarata lupta pentru imbunatatirea tehnologiei de obtinere a acestora, cu consumuri de materii prime, materiale si energie cat mai reduse si prin procedee nepoluante.

Una din metodele de obtinere a materialelor nanostructurate este metoda de sinteza hidrotermala, devenita clasica, in care solutia de crestere este supusa la presiuni si temperaturi ridicate. Avantajul metodei hidrotermale este dat de faptul ca se lucreaza in incinte inchise, emisiile nocive sunt excluse, iar sintezele au loc de regula la temperaturi mult mai mici decat daca ar avea loc la presiunea mediului ambiant, reducandu-se astfel si consumul energetic. Exista pe plan mondial preocupari de imbunatatire a acestei metode dar majoritatea lor utilizeaza o sursa termica exterioara autoclavei. In cazul metodei hidrotermale clasice, autoclava, care contine solutia lichida de crestere, este incalzita intr-un cuptor clasic, cu incalzire rezistiva sau este infasurata intr-o rezistenta electrica, fapt care duce la pierderi extrem de mari de caldura si care genereaza perturbatii in continuitatea distributiei gradientului termic in interiorul autoclavei. Aceste metode de incalzire au o inertie termica mare, iar transmiterea caldurii catre continutul autoclavei se realizeaza prin peretii aacesteia, lent, mai ales pentru ca adesea sunt construite din materiale izolatoare termic (teflon). Incalzirea lenta, pe langa dezavantajul cresterii timpului total de sinteza, are si alte influente negative, cum ar fi obtinerea de nanomateriale cu dispersie dimensionala mare, cresterea semnificativa a timpului de cristalizare dar

si existenta unor regimuri de cristalizare tranzitorii insuficient controlabile, deci obtinerea de nanocristale cu caracteristici aleatorii.

Inventia se refera la o configuratie versatila care permite incalzirea autoclavei din interior, cu posibilitatea schimbarii extrem de simple si rapide a tipului de incalzitor: termic, microunde, laser, combinata, etc. Schimbarea tipului de incalzitor se face prin desurubarea din capac [5], (fig.2) a cilindrului inferior de otel [6], (fig.2) care contine sursa de caldura si inlocuirea lui cu un altul corespunzator noii surse. Celelalte componente, adica corpul principal si capacul de otel cu racordurile aferente raman neschimbate. Constructia permite posibilitati multiple de asistare a cresterii nanocristalelor (camp magnetic constant sau variabil si / sau ultrasonic, agitator magnetic), cu posibilitatea colectarii de probe in timpul sintezei, dar si a adaugarii de diferiti precursori in autoclava sub presiune, in situ.

Se cunosc procedee pentru sinteza hidrotermala prin diferite procedee a nanocristalelor oxidice in solutii acide sau bazice, la diferite temperaturi si grade de umplere a incintei de sinteza. Dezavantajele acestor metode constau in aceea ca incalzirea solutiei lichide de sinteza se face din exterior, utilizand incalzirea rezistiva, inductiva, in camp de microunde sau in camp ultrasonor, iar in cazul incalzirii in camp de ultrasunete procesul de incalzire este rapid dar necontrolabil ca viteza de incalzire care, pentru o serie de experimente este dezavantajos.

Procedeul de obtinere hidrotermala a nanocristalelor oxidice conform inventiei, inlatura dezavantajele mentionate mai sus prin combinarea avantajelor celorlalte metode care se cumuleaza eliminandu-se totodata neajunsurile fiecareia in parte obtinanduse nanomateriale de calitate superioara cu dispersie dimensionala mica, pe baza unui consum redus de energie si timp, iar incalzirea se face rapid dar cu viteza controlabila.

Instalatiei de sinteza a materialelor nanocristaline prin metoda hidrotermala cu sursa termica multimodala imersabila, multiplu asistata, conform inventiei, prezinta o serie de avantaje:

1. Plasarea sursei termice in interiorul autoclavei in procesul de crestere a nanocristalelor conduce la reducerea semnificativa a timpului de incalzire (minute fata de zeci de minute sau ore in varianta clasica) prin eliminarea timpilor tranzitorii, controlul riguros al temperaturii de sinteza a nanocristalelor prin corelarea informatiilor date de cele doua sonde (una la rezistenta si una in lichid), incalzirea rapida si simultana in toata masa solutiei de crestere, controlul timpului de crestere pentru a obtine anumite dimensiuni ale nanomaterialelor sintetizate;

2. Amplasarea autoclavei pe un agitator magnetic permite omogenizare continua si rapida in situ a solutiei lichide de sinteza si improspatarea continua cu nutrient a germenilor in crestere, ceea ce conduce la dispersia dimensionala redusa pusa 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 circulatie a lichidului;

3. Posibilitatea schimbarii simple si rapide a tipului de incalzitor;

4. Posibilitatea de a preleva probe de lichid in diferite faze intermediare ale aceleiasi proces de sinteza, facilitand efectuarea de analize cristalografice intermediare si determinarea cu mare precizie a momentului intreruperii procesului de sinteza la atingerea dimensiunii dorite a nanoparticulelor, reducanduse numarul experimentelor necesare; procedeul este foarte util in studiile teoretice si aplicative;

5. Posibilitatea introducerii (atunci cand este necesar) in timpul sintezei a diferitilor precursori de reactie fara modificarea parametrilor presiune, temperatura;

6. Structura de otel austenitic (permeabila la fluxul magnetic) a autoclavei permite pe de-o parte imersarea acesteia in camp magnetic variabil sau constant in vederea efectuarii unor studii teoretice asupra influentei campurilor magnetice asupra procesului de crestere a nanomaterialelor;

7. Datorita configuratiei autoclavei si a faptului ca nu prezinta sursa de caldura exterioara, ea poate fi instalata pe un agitator magnetic pentru agitarea solutiei, suplimentara celei termice, avand rolul de a evita neuniformitatile de temperatura sau aparitia unor asa zise puncte fierbinti periculoase ceea ce conduce la o dispersie dimensionala mica a nanoparticulelor.

8. Sursa termica imersabila fiind plasata in capacul autoclavei, faciliteaza schimbarea sursei de incalzire rezistiva cu o sursa cu laser, microunde, sau combinata, utilizand acelasi tip de capac, fara alte modificari;

9. Posibilitatea manipularii autoclavei in timpul procesului de crestere datorita faptului ca exteriorul acesteia se afla la temperatura camerei; La procedeele clasice, pentru grabirea racirii, autoclava trebuia indepartata din cuptor sub temperaturi si presiuni periculoase pentru personalul de deservire;

10. Efectul asupra mediului este cvasi-nul, toate reactiile au loc in incinta inchisa ermetic a autoclavei, fiind excluse emisiile de gaze/vapori nocivi;

Conform inventiei, Instalatiei de sinteza a materialelor nanocristaline prin metoda hidrotermala cu sursa termica multimodala imersabila, multiplu asistata interschimbabila, este compusa din doua componente principale: un cilindru de otel (autoclava) si un capac de otel ce contine sursa de incalzire.

In figura 1 si figura 2 se da un exemplu de realizare a Instalatiei de sinteza a materialelor nanocristaline prin metoda hidrotermala cu sursa termica multimodala imersabila, multiplu asistata:

Corpul principal al autoclavei (fig.1) este confectionat din patru componente: cilindru de otel [1] inchis prin infiletare la capatul de jos cu capacul inferior [2] si captusit pe interior cu un corp de teflon [3], cu grosimea peretelui suficient de mare pentru a diminua schimbul termic cu exteriorul, precum si garnitura de etansare [4] care are rolul de a stopa pierderile de presiune din interior. Capacul de otel [5] al autoclavei (fig.2) are astasat prin infiletare un cilindru de otel [6] (inchis inferior prin

07-10-2009

sudura) in care se introduce pe deasupra (prin capac) sursa de caldura [10] inSURATA pe suportul ceramic [9] (in cazul sursei rezistive). Acest cilindru care contine in interior si sursa de caldura, poate fi inlocuit simplu, prin infiletare cu un altul in functie de necesitati. Cilindrul de otel asatat, este imbracat in teflon [8] foarte subtire (de forma cilindrica) pentru a permite trecerea usoara a radiatiei termice spre solutia lichida din autoclava. Cilindrul de teflon [8], este infiletat si etansat la capatul superior cu garnitura [16]. Capacul de otel cu sursa atasata se introduce prin inelul de teflon [7] in autoclava ce contine solutia de crestere si se fixeaza cu suruburi. Prin capacul de etansare se introduc in autoclava doua sonde de masurare a temperaturii, o sonda [11] imersata in lichidul de sinteza si sonda [12] la nivelul rezistentei de incalzire. O supapa de presiune [17], atasata capacului, se deschide la atingerea presiunii de 28 atm, iar un robinet de presiune [18] faciliteaza prelevarea de probe de lichid in diferite faze intermediare ale aceleiasi proces de sinteza in vederea efectuarii de analize cristalografice intermediare si determinarii cu mare precizie a momentului intreruperii procesului de sinteza la atingerea dimensiunii dorite a nanoparticulelor, reducandu-se semnificativ numarul experimentelor necesare. Robinetul de presiune [19] permite introducerea in timpul sintezei a diferitilor precursori de reactie fara modificarea parametrilor presiune si temperatura. Pentru detasarea facila a corpului de teflon in cazul unei blocari, dar si din motive de eleganta constructiva (evitarea sudurilor), fundul cilindrului de otel este detasabil - capacul filetat [2]. Agitatorul magnetic atasat in partea de jos a autoclavei are rolul de a omogeniza amestecul solutie / nutrient evitand decantarea si microrand probabilitatea aparitiei conglomeratelor de particule. Sonotroda [20], pe langa rolul pe care-l indeplineste agitatorul magnetic, faciliteaza crearea rapida ca timp si numar a centrilor de nucleatie.

Capacul de protectie din otel [13], este captusit cu un material protector din teflon [14], pentru a evita pierderile de caldura de la nivelul rezistentei.

Locasele pentru manere [15], sunt necesare pentru ridicarea capacului autoclavei.

Se da in continuare un exemplu de functionare a Instalatiei de sinteza a materialelor nanocristaline prin metoda hidrotermala cu sursa termica multimodala imersabila, multiplu asistata.

Se umple autoclava cu solutia de crestere utilizand un balon cotat de 2l, ceea ce corespunde conform inventiei unui grad de umplere de 80%. Se alege sursa de caldura (rezistiva, microunde, laser, combinata), care se ataseaza capacului de otel, dupa care acesta este imersat in lichid si strans cu cele 6 prezoane de corpul principal al autoclavei. Cele doua sonde de temperatura se racordeaza la controlerele de temperatura, dupa care se cupleaza electric sonotroda (daca este cazul). Se aseaza corpul autoclavei pe un agitator magnetic, care se cupleaza si el la retea de alimentare cu energie electrica. Se verifica cei doi robineti de presiune

07-10-2009

care trebuie sa fie pe pozitia inchis, dupa care, daca este cazul, autoclava se introduce in miezul unei bobine de inductie ca sursa de camp magnetic asistat. Se cupleaza la curent sursa de caldura si se urmareste evolutia temperaturii (asistat de coputer) astfel incat sa avem un anumit gradient de temperatura vertical in autoclava, dar si pentru ca temperatura in aceasta sa nu depaseasca valoarea critica predeterminata. In cazul utilizarii ca sursa de caldura a unui magnetron generator de microunde, acesta va fi plasat in exteriorul capacului iar radiatia va fi transmisa printr-un ghid de unda in interior. Interiorul autoclavei este metalic-teflonat pe toata suprafata ei, astfel incat transmite cu usurinta energia ultrasonica de la la sonotroda metalica la solutie. Fiind din metal masiv, peretii, ca si sonotroda, vor reflecta radiatiile electromagnetice si nu vor fi influentate de acestea.

Dat fiind faptul ca lichidul se afla intr-o permanenta miscare, undele stationare care se formeaza datorita undelor electromagnetice emise de magnetron si datorita celor reflectate de peretii cuptorului, nu vor avea posibilitatea sa deranjeze incalzirea lichidului din autoclava prin formarea de puncte fierbinti.

Odata atinsa temperatura dorita, se reduce puterea sursei de caldura astfel incat sa se mentina o temperatura constanta a mediului de crestere atata timp cat o cere procesul tehnologic. Existenta termocuplelor si a controlerelor permite automatizarea totala a urmaririi procesului.

In timpul procesului de cristalizare, prin intermediul robinetului de presiune exista posibilitatea de a preleva probe de lichid in diferite faze intermediare ale aceleiasi proces de sinteza, facilitand efectuarea de analize cristalografice intermediare si determinarea cu mare precizie a momentului intreruperii procesului de sinteza la atingerea dimensiunii dorite a nanoparticulelor, reducanduse numarul experimentelor necesare; procedeul este foarte util in studiile teoretice si aplicative.

La terminarea procesului de cristalizare, se opresc atat sursa de caldura cat si sistemul de control aferent, iar dupa racire se deschide capacul autoclavei si se scoate continutul.

REVEDICARI

1. Instalatie de sinteza a materialelor nanocristaline prin metoda hidrotermala cu sursa de incalzire imersabila interschimbabila de tip:
 - rezistiv,
 - microunde,
 - laser,
 - combinata;
2. Procedeu de obtinere a materialelor nanocristaline prin metoda hidrotermala cu sursa de incalzire imersabila interschimbabila, asistata in camp magnetic si / sau ultrasonic si / sau agitator magnetic;
3. Procedeu de diagnosticare a fazelor de crestere a structurilor nanocristaline prin posibilitatea scoaterii cu ajutorul unui robinet de presiune a unor mostre de lichid in timpul procesului de sinteza;
4. Procedeu de influentare a cresterii in situ, prin introducerea sub presiune, dupa caz, a precursorilor de reactie in timpul sintezei;
5. Procedeu de sinteza in camp magnetic variabil sau constant datorita posibilitatii imersarii autoclavei in camp magnetic;
6. Procedeu de evitare a formarii unor zone fierbinti si a aglomerarii nanostructurilor datorita agitatiei termice generate de incalzirea interioara si/sau ultrasonic, in prezenta agitatorului magnetic;
7. Procedeu de reducere a timpului de crestere a nanocristalelor pe seama omogenizarii continue si rapide a mediului de crestere cu improspatarea continua cu nutrient a germenilor de nucleatie, a dispersiei dimensionale redusa datorata stimularii cresterii nanocristalelor pana la o anumita limita, precum si pe inhibarea formarii de conglomerate sau a spargerii celor formate ca efect al vitezei mari de circulatie a lichidului.

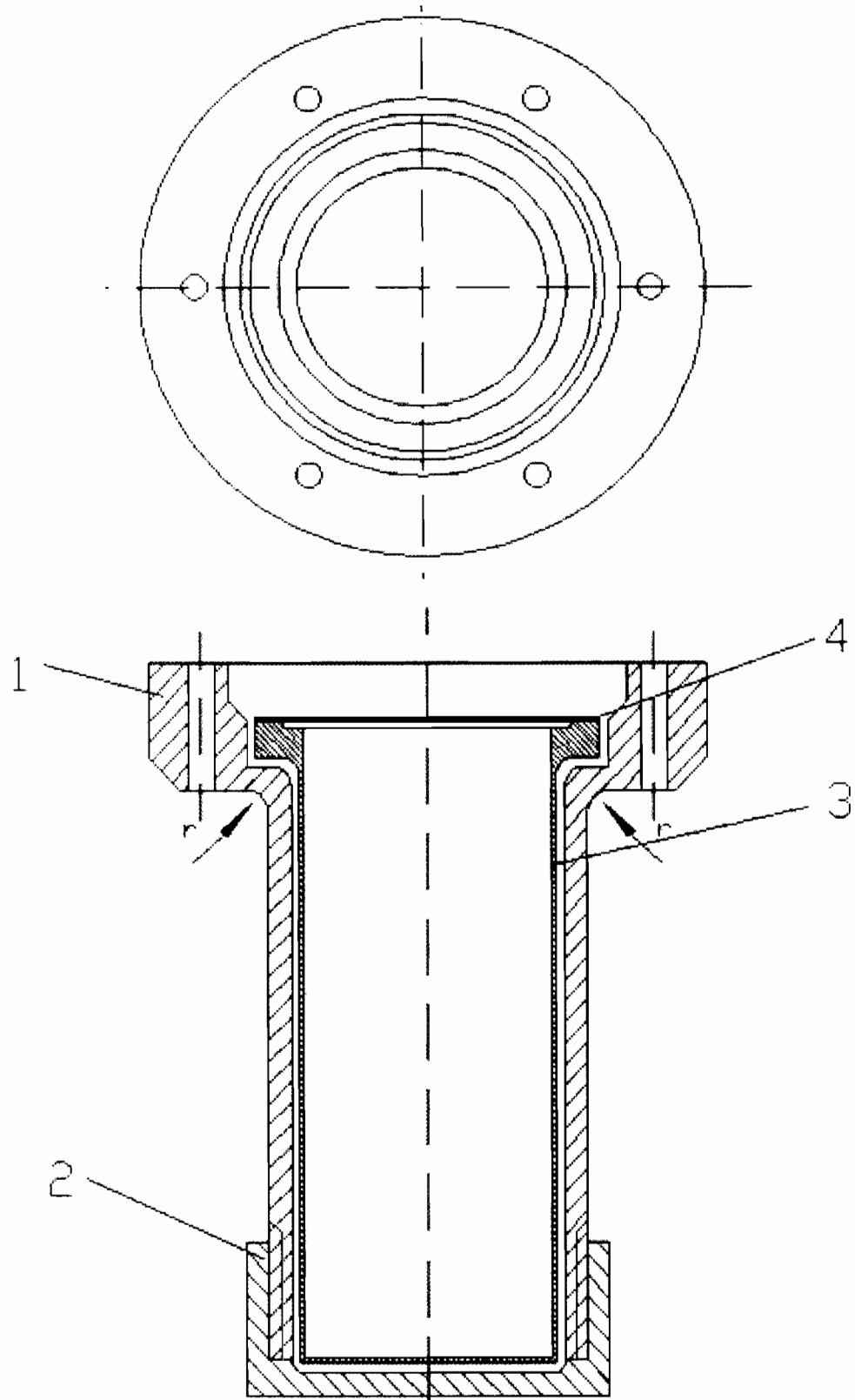


Fig. 1

1. corp principal
2. capac inferior
3. corp teflon
4. inel de etansare

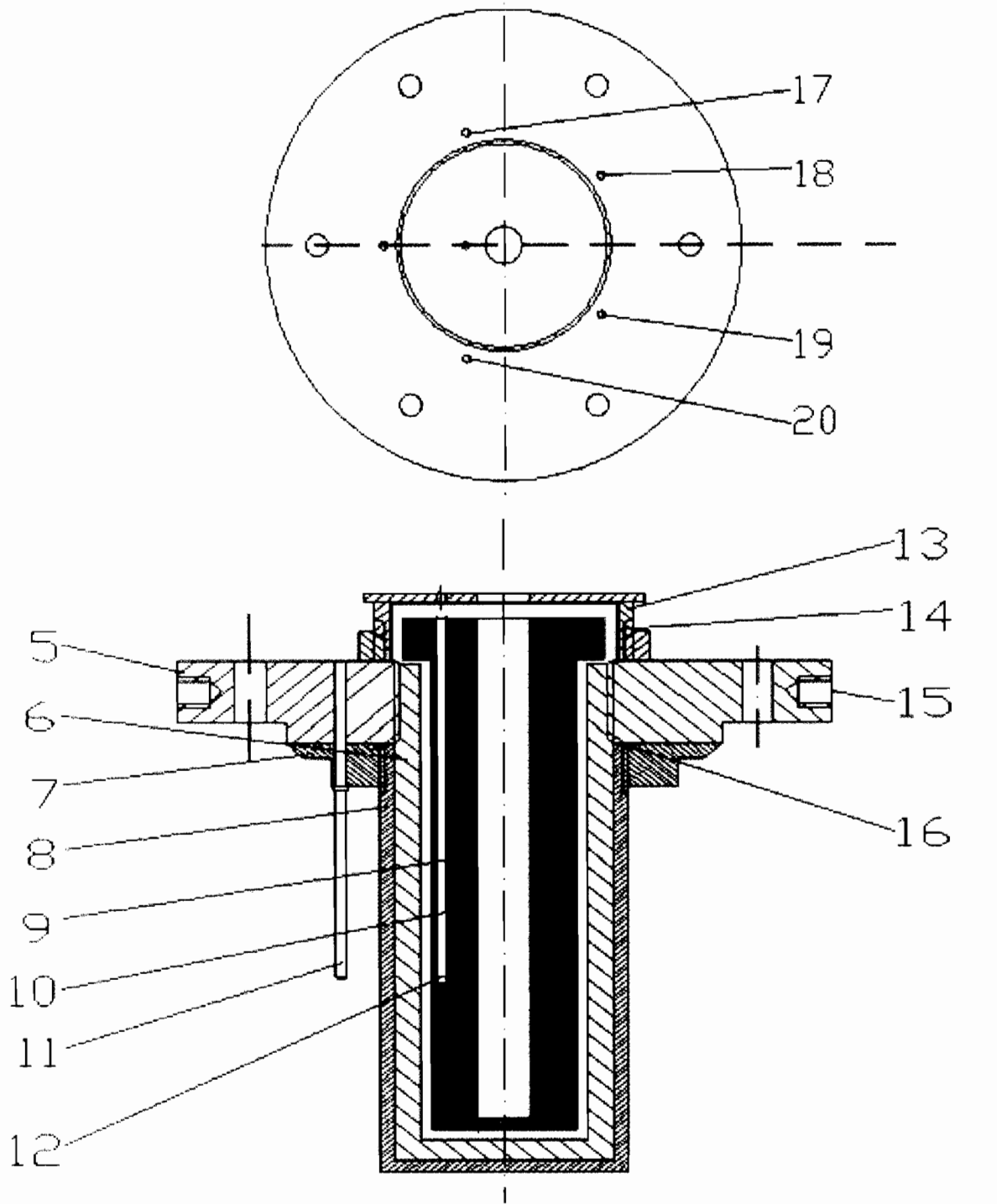


Fig.2

- | | | |
|----------------------|----------------------------|------------------------|
| 5. capac otel | 10. rezistenta electrica | 15. locas maner |
| 6. cilindru de otel | 11. sonda temp. lichid | 16. garnitura |
| 7. inel teflon | 12. sonda temp. rezistenta | 17. supapa refulare |
| 8. cilindru teflon | 13. capac protectie | 18. robinet presiune 1 |
| 9. suport rezistenta | 14. protectie termica | 19. robinet presiune 2 |
| | | 20. sonotroda |