



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00760

(22) Data de depozit: 22.10.2013

(41) Data publicării cererii:
30.04.2015 BOPI nr. 4/2015

(71) Solicitant:
• MANEA AUREL VIRGIL,
STR. MĂRGELELOR NR. 107, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• FITI ALEXANDRU,
STR. PROF. DR. DIMITRIE GRECESCU
NR. 16, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• APOLZAN ADRIAN,
STR. VIRGIL MADGEARU NR. 22, ET. 3,
AP. 3-1, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• MANEA AUREL VIRGIL,
STR. MĂRGELELOR NR. 107, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• FITI ALEXANDRU,
STR. PROF. DR. DIMITRIE GRECESCU
NR. 16, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• APOLZAN ADRIAN,
STR. VIRGIL MADGEARU NR. 22, ET. 3,
AP. 3-1, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A ZnO NANOCRISTALIN PRIN
DISTILARE ȘI OXIDARE ÎN CÂMP DE MICROUND

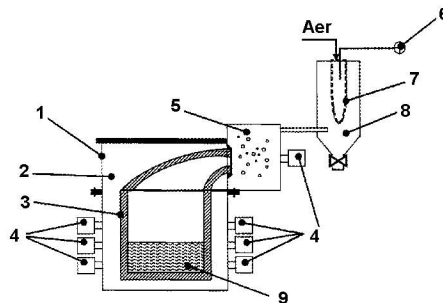
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu și la o instalație pentru obținerea ZnO nanocristalin din deșeuri metalice cu conținut de Zn, prin distilare și oxidare directă în câmp de microunde. Procedeu conform invenției are următoarele etape: introducerea, într-un creuzet (3) special amplasat în incinta unui cuptor (1) cu microunde, a unor deșeuri metalice cu conținut de Zn în amestec cu CuZnAl sau NaOH ca fondant, în raport de 10/1, urmată de distilarea și oxidarea zincului la o temperatură cuprinsă în intervalul 920...1000°C, cu $\Delta_p = -1 \pm 3$ mm CA, timp de 1 h, cu formare de ZnO nanostructurat de puritate 99,8...99,92%, sub formă de cristale columnare cu secțiunea cuprinsă între 2...3 nm și lungimi de până la 40...60 nm, care se separă printr-un ciclon (8) prevăzut cu filtru (7) sac, materialul din care este realizat creuzetul (3) conținând carbură de siliciu impurificat cu TiO₂ și pământuri rare, iar forma acestuia are raportul între suprafața de evacuare a fluxului de gaze din creuzet (3) și suprafața de evaporare ce variază în intervalul 1/10...1/15, efectul de fragmentare în câmp de microunde a particulelor de ZnO realizându-se în exteriorul camerei de oxidare, cu ajutorul unui generator (4) de microunde. Instalația conform

invenției este constituită dintr-un cuptor (1) al cărui creuzet (3) are o izolație (2) termică realizată din fibră ceramică superaluminioasă, rezistentă până la temperaturi de 1600°C, un generator (4) de microunde montat pe carcasa cuptorului (1), o cameră (5) de oxidare, un ventilator (6) și un ciclon (8) prevăzut cu filtru (7) sac.

Revendicări: 3

Figuri: 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).



Procedeu de obtinere a ZnO nanocristalin prin distilare si oxidare in camp de microunde

Prezenta inventie se referă la un procedeu si o instalatie pentru obtinerea ZnO nanocristalin din deseuri metalice cu continut de Zn, prin distilare si oxidare directa in camp de microunde.

Recent, oxizi metalici care prezintă morfologii la scara nanometrica (<100 nm) au devenit tot mai importanti. Unul dintre acestia este si ZnO, un material semiconductor cu proprietati optice si electrice unice: energie de legatura ridicata (60 meV), banda de valenta larga (3,37 eV), coeficient de transmisie ridicat (>80% in domeniul vizibil si infrarosu), absorbtia radiatiilor UV, efect piezoelectric, etc. Astfel, ZnO are un mare potential pentru aplicatii in domenii economice de varf: ferestre optice celule solare, acoperiri luminescente, detectori de gaze, filtre de absorbtie UV, fotocatalizator, tratamentul antibacterian, cataliza chimica, etc.

Sunt cunoscute o serie de procedee de sinteza a ZnO nanostructurat bazate pe tehnici fizice si chimice, cum ar fi: metoda chimica sol-gel, piroliza spray, depunerea fizica din vapori, precipitare, metoda solvotermala si hidrotermala. Aceste metode necesita instalatii complexe, materii prime pure, precursori organici, operatii laborioase.

In ultimii ani utilizarea expunerii in camp de microunde in scopul obtinerii nano-particulelor a captat atentia specialistilor.

Sinteza in camp de microunde prezinta avantajul obtinerii unor particule de mici dimensiuni de oxizi metalici, cu puritate mare intr-un timp de reactie scurt (sub 100 s). Literatura de specialitate releva unele studii privind sinteza in camp de microunde a ZnO cu o varietate de morfologii, cum ar fi: nanofire, nanobaghetelor, nanonace, structuri tubulare, și arhitecturi auto-asamblate. Majoritatea procedeele cunoscute de obtinere a ZnO nanostructurat ce utilizeaza in prezent energia microundelor au loc din solutii apoase. Sunt preferate procesele prin evaporare si condensare pentru simplitatea lor si calitatea ridicata a produselor, dar acestea sunt, în general, conditionate de temperaturii înalte si de utilizare a catalizatorilor, care pot produce defecte neintenționate.

Obtinerea clasica a oxidului de zinc pe cale pirometalurgica are loc în urma unor reacții ce au loc la temperaturi de peste 900°C, când vaporii de zinc reacționează cu oxigenul din aer, metoda cunoscuta sub numele de LeClaire (procedeu francez).

Ca procedeu de sinteza pe cale pirometalurgica in camp de microunde, a nanofibrelor de ZnO, literatura de specialitate prezinta rezultatele obtinute la nivel de laborator pornind de la Zn metalic de puritate ridicata, [1]. Procesul de evaporare / oxidare are loc prin expunerea la microunde, în mai puțin de 100 s. Analiza SEM a produsului rezultat arata formarea ZnO intr-o proportie mare, cu o densitate ridicata si cu un diametru al nanofirelor variind intre 70 si 80 nm. Analiza structurala complexa releva faptul ca aceste nanofire de ZnO sunt monocristaline, de o calitate ridicata. Sensorul de gaz realizat din aceste nanofire prezinta o sensibilitate foarte mare, un raspuns rapid, și o buna reproductibilitate.

Un alt exemplu de sinteza a nanoparticulelor de ZnO cu morfologie controlata, pe cale pirometalurgica prin iradiere cu microunde este cel al incalzirii pulberii de zinc metalic cu o viteza de incalzire de ~200 °C/s, in atmosfera controlata la diverse rapoarte oxigen/azot (O₂/N₂= 20/80, 40/60, 60/40 si 80/20), [2]. Experimentul a fost realizat intr-o instalatie de laborator. Pulberea de zinc a fost asezata pe un burete de span la partea inferioara a unui creuzet de alumina. La partea superioara a

creuzetului a fost asezata o sticla plata pe care condenseaza ZnO. Deasupra placii de sticla este asezat capacul creuzetului, iar intregul ansamblu este amplasat intr-un cuptor cu microunde, cu atmosfera controlata. Datorita suprafetei specifice mari a buretelui de span a fost atinsa o viteza mare de incalzire (~ 200 °C/s) la o concentratie mare de oxigen, in timp ce o viteza de incalzire relativ scazuta de ~ 40 °C/s a fost obtinuta la o concentratie mica de oxigen. Experimentarile au demonstrat ca prin expunerea pulberii de zinc in aer uscat si usor preincalzit, in camp de microunde are loc formarea directa a ZnO, iar forma cristalelor de ZnO obtinute si raportul dintre aceste forme sunt dependente de concentratia de oxigen din atmosfera de lucru.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia, consta in sinteza *intr-o singura etapa tehnologica* a ZnO nanostructurat, pornind de la deseuri metalice cu continut de Zn.

Procedeul, conform inventiei, inlatura dezavantajele solutiilor tehnice cunoscute, prin aceea ca deseurile metalice cu continut de Zn, cum ar fi: zamac (aliaj cu continut de Zn, Al, Cu), top dross (drojdii cu continut de Zn, Al, Fe), bottom dross (drojdii cu continut de Zn, Pb, Fe) in amestec cu fondanti, cum ar fi: CuZAl, NaOH sunt incalzite intr-un cuptor cu microunde la temperaturi de $920 + 1150$ °C cand are loc distilarea si oxidarea zincului cu formare de ZnO nanostructurat intr-o singura etapa tehnologica.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- prin utilizarea energiei microundelor pentru evaporarea Zn metalic si condensarea oxidului de Zn, procesul tehnologic se desfasoara intr-o singura etapa tehnologica,
- procesare rapida prin scaderea timpului de lucru la aprox. o ora,
- consum redus de energie,
- instalatia poate functiona in regim discontinuu sau continuu,
- obtinerea directa de ZnO nanostructurat cu proprietati superioare,
- metoda poate fi extinsa si pentru sinteza de nanofire din alti oxizi, cu utilizari pentru dispozitive viitoare la scara nanometrica.

Instalatiya propusa (Figura 1), pentru *pentru obtinerea ZnO nanocristalin din deseuri metalice cu continut de Zn, prin distilare si oxidare directa in camp de microunde* este compusa dintr-un cuptor (1), izolatie termica (2), creuzet susceptibil la microunde (3), generator de microunde (4), camera de oxidare (5), pompa de vid (6), filtru sac (7) si ciclon (8).

Se prezinta in continuare, doua exemple de realizare a inventiei in legatura cu Figura 1, care reprezinta *Instalatie-model experimental de laborator pentru obtinerea ZnO nanocristalin din deseuri metalice cu continut de Zn, prin distilare si oxidare directa in camp de microunde*.

Exemplul 1. Sarja necesara experimentarilor (9) este constituita din: 100 g de bottom dross (deseu cu continut de Zn) si 10 g CuZAl (fondant). Aceasta este introdusa intr-un creuzet (3), special realizat atat ca forma, cat si ca material. Materialul creuzetului contine carbura de siliciu, impurificat cu TiO₂ si pamanturi rare si este susceptibil la microunde. Intre peretele exterior al creuzetului si incinta cuptorului (1) se afla un strat de izolatie termica (2) constituit din fibra ceramica superaluminosa, rezistenta la temperatura de pana la 1600 °C. Incalzirea materialului se realizeaza cu ajutorul generatoarelor de microunde (4) montate pe carcasa cuptorului. Raportul intre suprafata de evacuare a fluxului de gaze (vapori de Zn) din creuzet si suprafata de evaporare variaza intre 1/10.....1/15. Camera de oxidare (5), realizata din titan, este prevazuta de asemenea cu un generator de

microunde ce are rolul de a fragmenta particulele de oxid de Zn formate. Fluxul de gaze este trecut prin ciclonul (8), realizat din inox, ce contine un filtru sac (7) confectionat din fibra de polipropilena rezistenta la temperaturi de 230 °C. Se poate utiliza si fibra poliimida rezistenta la temperaturi de 360 °C. In interiorul instalatiei se mentine o usoara depresiune cu ajutorul unui ventilator (6).

Parametrii de lucru sunt: temperatura 920 + 980 °C, $\Delta p = -1 \div -3$ mm CA, timp ~ 1 h.

Se obtine ZnO nanostructurat de puritate 99,86 %.

Exemplul 2. Se procedeaza ca in exemplul 1, cu deosebirea ca sarja necesara experimentarilor este constituita din: 100 g de zamac (deseu cu continut de Zn) si 10 g CuZAl (fondant). Parametrii de lucru sunt: temperatura 920 + 1000 °C, $\Delta p = -1 \div -3$ mm CA, timp ~ 1 h.

Se obtine ZnO nanostructurat de puritate 99,8 + 99,92 % impurificat cu Cu 0,001 % si Al 0,002 % provenite din antrenari mecanice.

Oxidul de Zn obtinut se prezinta sub forma de cristale columnare cu suprafata de 2 + 3 nm si lungimi de pana la 40 + 60 nm.

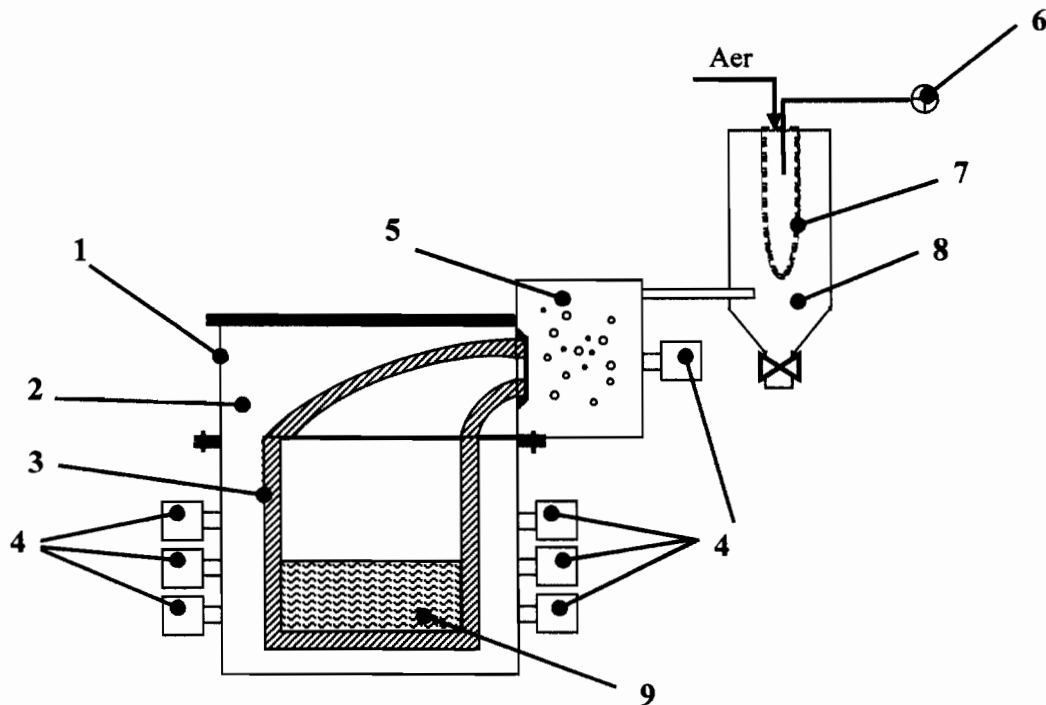
BIBLIOGRAFIE

1. Ahsanulhaq Qurashi Ć N. Tabet Ć M. Faiz Ć, Toshinari Yamzaki, *Ultra-fast Microwave Synthesis of ZnO Nanowires and their Dynamic Response Toward Hydrogen Gas*, *Nanoscale Res Lett* (2009) 4:948–954, DOI 10.1007/s11671-009-9317-7
2. Naonori Sakamoto, Satoshi Ishizuka, Naoki Wakiya, Hisao Suzuki, *Shape controlled ZnO nanoparticle prepared by microwave irradiation method*, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 117 [9] 961-963, 2009.

Revendicari

1. Procedeu pentru obtinerea ZnO nanocristalin din deseuri metalice cu continut de Zn, prin distilare si oxidare directa in camp de microunde, **caracterizat prin aceea ca** deseurile metalice cu continut de Zn in amestec cu CuZAl sau NaOH ca fondant, in raport de 10/1, se introduc intr-un creuzet special, amplasat intr-un cuptor cu microunde unde are loc distilarea si oxidarea zincului la temperatura de $920 \div 1000$ °C, $\Delta p = -1 \div -3$ mm CA, timp ~ 1 h cu formare de ZnO nanostructurat de puritate $99,8 \div 99,92$ % sub forma de cristale columnare cu **sectiunea** de $2 \div 3$ nm si lungimi de pana la $40 \div 60$ nm care se separa printr-un ciclon prevazut cu filtru sac.
2. Creuzet de topire a deseurilor metalice cu continut de Zn in camp de microunde conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** materialul din care este realizat creuzetul contine carbura de siliciu, impurificat cu TiO_2 si pamanturi rare, iar forma creuzetului are raportul intre suprafata de evacuare a fluxului de gaze din creuzet si suprafata de evaporare ce variaza intre $1/10 \dots 1/15$.
3. Efectul de fragmentare (de maruntire) in camp de microunde a particulelor de oxid de Zn formate conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** microundele provenite de la generatorul de microunde amplasat in exteriorul camerei de oxidare fragmenteaza particulele de oxid de zinc la dimensiuni nanometrice.

Figura 1 Instalatie model experimental de laborator pentru obtinerea ZnO nanocristalin din deseuri metalice cu continut de Zn, prin distilare si oxidare directa in camp de microunde.



Legenda	
1	Incinta cuptor
2	Izolatie termica
3	Creuzet susceptor de microunde
4	Generator de microunde
5	Camera de oxidare
6	Ventilator
7	Filtru sac
8	Ciclon
9	Materie prima