



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **06.04.2011**

(41) Data publicării cererii:
28.02.2013 BOPI nr. 2/2013

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ,
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:

• **SFÎRLOAGA PAULA,
STR. CRIZANTEMELOR NR. 62, AP. 4,
TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **LAZAU CARMEN, STR.AEROPORT NR.1,
BL. 9, SC. 1, AP. 13, TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **VLAZAN PAULINA,
STR. GHEORGHE OSTROVICI NR. 12,
BL.115, AP.12, TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **NOVACONI ȘTEFAN DĂNICĂ,
STR.DUNĂREA NR.192, GHIRODA, TM,
RO;**
• **GROZESCU IOAN, STR. DUNAREA
NR. 160, GHIRODA, TM, RO**

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a telururii de staniu - SnTe în câmp ultrasonic, într-o autoclavă de teflon închisă ermetic cu înveliș metalic, cu sonotrodă inertă, introdusă prin capac și imersată în lichidul de lucru. Procedeu conform invenției constă în introducerea, într-un pahar berzelius, a materialului precursor format din clorură de staniu $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, telur metallic, tetrahidroborat de sodiu NaBH_4 , amoniac soluție 25% NH_4OH și apă distilată, agitarea amestecului obținut timp de 15 min pe un agitator magnetic, adăugarea de soluție de amoniac 25% pentru ajustarea pH-ului, adăugarea lentă a tetrahidroboratului de sodiu, ca reducător, sub agitare puternică și continuă timp de 30 min, amestecul obținut introducându-se în autoclava

de teflon; se montează capacul cu sonotroda de ultrasonare imersată în amestec, și se cuplează la un generator de frecvență de 40 kHz și putere maximă de 200 W, după care se declanșează procesul de sinteză a telururii de staniu în mediu lichid, la temperaturi cuprinse între 150...200°C și presiuni cuprinse între 20...100 bari, în funcție de gradul de umplere cu lichid a autoclavei și de temperatura de lucru, procesul de încălzire, nucleație și creștere a particulelor fiind stimulat de câmpul ultrasonor creat de sonotrodă.

Revendicări: 1



PROCEDEU DE SINTEZA A MATERIALELOR PE BAZA DE SnTe IN CAMP ULTRASONIC CU SONOTRODA IMERSATA

Domeniul tehnic: sinteza de noi materiale termoelectrice

Inventia se refera la o metoda de sinteza rapida a materialelor de telurura de staniu (SnTe) prin metoda hidrotermala asistata ultrasonic.

Nanomaterialele cu proprietati avansate, in general, ofera o arie larga de aplicatii practice in toate sectoarele socio-economice iar, in particular, cele termoelectrice au o aplicatie remarcabila in conservarea si utilizarea eficienta a resurselor energetice precum si la reducerea poluarii prin utilizarea lor la dezvoltarea de dispozitive ce recupereaza caldura si o convertesc in energie electrica sau in alte forme de energie .

Materialele termoelectrice cu coeficienti Seebeck ridicati, cu o conductivitate termica si rezistivitate electrica scazute (semiconductori din grupele III – V, respectiv din grupele II – VI), fac obiectul cercetarii unor importante colective de cercetatori din intreaga lume. S-au studiat materialele termoelectrice (PbTe, PbSe, PbSeTe, PbEuTe, PbS, SnSe, etc.) obtinute sub forma de pulberi nanometrice cu dimensiuni de zeci de nm care prezinta un randament inalt al conversiei la temperaturi relativ ridicate (400 – 600°C) si un coeficient de merit cuprins intre 0,5 si 0,7. Recent, noi materiale cu proprietati termoelectrice ca SnTe, ce vin ca o alternativa la materialele pe baza de plumb, au facut obiectul unor studii avansate deoarece prezinta un randament mare la temperaturi relativ scazute (300 - 400°C), iar coeficientul de merit are valori mult mai mari, fiind cuprins intre 0,5 – 0,85.

Se cunosc mai multe metode de obtinere a nanomaterialelor pe baza de telurura de staniu cele mai utilizate fiind procedeul de reducere chimica, metoda solvotermala si metoda hidrotermala clasica. Dintre acestea, cea mai eficienta este metoda hidrotermala la presiuni si temperaturi ridicate, in mediul lichid, in autoclave inchise ermetic, deoarece mediul de crestere si conditiile fizice ale procesului de sinteza asigura o cristalizare si crestere bine controlata a nanomaterialelor. Metoda hidrotermala clasica consta in incalzirea rezistiva la temperaturi cuprinse intre 150 si 250°C si presiuni cuprinse intre 20 si 100 barr, timp de 20 – 24 ore, in functie de natura si dimensiunea particulelor sintetizate, peste 80% din acest timp fiind alocat procesului de incalzire-racire a autoclavei.

Avantajele metodei hidrotermale clasice constau in aceea ca:

- sinteza de nanomateriale are loc la temperaturi mai joase decat in incinte deschise datorita presiunii ridicate;
- conditiile de sinteza pot fi reproduse cu usurinta, influenta factorilor de mediu fiind considerabil redusa;
- incinta fiind inchisa, se elimina cu desavarsire posibilitatea emanarii in atmosfera/mediul inconjurator a substantelor potential toxice.

Metoda hidrotermala clasica cu incalzire de regula rezistiva, prezinta insa si o serie de dezavantaje ce constau in:

- timpii de sinteza sunt foarte mari, datorita inertiei termice a ansamblului cuptor-autoclava;
- incalzirea si racirea solutiei din autoclava fiind procese lente, este greu de controlat procesul de sinteza a particolelor de dimensiuni nanometrice, in sensul ca prin mentinerea precursorilor un timp suficient de lung la temperaturi intermediare, pot aparea cristalizari nedorite, iar nanoparticulele cristalizate prematur pot crea conglomerate sau pot cristaliza in forme sau faze nedorite; toate acestea conduc la neuniformitati semnificative atat in ceea ce priveste puritatea fazei cristaline, cat si in ceea ce priveste dispersia dimensionala a nanopulberilor obtinute.

Inventia se refera la o metoda de sinteza rapida a nanomaterialelor de telurura de staniu (SnTe) prin metoda hidrotermala asistata ultrasonic, in care procesul de cristalizare din autoclava este activat de un camp ultrasonic, prin introducerea sonotrodei direct in mediul de reactie.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in aceea ca, datorita inlocuirii sistemului clasic de incalzire rezistiva a autoclavei pentru sinteze hidrotermale sub presiuni si temperaturi mari cu un sistem de incalzire in camp ultrasonor cu sonotroda imersata, se reduce considerabil timpul de sinteza, de la 20-24 de ore la care se adauga uscarea in etuva timp de 6 ore, la cel mult trei ore, in functie de natura si dimensiunea nanoparticolelor sintetizate, ceea ce conduce la importante economii de material precursor si energie necesara asigurarii regimului termic.

Metoda de incalzire in camp ultrasonor cu sonotroda imersata a autoclavelor pentru sinteza telurii de staniu, conform inventiei, rezolva aceasta problema tehnica prin aceea ca, in prezenta campului ultrasonic apare fenomenul de cavitate, care consta in producerea unor bule in interiorul carora temperatura este superioara celei din exteriorul lor, iar prin echilibru termic intre bule si mediul lichid de sinteza se realizeaza temperatura de proces. In plus, cavitatea influenteaza mecanismele fizico-chimice care intervin in procesul de cristalizare si constituie un parametru

suplimentar de care depind caracteristicile morfo - structurale ale materialelor obtinute, alaturi de temperatura, presiunea si pH-ul mediului de crestere. Fenomenele descrise stimuleaza nucleatia spontana, controleaza dimensiunea particolelor si reduce dispersia lor dimensional, iar timpul de sinteza este considerabil redus.

Avantajul inventiei consta in aceea ca, in prezenta campului ultrasonor se obtin particole cristaline cu dimensiuni controlate, iar timpul de sinteza, implicit consumul energetic sunt reduse considerabil. De asemenea, metoda faciliteaza procesarea rapida a unor cantitati mici sau medii de nanoparticole, at pentru activitati de cercetare si microproductie, se pot efectua cateva zeci de sinteze pe zi, solutia de crestere continand materialul nutritiv, trece rapid peste temperaturile intermediare, procesele tranzitorii fiind eliminate, iar particolele obtinute vor fi cvasi-monodisperse dimensional deoarece timpul scurt de sinteza nu va permite nanoparticulelor sa formeze conglomerate,

Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei.

Conform inventiei, pentru sinteza telururii de staniu se utilizeaza o instalatie de sinteza ce realizeaza incalzirea solutiei de crestere din incinta autoclavei din teflon captusita in exterior cu o manta metalica pentru a-i asigura rezistenta mecanica prin introducerea sonotrodei in interiorul acesteia (cere de brevet nr. 00101/2007). Precursorii utilizati pentru obtinerea nanoparticulelor de telurura de staniu sunt: clorura de staniu ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), telur metalic (Te), tetrahidroborat de sodiu (NaBH_4)-reducator, amoniac solutie 25% (NH_4OH) si apa distilata. Intr-un pahar berzelius s-au introdus dupa cantarire: clorura de staniu cristalizata cu doua molecule de apa (3×10^{-3} M) si telur metalic (3×10^{-3} M) peste care s-au adaugat 40 ml de apa distilata. Amestecul obtinut s-a agitat timp de 15 minute pe un agitator magnetic, apoi s-au adaugat solutie de amoniac 25% pentru ajustarea pH. Pentru a obtine telurura de staniu s-a adaugat incet sub agitare puternica si continua tetrahidroboratul de sodiu. Dupa adaugarea reductorului, solutia a fost tinuta sub agitare continua timp de 30 minute. Amestecul obtinut a fost introdus in autoclava de teflon, s-a introdus sonda de ultrasonare cuplata la un generator de frecventa (40 kHz si putere maxima de 200W) integrata in capacul autoclavei (cerere de brevet nr. 00101/2007). Temperatura de lucru a fost 200°C , timpul de autoclavare a fost de 3 ore, iar gradul de umplere a autoclavei a fost de 80%. Dupa incheierea procesului de sinteza, materialele au fost filtrate, spalate cu apa distilata, pana ce filtratul a ajuns la pH neutru, si uscate in etuva la temperatura de 60°C , timp de 6 ore, dupa care au fost ambalate.

REVENDICARI

Procedeu de sinteza rapida a nanoparticolelor de telurura de staniu (SnTe) intro autoclava de teflon inchisa ermetic **caracterizat prin aceea ca** procesul de incalzire, nucleatie si crestere a particolelor are loc in campul ultrasonor creat de o sonotroda inerta din punct de vedere chimic introdusa prin capacul de etansare al autoclavei direct in mediul lichid de sinteza din incinta acesteia continand amestecul de precursori preparat conform inventiei.