

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00219

(22) Data de depozit: 05/04/2019

(41) Data publicării cererii:
30/10/2020 BOPI nr. 10/2020

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

(72) Inventatori:
• BĂNICĂ RADU NICOLAE, STR.HOREA
NR.180, DEVA, HD, RO;
• URSU DANIEL HORAȚIU,
STR. LEV TOLSTOI NR. 13, AP. 19,
TIMIȘOARA, TM, RO;
• GURGU RADU, ALEEA CITADELEI NR.1,
SC.B, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
• PĂTEAN IOAN,
STR.ACADEMICIAN PETRE P.
NEGULESCU NR.13, BL.B118, SC.B, AP.3,
TIMIȘOARA, TM, RO

(54) LIOFILIZATOR DE ÎNALTĂ TEMPERATURĂ
PENTRU SINTEZA AEROGELURILOR

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un liofilizator de înaltă temperatură cu funcționare în atmosferă controlată, utilizat pentru sinteza unei game largi de aerogeluri folosite în domeniul construcțiilor, în industria constructoare de automobile și în industria chimică. Liofilizatorul conform invenției este modular fiind constituit dintr-o cameră (1) de sticlă, un dispozitiv (2) de răcire a camerei (1) de sticlă, un cuptor (3) de încălzire a camerei (1) de sticlă, o capcană (4) de vapori de înaltă temperatură, o capcană (5) de vapori de joasă temperatură, o pompă (6) de vacuum, un sistem (7) de control fin a temperaturii la nivelul probei prin intermediul generatorului (8) de impulsuri luminoase, un regulator (10) de presiune care controlează presiunea camerei (1) de sticlă, regulatoarele (11 și 12) de temperatură care monitorizează temperatura camerei (1) de sticlă, în diverse etape ale procesului, și a mediului gazos de reacție prin intermediul unui amestecător (13) de gaze, sinterizarea probei realizându-se în aceeași incintă.

Revendicări: 3
Figuri: 2

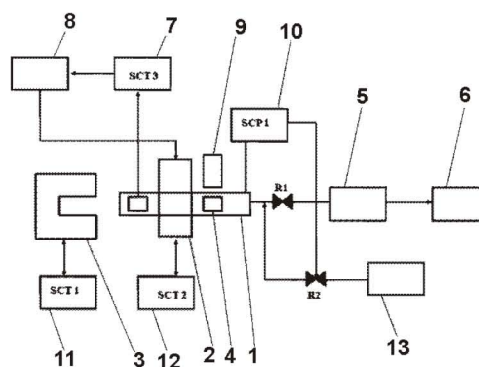
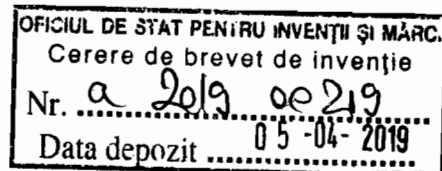


Fig. 1



DESCRIEREA INVENȚIEI



Titlul Invenției:

Liofilizator de înaltă temperatură pentru sinteza aerogelurilor

Radu BĂNICĂ, Daniel URSU, Radu GURGU, Ioan PĂTEAN

Domeniul tehnic: aerogeluri de carbon, aerogeluri ceramice și metalice

Invenția se referă la un liofilizator de înaltă temperatură cu funcționare în atmosferă controlată pentru fabricarea unei game largi de aerogeluri.

Stadiul tehnicii

Aerogelurile sunt materiale nano-poroase cu densitate mică și cu proprietăți fizice și mecanice deosebite [1] ele devenind o clasă importantă în domeniul materialelor, în principal datorită proprietăților termice și acustice excelente, care sunt atractive pentru o gamă largă de aplicații, construcții, industriile automobilelor și industria chimică [2-4]. Aerogelurile au o porozitate mare (90-99%), densitate scăzută ($< 10 \text{ mg/cm}^3$), conductivitate termică scăzută ($0.014 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ la temperatura camerei), indice de refracție scăzut și constantă dielectrică scăzută. În prezent, un număr redus de materiale au o densitate sub 10 mg/cm^3 : aerogeluri pe bază de carbon ($\rho \geq 0.16 \text{ mg/cm}^3$) [5], aerogeluri pe bază de siliciu ($\rho \geq 1 \text{ mg/cm}^3$) [6], aerogeluri pe bază de nanotuburi de carbon ($\rho \geq 5 \text{ mg/cm}^3$) [7, 8], aerogeluri pe bază de grafenă ($\rho \geq 3 \text{ mg/cm}^3$) [9], spume metalice ($\rho = 0.9\text{--}55 \text{ mg/cm}^3$) [10-12] și spume polimerice ($\rho = 8\text{--}10 \text{ mg/cm}^3$) [13]. O clasă importantă a aerogelurilor este cea a aerogelurilor de carbon. Porozitatea aerogelurilor de carbon poate fi controlată prin dimensiunea și forma nanoparticulelor precursorare deoarece microporii sunt conectați structurii intra-particulei, în timp ce mezo și macroporii sunt conectați structurii inter-particulei. Pentru obținerea ceramicilor poroase 3D se folosesc diferite metode, printre care se numără și liofilizarea [14]. Obținerea ceramicilor poroase prin liofilizare are la bază efectul de



înghețare al suspensiilor apoase, care permite controlarea direcției de creștere a gheții și duce la sublimarea acesteia prin uscare la presiune scăzută, cu formarea unui material ceramic nesinterizat. Porii sunt distribuiți uniform prin sublimarea gheții și ajung să fie orientați de-a lungul direcției de creștere a cristalelor de gheață. În cele din urmă, după sinterizare, rezultă materiale poroase cu structură complexă [15].

Dintre exemplele tipice de ceramici poroase se amintesc: alumină, silice, dioxid de zirconiu, dioxid de titan, oxid de magneziu, carbură și oxicarbură de siliciu [16] și hidroxiapatită. Majoritatea producției de aerogeluri a fost asociată cu materiile prime costisitoare și cu un consum mare de energie datorită proceselor de fabricare supercritice [17]. Acest lucru a împiedicat producția și comercializarea pe scară largă [18-20] conducând cercetarea spre dezvoltarea de noi tehnici eficiente de producere a aerogelurilor [21-25]. Sinteza aerogelurilor prin liofilizare este un astfel de proces [26-29].

Liofilizarea (în engleză - freeze drying) clasică se referă la înghețarea apei din diverse structuri organice, anorganice sau biologice, în general termosensibile sau biodegradabile, proces urmat de sublimarea gheții la joasă presiune (uscarea primară) și de desorbția apei (uscarea secundară). Creșterea temperaturii în uscarea secundară, înainte ca toată gheața să fie scoasă din produs, va cauza probabil prăbușirea structurii tridimensionale sau topirea eutectică [8-10]. Alteori liofilizarea este esențială pentru protecția materialelor care necesită un conținut scăzut de umiditate (mai puțin de 1%) pentru a asigura stabilitatea structurală în vederea prevenirii colapsării structurii, sau atunci când este necesar un proces steril și delicat de conservare [29-36]. Cu ajutorul parametrilor optimi ai procesului este posibilă obținerea produselor de cea mai bună calitate în comparație cu produsele uscate prin metode tradiționale [37-40].

Una dintre problemele tehnice la sinteza aerogelurilor este necesitatea transportului probei într-un mediu controlat între camera de liofilizare și cea de tratament termic în atmosferă controlată. O altă problemă este presiunea de vapori redusă a apei de deasupra gheții, mai ales în cazul probelor pastrate la o temperatură scăzută, necesară menținerii probei în stare solidă în timpul sublimării. Datorită constantei crisocopice a apei, și a solubilității aditivilor sau a sărurilor necesare scăderii temperaturii de sinterizare a spumei în mediul de dispersie, proba trebuie menținută la temperaturi mai mici de -10°C în timpul sublimării. Datorită acestei presiuni reduse de vapori procesul este foarte energofag, desfășurându-se cu viteza redusă. Pentru depășirea acestor probleme s-au adoptat diverse soluții tehnice. O parte dintre acestea sunt prezentate în continuare.

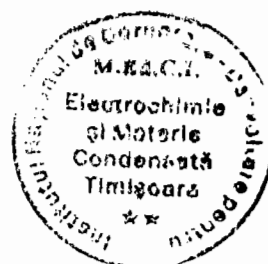


2
[Handwritten signature]

În brevetul JP6429189B2 [41] este prezentat un liofilizator dedicat uscării electrozilor pentru bateriile Li-ion. În acest caz prezența apei în baterie este foarte dăunătoare, principala problemă tehnică pe care brevetul încearcă să o rezolve fiind liofilizarea unui amestec de solvenți înghețați, care au presiuni de vapori mult diferite, cum ar fi apa și N-metil-2-pirolidona. Astfel s-a conceput un liofilizator care poate liofiliza proba în absența sau în prezența capcanei de vapori, care poate fi golită astfel în timpul procesului pentru a capta noi cantități de substanță sublimată având presiune de vapori mai mică decât în cazul funcționării sistemului fără capcana de vapori. În același timp folosind capcana de vapori, este posibilă atingerea unei presiuni mult mai scăzute în camera de sublimare. Acest brevet nu abordează tratamentul termic al electrozilor la înaltă temperatură, aspect care face obiectul cererii noastre de brevetare.

Brevetul WO2007127286A2 [43] descrie un sistem de liofilizare în care produsul liofilizat nu mai necesită manipulare între liofilizator și instalația de ambalare, ambalarea realizându-se direct în liofilizatorul modificat, sigilarea recipientului produsului fiind realizată cu ajutorul unui laser. Principiul prezentat în brevetul expus, de a evita manipularea probei liofilizate între două instalații, este prezent și în propunerea noastră, însă în brevetul WO2007127286A2 nu se discută tratamentul termic la înaltă temperatură a probei liofilizate și nici încălzirea masei înghețate cu pulsuri de lumină de înaltă intensitate.

Patentul US8434240B2 [44], oferă o soluție pentru măsurarea temperaturii în probă, în timpul sublimării apei prin amplasarea în trei zone ale recipientului care conține proba, de senzori de temperatură care să coreleze presiunea generată de pompă cu temperatura reală din probă, pentru a preveni colapsarea probei sub influența forțelor capilare. Metoda descrisă presupune ca proba este constituită din cristale de gheață și alte substanțe cu presiune de vapori diferită, astfel încât prin măsurarea temperaturii probei poate fi cunoscută presiunea de vapori, și cunoscând presiunea de vapori se poate determina buna funcționare a senzorilor de temperatură din probă pentru un mediu de dispersie pur și bine cunoscut dar și existența unui gradient de temperatură între senzorul de temperatură și suprafața care sublimează, gradient care se anulează în timp scurt la izolarea camerei de sublimare de pompa de vacuum. În unele cazuri, această variantă este adevărată, însă există și numeroase cazuri în care amestecul înghețat este unul format din mai multe substanțe cu presiuni de vapori diferite, astfel încât e foarte greu de determinat temperatura reală la nivelul suprafeței care sublimează. În acest caz senzorii de temperatura nu sunt eficienți, îndeosebi în cazul probelor de mici dimensiuni (milimetri chiar centimetri cubi), cum este cazul nostru. Astfel, varianta de rezolvare a problemelor propusă de noi, nu constă în menținerea temperaturii optime a probei, ci la răcirea puternică a acesteia cu cel puțin 8-10 °C sub temperatura de îngheț, și furnizarea energiei în impulsuri



3
A. H.

scurte, ceea ce previne topirea unei cantități de masă înghețată suficient de mari încât să producă colapsarea. Topirea gheții pe o grosime de câțiva zeci de nanometri, ce succede fiecare impuls energetic, nu va conduce la colapsarea structurii cu dimensiuni a porilor de ordinul catorva micrometri până la zeci de micrometri, adică volume de peste 10^9 nm^3 , pentru că cantitatea de lichid este insuficientă pentru a se forma un menisc cu raza corespunzătoare care să producă colapsarea porilor.

Pentru determinarea temperaturii suprafeței probei care sublimează, brevetul US6226887B1 [45] propune deconectarea camerei probei pentru un interval scurt de la pompa de vacuum, presiunea crescând în câteva zeci de secunde până la atingerea echilibrului la care presiunea din incintă este egală cu presiunea de vapori a apei. Metoda este utilă în primele ore ale liofilizării când solidul sublimat este apă pură a cărei presiune de vapori se cunoaște și doar atunci când nu avem eutectice, așa cum s-a mai spus. Din nou, metoda propusă de noi nu încearcă controlul fin al temperaturii probei, ci subrăcirea probei pentru a asigura menținerea mediului de dispersie în fază solidă, cuplată cu impulsuri energetice de scurtă durată, pentru ridicarea puternică a temperaturii unui strat subțire de solid, care va sublima instantaneu. Practic în cazul propus de noi, presiunea în cameră nu este constantă ci va prezenta creșteri de câteva secunde în care gheața sublimează puternic, generate de impulsurile energetice.

Au mai fost de asemenea studiate brevetele: US4232453A [46] care abordează pregătirea probelor biologice pentru analiză, US4033048A [47] care abordează încălzirea probei cu microunde, ceea ce conduce la încălzirea masei gheții, și indirect a suprafeței acesteia. Niciunul dintre aceste brevete nu fac referire la tratamentul la înaltă temperatură în mediu controlat al aerogelurilor.

După consultarea mai multor lucrări științifice și brevete de invenție nu s-a identificat niciun dispozitiv care să permită liofilizarea și tratamentul termic în atmosferă controlată al probelor liofilizate în cadrul aceluiași echipament, așa cum este cazul prezentei propunerii de brevetare.

Problema tehnică

Prima problemă tehnică pe care o rezolvă invenția este aceea de a realiza un dispozitiv care permite liofilizarea și sinterizarea în atmosferă controlată într-o aceeași cameră fără necesitatea manipulării probei în mediu controlat între cele două zone.

O a doua problemă pe care o rezolvă invenția este posibilitatea liofilizării la înaltă temperatură utilizând ca mediu de dispersie substanțe sau soluții neapoase, aflate în stare de agregare solidă la temperatura camerei și care prezintă proprietatea de a sublima.

Cea de **a treia problemă** pe care o rezolvă invenția este creșterea puternică a vitezei procesului de liofilizare utilizând încălzirea probei prin impulsuri luminoase simultan cu răcirea acesteia, în vederea



4

obținerii unei pelicule de lichid submicronice la suprafața mediului de dispersie, a carei presiune de vapori este deosebit de ridicată comparativ cu cea din masa mediului de dispersie înghețat. Grosimea acestei pelicule care este mai redusă cu cel puțin un ordin de mărime decât dimensiunea medie a celulei materialului nanoporos, previne colapsarea structurii.

Soluțiile propuse pentru rezolvarea primei probleme tehnice sunt:

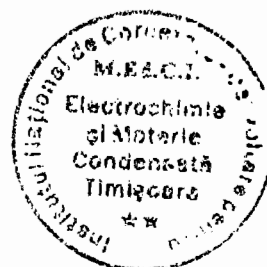
1. Folosirea aceluiași tub din sticla de cuarț pentru camera de liofilizare și de tratament termic.
2. Răcirea controlată a tubului din sticlă de cuarț în timpul procesului de liofilizare în zona materialului înghețat cu ajutorul unor elemente Peltier dispuse în cascadă și încălzirea tubului în timpul procesului de sinterizare în interiorul unui cuptor de înaltă temperatură.

Soluțiile propuse pentru rezolvarea celei de a doua probleme tehnice sunt:

3. Utilizarea ca mediu de disperse a particulelor solide, a unei substanțe solide la temperatura camerei cum ar fi acidul benzoic sau naftalina.
4. Utilizarea unei capcane de vapori de compuși organici volatili, care funcționează la temperatura ambientală, răcită cu apă.

Soluțiile propuse pentru rezolvarea celei de-a treia probleme tehnice sunt:

5. Încălzirea probei cu impulsuri scurte de lumina policromatică obținută prin descarcarea electrică într-un tub cu xenon, ceea ce asigură un flux termic puternic, dat de un mare gradient de temperatură.
6. Încălzirea zonală a probei prin baleierea probei cu laser de impuls de joasă energie, ambele tipuri de iluminare făcându-se cu atenția monitorizarea a presiunii în cameră cu ajutorul unui traductor de presiune cu sonda Pirani.



[Handwritten signature] 5

Avantajele liofilizatorului de înaltă temperatură

Liofilizatorul de înaltă temperatură pentru sintetizarea aerogelurilor în mediu controlat, conform invenției, prezintă următoarele avantaje și anume: se pot realiza aerogeluri (i) în atmosferă controlată în interiorul unui tub din sticlă de cuarț, în condiții de temperatură variabilă de la $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ la $+1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, fără manipularea probei între etapele de liofilizare și sinterizare (ii) prin sublimarea mediului de dispersie la temperaturi mai mari de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (iii) cu viteza ridicată datorită încălzirii superficiale a probei cu impulsuri luminoase de înaltă intensitate și răcirea simultană a masei înghețate (iv) cu viteză ridicată prin baleierea suprafeței probei sub vacuum cu radiație luminoasă produsă de un laser cu impuls de joasă energie.

Funcționarea liofilizatorului

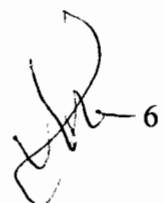
Se oferă, în continuare componența instalației de liofilizare și un exemplu de funcționare a liofilizatorului pentru sintetizarea aerogelurilor ceramice, cu referire la alte tipuri de aerogeluri, unde se face referire la toată instalația necesară sintezei.

Instalația de liofilizare de înaltă temperatură conform invenției, este prezentată schematic în **figura 1**.

Instalația este formată din următoarele părți principale:

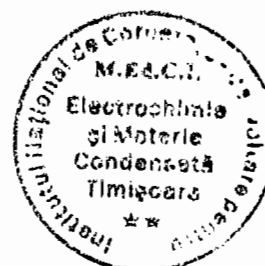
1. cameră din sticlă de cuarț, denumită în continuare „cameră din sticlă”
2. unitate de răcire a camerei din sticlă
3. unitate de încălzire a camerei din sticlă
4. capcana de vapori de înaltă temperatură
5. capcana de vapori de joasă temperatură
6. pompa de vacuum
7. ansamblu de măsurare a temperaturii

În **figura 2** se prezintă schițe 3D ale camerei de sticlă și ale unității de răcire a camerei de sticlă, piesa cea mai importantă a instalației de liofilizare.



Descrierea componentelor instalației și relația funcțională dintre ele :

1. Camera din sticlă – **piesa 1** - reprezintă un tub din sticlă de cuarț închis la unul dintre capete. La capatul deschis el este racordat la flanșa de vacuum a instalației. O porțiune din camera de sticlă este răcită cu ajutorul unității de răcire detașabile a camerei de sticlă – **piesa 2** - în vederea păstrării în stare solidă a mediului de dispersie pe toată perioada liofilizării.
2. Unitate de racire a camerei de sticlă (**piesa 2**). Este o unitate detașabilă, care poate fi atasată tubului de cuarț. Principalele componente ale unității de răcire sunt: blocul de aluminiu, elementele Peltier, răcitorul elementelor Peltier și generatorul de lumină pulsată. Unitatea de răcire a camerei de sticlă posedă de asemenea un generator de lumină pulsată mono sau policromatică (**piesa 8**) pentru încălzirea probei aflată în vacuum.
3. Unitatea de încălzire a camerei de sticlă (**piesa 3**) este un cuptor tubular programabil de tratament termic prevăzut cu rezistențe electrice din carbura de siliciu pentru atingerea unei temperaturi maxime de lucru continuu de 1500 °C în aer și o viteză de încălzire, foarte mare de până la 50 °C/secundă.
4. Capcana de vapori de înaltă temperatura (**piesa 4**) este o componentă utilizată doar în cazul liofilizării folosind medii de dispersie solide la temperatura camerei și constă dintr-un corp poros și cilindric de aluminiu, având pori deschiși, aflat în contact intim cu peretele de sticlă al camerei din sticlă, racit la o temperatură de circa 25 °C cu ajutorul unei mantale de apă - **piesa 9** - plasată pe tubul de sticlă. În interiorul porilor acestei piese de aluminiu vor condensa vaporii substanțelor de tip acid benzoic sau naftalină având presiune de vapori foarte scăzută (< 2 mm Hg) la temperaturi în jur de -10 °C.
5. Capcana de vapori de joasă temperatură - **piesa 5** - este practic un tub răcit la temperaturi cuprinse între - 40 °C și - 196 °C prin care trece fluxul de vapori spre pompă, având rolul împiedicării degradării pompei de vacuum prin reacție cu vaporii mediului de dispersie. Cu cât presiunea de vapori a mediului de dispersie este mai mare la o anumită temperatură, cu atât temperatura în capcana de vapori de joasă temperatură va trebui să fie mai redusă. De regulă, temperatura în capcana de vapori de joasă temperatură trebuie să fie cu cel puțin 30°C mai redusă decât cea de la suprafața probei.



6. Pompa de vacuum - **piesa 6** - este o unitate de produs vacuum cu ulei, în cel puțin două trepte, având un debit variabil mai mare de 50 l/minut, în funcție de marimea probei și a camerei de sticlă, care însă poate realiza un vacuum limită mai bun de 15 micrometri coloană de mercur.

Echipamente de control al temperaturii:

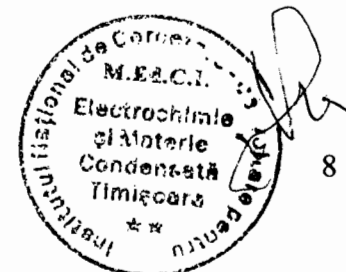
7. Ansamblul de măsurare al temperaturii la nivelul probei - piesa 7- constă dintr-o termorezistență de tip PT100 aflată în contact intim cu proba pentru măsurarea cât mai exactă a temperaturii, ce furnizează semnal electric unui regulator de temperatura - **SCT3** - care acționează generatorul de impulsuri luminoase de înaltă putere - **piesa 8** .
8. Sistemul de control al temperaturii, **SCT1** al unității de încălzire avansată - **piesa 11**, controlează temperatura în cuptorul de înaltă temperatură până la temperatura de 1000 °C.
9. Sistemul de control al temperaturii, **SCT2**, al unității de răcire a tubului de sticlă - **piesa 12**, menține temperatura tubului de sticlă în care se află proba în domeniul de temperaturi -20 °C până la + 60 °C prin intermediul exclusiv al elementelor Peltier.

Echipamente de control al presiunii:

10. Unitatea de măsurare și control a presiunii **SCP1**, - **piesa 10**, este un regulator de presiune cu traductor Pirani, care poate controla presiunea în camera de sticlă prin deschiderea robinetului R2, pentru introducerea controlată a unui gaz inert sau a unui amestec de gaze în camera de sticlă 1.

Echipament de control al mediului de reacție:

11. Amestecatorul de gaze - **piesa 13**, asigură un flux de gaze în camera de sticlă cu compoziția și debitul dorite, utilizând gaze pure sau amestecuri de gaze.



Exemplu de liofilizare cu aliere utilizând liofilizatorul de înaltă temperatură, pentru fabricarea nanostructurilor tridimensionale pe bază de nanofire metalice.

Pasul 1: Se prepară nanofire de argint decorate cu particule de staniu conform brevetului cererii de brevetare **RO132480 A2**.

Pasul 2: Se prepară o suspensie apoasă de nanofire în apă bidistilată având conductivitatea electrica mai redusă de 3 microSiemens, pentru evitarea formarii halogenurilor de argint pe suprafața firelor.

Pasul 3: Se omogenizează suspensia prin agitare cu ajutorul unui agitator magnetic și se transvazează suspenia în forme de polietilenă având dimensiunile corpurilor tridimensionale (paralelipiede, forme geometrice complexe) ce se urmăresc a fi obținute.

Pasul 4: Se scufundă formele în mai puțin de 30 secunde de la turnare, în azot lichid, sau într-o baie de răcire lichidă cu temperatura mai redusă de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, pentru înghețarea bruscă a suspensiei. În funcție de natura solidului și a mediului de dispersie, acest pas poate fi înlocuit cu înghețarea lentă a suspensiei în congelator la temperaturi cuprinse între $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ și $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

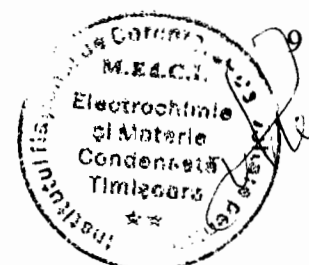
Pasul 5: Se crește temperatura masei înghețate până la circa $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ și se menține proba la această temperatură în vederea recristalizării apei cu formarea cristalelor de gheață. Această etapă influențează valoarea presiunii de vapori a mediului de dispersie.

Pasul 6: Se transferă proba înghețată în interiorul camerei de sticlă 1, răcite în prealabil la o temperatura cuprinsă între -15 și $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pasul 7: Se închide camera de sticlă și se porneste pompa de vacuum – **piesa 6**, cu capcana de vapori **5**, alimentată cu azot lichid sau zapadă carbonică și legată în serie cu camera de sticlă. După atingerea unei presiuni mai reduse de 1 torr, măsurată cu ajutorul **SCP1**, se crește temperatura probei până la circa $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ până la $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizând **generatorul de lumină pulsata 8**, prin intermediul unității de control al temperaturii probei, **SCT3** care îl comandă.

Pasul 7: După terminarea procesului de liofilizare, marcat de scaderea presiunii la valoarea de sub 0.05 kPa la temperatura de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ în camera de sticlă, se crește temperatura camerei de sticlă până la circa $40\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$, schimbând polaritatea alimentării elementelor Peltier, polaritate care se schimbă manual.

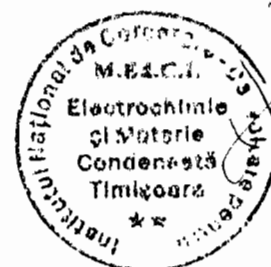
Pasul 8: După terminarea procesului secundar de uscare, marcat de scăderea din nou a presiunii la mai puțin de 0.05 kPa în camera de sticlă, se îndepărtează instalația de răcire a camerei



de sticlă și proba aflată sub vacuum se introduce în **cuptorul 3**, preîncălzit la temperatura de 250 °C, monitorizându-se continuu temperatura în camera de sticlă.

Pasul 9: Cand temperatura în camera de sticlă atinge valoarea de 235 °C, se mentine proba în cuptor timp de 300 secunde, apoi se extrage camera de sticlă din **cuptorul 3**, pentru a se răci natural la temperatura camerei.

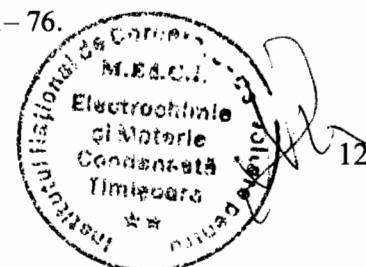
Pasul 10: Dupa răcirea probei la o temperatura sub 50°C în camera de sticla, se opreste pompa de vacuum 6 și se ventilează **camera de sticla 1**, prin deschiderea robinetului de vacuum **R2**, până la atingerea presiunii atmosferice, după care se extrage din camera aerogelul metalic.



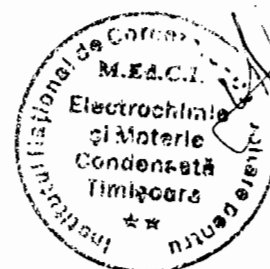
Referințe

- [1] H. Lu, H. Luo, N. Leventis, *Aerogel handbook*, (2011).
- [2] E. Cuce, P.M. Cuce, C.J. Wood, S.B. Riffat, Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 34 (2014) 273-299.
- [3] D.R. Rolison, B. Dunn, Electrically conductive oxide aerogels: new materials in electrochemistry, *Journal of Materials Chemistry*. 11 (2001) 963-980.
- [4] J. Feng, D. Le, S.T. Nguyen, V. Tan Chin Nien, D. Jewell, H.M. Duong, Silica-cellulose hybrid aerogels for thermal and acoustic insulation applications, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects*. 506 (2016) 298-305.
- [5] H. Y. Sun, Z. Xu, C. Gao, Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels, *Adv.Mater.*, 25, (2013), 2554–2560.
- [6] T. M. Tillotson, L. W. Hrubesh, Transparent ultralow-density silica aerogels prepared by a two-step sol-gel process, *J. Non-Cryst. Solids*, 145, (1992), 44–50.
- [7] J. Zou, J. Liu, A. S. Karakoti, A. Kumar, D. Joung, Q. Li, S. I. Khondaker, S. Seal, L. Zhai, Ultralight multiwalled carbon nanotube aerogel, *ACS Nano*, 4, (2010) 7293–7302.
- [8] X. Gui, J. Wei, K. Wang, A. Cao, H. Zhu, Y. Jia, Q. Shu, D. Wu, Carbon nanotube sponges, *Adv. Mater.*, 22, (2010) 617–621.
- [9] H. Hu, Z. B. Zhao, W. B. Wan, Y. Gogotsi, J. S. Qiu, Ultralight and highly compressible graphene aerogels, *Adv.Mater.*, 25, (2013) 2219–2223.
- [10] T. A. Schaedler, A. J. Jacobsen, A. Torrents, A. E. Sorensen, J. Lian, J. R. Greer, L. Valdevit, W. B. Carter, Ultralight metallic microlattices, *Science*, 334, (2011) 962–965.
- [11] B. C. Tappan, M. H. Huynh, M. A. Hiskey, D. E. Chavez, E. P. Luther, J. T. Mang, S. F. Son, Ultralow-density nanostructured metal foams: combustion synthesis, morphology, and composition, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, (2006) 6589–6594.
- [12] N. Chen, Q. M. Pan, Versatile fabrication of ultralight magnetic foams and application for oil water separation, *ACS Nano*, 7, (2013) 6875–6884.
- [13] C. L. Fan, Application and performance of melamine foam plastics, *Plast. Sci. Technol.*, 37, (2009) 52–54.
- [14] Gao Z.Y., Shi X.L., Preparation techniques of porous ceramics, *Foshan Cera*, 4, (1999) 19-20.
- [15] Liu P.S., Chen G.F., *Porous Materials: Processing and Applications*, Elsevier Inc., UK, 2014.
- [16] Colombo P., *Ceramic foams: fabrication, properties, and applications*, *Key Engineering Materials*, 206, (2002) 1913-1918.

- [17] M. Schmidt, F. Schwertfeger, Applications for silica aerogel products, *J. Non Cryst. Solids*. 225 (1998) 364-368.
- [18] G.M. Pajonk, Some applications of silica aerogels, *Colloid Polym. Sci.* 281 (2003) 637-651.
- [19] J. Zhu, J. Xie, X. Lü, D. Jiang, Synthesis and characterization of superhydrophobic silica and silica/titania aerogels by sol-gel method at ambient pressure, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects*. 342 (2009) 97-101.
- [20] Q. Zeng, A. Yu, G. Lu, D. Paul, Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 5 (2005) 1574-1592.
- [21] T. Pojanavaraphan, D.A. Schiraldi, R. Magaraphan, Mechanical, rheological, and swelling behavior of natural rubber/montmorillonite aerogels prepared by freeze-drying, *Appl. Clay. Sci.*, 50 (2010) 271-279.
- [22] J.R. Johnson III, J. Spikowski, D.A. Schiraldi, Mineralization of clay/polymer aerogels: a bioinspired approach to composite reinforcement, *ACS applied materials & interfaces*, 1, (2009) 1305-1309.
- [23] M.D. Gawryla, L. Liu, J.C. Grunlan, D.A. Schiraldi, pH Tailoring Electrical and Mechanical Behavior of Polymer-Clay-Nanotube Aerogels, *Macromolecular rapid communications*, 30 (2009) 1669-1673.
- [24] E.M. Arndt, M.D. Gawryla, D.A. Schiraldi, Elastic, low density epoxy/clay aerogel composites, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 3525-3529.
- [25] S. Bandi, D.A. Schiraldi, Glass transition behavior of clay aerogel/poly (vinyl alcohol) composites, *Macromolecules*, 39 (2006) 6537-6545.
- [26] Akers MJ, Fites AL, Robinson RL. Types of parenteral administration. *Journal of parenteral science and Technology*, 41, (1987) 88-95.
- [27] Lippincott, Williams K. Remington, *The Science & practice of pharmacy, Parenteral Preparation*, 20th ed, ISE publication, Philadelphia, 1, (2000) 804-819.
- [28] Akers MJ, Remington, *The science and practice of pharmacy*, Lippincott Williams & wilkins publisher, 21 (2000) 525.
- [29] Searles JA, Carpenter JF, Randolph TW, The ice nucleation temperature determines the primary drying rate of lyophilization for samples frozen on a temperature-controlled shelf. *J Pharm Sci.* 2001; 90(7): 860-871.
- [30] Remington, *The science and practice of pharmacy*, 21st ed, Gennaro RA, Lippincott Williams & wilkins publisher, 2000;
- [31] Jeff SJ, *Basic Cycle Development Techniques for Lyophilized Products*, 35 (2009) 126-128.
- [32] Adams GD, Irons LI. Some implications of structural collapse during freeze drying using *Erwinia caratovora* l-asparaginase as a model. *J Chem Biotechnol*, 58 (1993) 71- 76.



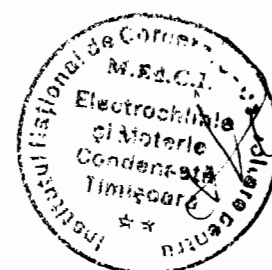
- [33] Takehito Kaneko, Hideyuki Ito, Hidefusa Sakamoto, Manabu Onuma, Miho Inoue-Murayama, Sperm Preservation by Freeze-Drying for the Conservation of Wild Animals, PLOS ONE, 9(11) (2014) e113381.
- [34] Flink JM. and Knudsen, An Introduction to Freeze Drying. Strandberg Bogtryk Offset, Denmark. 1983.
- [35] Nail SL. et al. Fundamentals of freeze-drying. Development and Manufacture of Protein Pharmaceuticals, Marcel Dekker publisher, (2002) 281–360.
- [36] Chien & Yiew W. Pharmaceutical Dosage forms: Parenteral Medications. Indian Journal of pharmaceutical science and technology, 35, (1981) 106-118.
- [37] Liberman HA, Lachman L and Schwartz BJ. Pharmaceutical dosage form: Parenterals, Marcel Dekker publisher, 1989-1.
- [38] Neema S, Washkuhn RJ and Brendel RJ. Injectable products. PDA J Pharm Sci Technol, 51 (1997) 166-171.
- [39] Nail SL, Gatlin GA. Freeze drying: principles and practice. Marcel Dekker publisher, Newyork. 2 (1992) 163–233.
- [40] Dalgleish MJ & Swarbrick J. Encyclopedia of Pharmaceutical Technology Volume 3, Informa Healthcare publisher, USA. (2007) 1807-1833.
- [41] Vacuum drying apparatus, a vacuum drying method, and method for producing a battery electrode. JP 6429189B2 from 28.11.2018
- [42] Needle penetrable and laser resealable lyophilization device and related method. WO 2007/127286 from 8.11.2007.
- [43] Freeze drying method. US8434240B2 from 07.05.2013.
- [44] Freeze drying methods employing vapor flow monitoring and/or vacuum pressure control, US 6226887B1 from 08.05.2001.
- [45] Device for freeze drying and synthetic resin impregnation when necessary of small biological objects for electron microscopic examination, US4232453 from 11.11.1980.
- [46] Freeze drying apparatus, US4033048 from 05.07.1977.





REVENDICĂRI

1. Sistem de liofilizare de înaltă temperatură pentru sinteza aerogelurilor **caracterizat prin aceea că** poate accelera procesul de liofilizare al probelor de până la câteva zeci de ori, prin controlul fin al presiunii de vapori al mediului de dispersie utilizând impulsuri luminoase mono sau policromatice de ordinul milisecundelor, și iradianță de peste $4.000.000 \text{ mW/cm}^2$, fără ca structura tridimensională să colapseze, datorită formării unui film de lichid la suprafața mediului de dispersie cu cel puțin un ordin de mărime mai subțire decât dimensiunea celulelor aerogelului.
2. Sistem de liofilizare de înaltă temperatură conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea ca:** este modular având camera de sticlă **1**, dispozitiv **2**, de racire a camerei de sticlă, cuptor de încălzire a camerei de sticla **3**, capcană de vapori de înaltă temperatura **4**, capcană de vapori de joasă temperatură **5**, pompă de vacuum **6**, sistem de control fin al temperaturii la nivelul probei **7** prin intermediul generatorului de impulsuri luminoase **8**, cu controlul presiunii în camera de sticlă utilizând regulatorul de presiune **10** și a temperaturii camerei de sticla în diversele etape ale procesului prin intermediul reglatoarelor de temperatură **11** și **12** și al mediului gazos de reacție utilizând amestecatorul de gaze **13**.
3. Procedeu de fabricare a aerogelurilor într-o singură etapă, utilizând sistemul de liofilizare conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea ca:** nu necesită transferul probei liofilizate între camera liofilizatorului și camera de sinterizare a probei.



DESENE

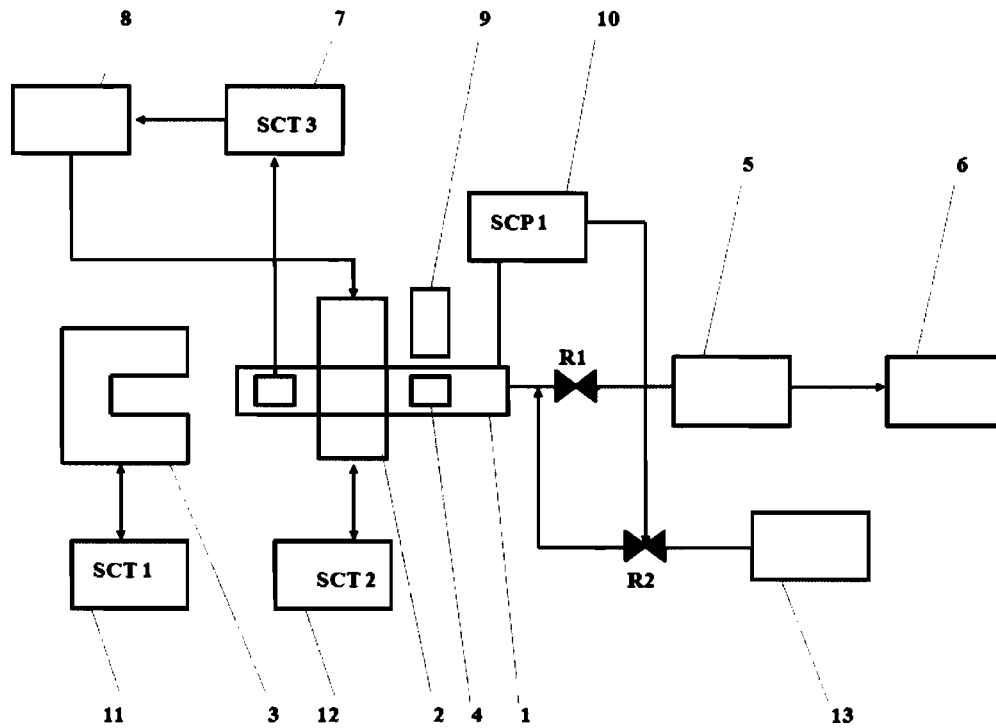
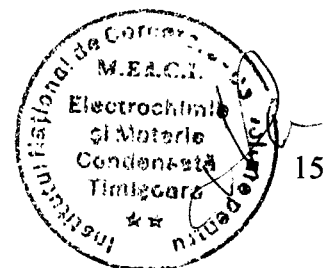


Figura 1. Schema instalației de liofilizare la joasă și înaltă temperatură



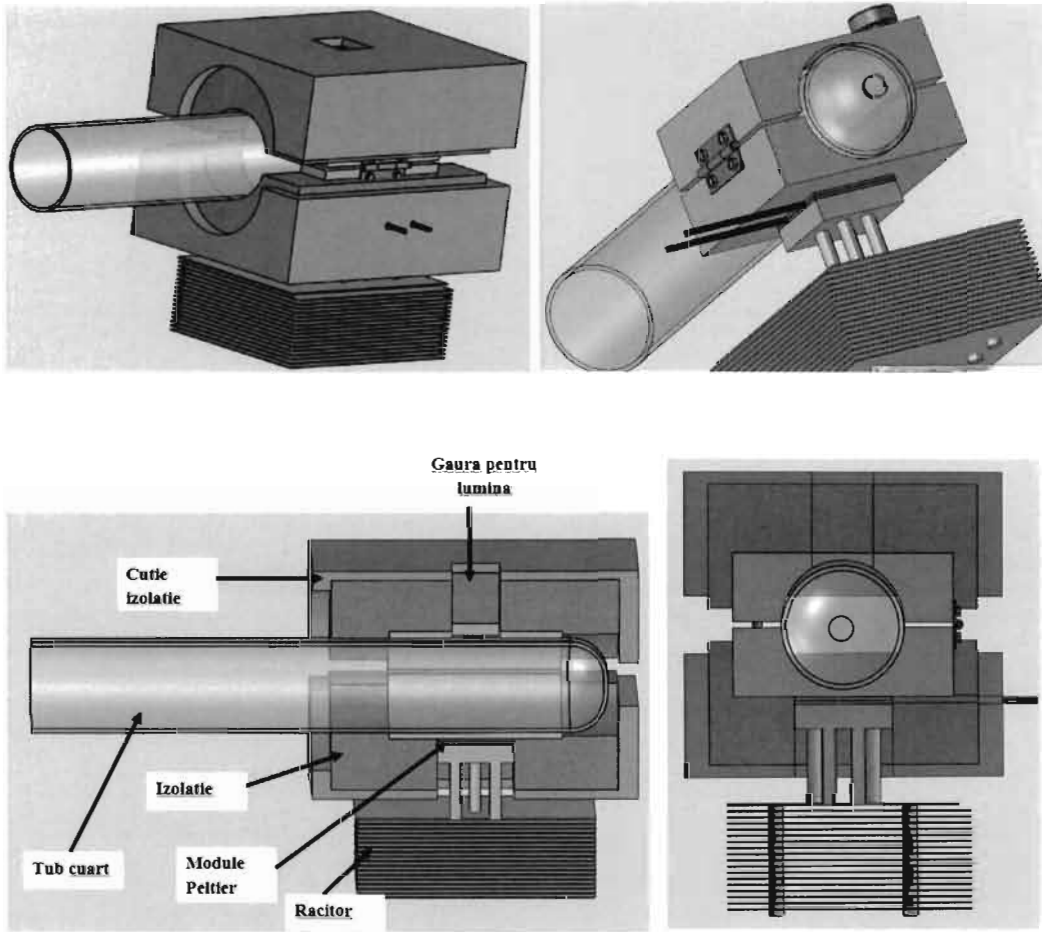


Figura 2. Schiță profil ansamblu tub cuarț – instalație răcire cameră sublimare, cu și fără strat de izolație termică și schiță secțiune longitudinală și respectiv transversală prin ansamblul unității de răcire al liofilizatorului.