



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00822

(22) Data de depozit: 11/12/2020

(41) Data publicării cererii:
30/06/2022 BOPI nr. 6/2022

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

(72) Inventatori:
• SFIRLOAGA PAULA, STR.FELIX, NR.11,
BL.68, AP.2, TIMIȘOARA, TM, RO;
• POIENAR MARIA,
STR. CONSTANTIN BRÂNCOVEANU,
NR. 52, SC.A, AP.13, TIMIȘOARA, TM, RO;
• VLAZAN PAULINA,
STR.GHEORGHE OSTROGOVICH, NR.12,
BL.115, AP.12, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A MATERIALELOR HIBRIDE
PE BAZĂ DE MINERALE ARGILOASE FUNCȚIONALIZATE
CU STRUCTURI PEROVSKITICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale hibride pe bază de minerale argiloase de tipul montmorillonit - MMT-K10 funcționalizate cu structuri perovskitice de tipul LaMnO_3 dopat cu Ag, prin metoda ultrasonică cu sonotroda imersată în mediul de reacție. Procedeu conform invenției constă în amestecarea precursorilor de montmorillonit și perovskit în raport de 4:1 și dispersarea acestora în apă distilată la care s-a adăugat o soluție de NaOH, suspensia rezultată a fost ultrasonată timp de 20 min. la o temperatură constantă

de 80°C, cu amplitudinea de 80% și pulsații 10 s ON/5 s OFF pentru definitivarea procesului de reacție, după care precipitatul obținut se separă prin decantare și filtrare și se spală de mai multe ori cu apă distilată și alcool pentru îndepărtarea produșilor secundari, se usucă într-o etuvă la o temperatură de 110°C timp de 2 ore, iar în final precipitatul este supus unui tratament termic la o temperatură de 600°C timp de 6 ore.

Revendicări: 1



PROCEDEU DE OBTINERE A MATERIALELOR HIBRIDE PE BAZA DE MINERALE ARGILOASE FUNCTIONALIZATE CU STRUCTURI PEROVSKITICE

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a unor materiale hibride pe baza de minerale argiloase (montmorillonit -MMT-K10) functionalizate cu structuri perovskitice de tipul LaMnO_3 dopat cu Ag, prin metoda ultrasonica cu sonotroda imersata in mediul de reactie. Mineralele argiloase sunt hidroxi-silicati de aluminiu, care contin cantitati mici de magneziu, fier, sodiu, potasiu si calciu. Tipurile obisnuite de silicati stratificati sunt mica, fluoromica, hectoritul, fluorohectoritul, saponitul etc., dar in domeniul nanocompozitelor se acorda o atentie considerabila montmorillonitului (MMT) [1].

Montmorillonitul (MMT) este unul dintre cele mai abundente minerale argiloase si care prezinta in mod natural o morfologie lamelara 2D. Structura cristalina este formata din straturi suprapuse, fiecare strat fiind format din 2 straturi de siliciu in coordinatie tetraedrica $[\text{SiO}_4]$ separate de un strat format din cationii M (M=Al, Mg), in coordinatie octaedrica (ocatedre care partajeaza laturile), formand astfel o structura de tip sandwich (cu dimensiunea de aproximativ 100×100 nm in lungime si latime) [2,3]. Substante intercalate, ca spre exemplu cationi Na^+ si molecule de apa de cristalizare, pot fi schimbate cu alti cationi, de ex. Mg^{2+} si Ca^{2+} , sau chiar grupări organice tetra-alchil amoniu[4].

Montmorillonitul apartine unei clase din grupul smectite, fiind unul dintre cele mai studiate materiale catalitice datorita costului redus si prietenos mediului [5]. Acest material prezinta structura si proprietati fizico-chimice unice fiind utilizat pe scara larga in industria farmaceutica, ca suport pentru catalizatori si/sau materiale electrochimice [6], sau ca materii prime pentru anodi de siliciu [7].

Argilele de tip montmorillonit au o serie de caracteristici structurale: suprafata specifica mare, abilitatea de a schimba cationii, posibilitatea de a intercala molecule organice si biologice, posibilitatea de a creste distanta dintre straturi, etc. Acest lucru a facut ca montmorillonitul sa fie des utilizat pentru prepararea nanocompozitelor anorganice, ceea ce duce la aplicarea lor in industrie pentru solutionarea multor probleme de inginerie legate de cataliza, purificarea apei, matrici in industria medicamentelor, etc.[8].

Materialele hibride prezinta atat interes fundamental contribuind la intelegerea unor procese si fenomene fizice noi induse de nanostructura, tranzitii de faza, cat si interes aplicativ

pentru biotehnologii, biomedicina, depoluarea mediului, domenii cu tendinta de dezvoltare rapida in ultimii ani.

Aceste materiale multifunctionale pe baza de montmorillonit functionalizat cu structuri perovskitice reprezinta materiale avansate care stau la baza dezvoltarii unor noi structuri care ofera asocierea diferitelor functii necesare in aplicatii precum cataliza, efect bactericid, protectia mediului. De asemenea, adaugarea de montmorillonit in material perovskitic poate duce la o imbunatatire semnificativa a performantei necesare pentru diferite aplicatii in domeniul sanatatii si a protectiei mediului.

Un astfel de material hibrid este prezentat in articolul „Perovskite LaFeO₃/montmorillonite nanocomposites: synthesis, interface characteristics and enhanced photocatalytic activity” publicat in *Scientific Reports*, de Kang Peng si colaboratorii, care se refera la montmorillonitul functionalizat cu LaFeO₃ prin metoda sol-gel, activitatea fotocatalitica fiind evaluata prin degradarea Rhodaminei B (RhB) sub iradiere cu lumina vizibila [9].

Dezavantajele procesului sol-gel in ceea ce priveste aplicatiile pot fi rezumate dupa cum urmeaza: limitarea eficienta in formarea de particule de dimensiuni nano independente, durata lunga a procesului, dificultati in sinteza monolitilor si in chimia procesului pentru controlul proprietatilor si a reproductibilitatii.

Astfel, progresele recente in obtinerea de noi materiale nanostructurate au condus la dezvoltarea de noi metode de sinteza care ofera control asupra dimensiunii, morfologiei si structurii. Iradierea cu ultrasunete a fost utilizata in multe reactii chimice pentru a creste viteza de reactie, cinetica si selectivitatea. Sonochimia indusa de cavitatie asigura o interactiune unica intre energie si materie, cu puncte fierbinti in bule de 5000 K, presiuni de 1000 bar, viteze de incalzire si racire $> 10^{10} \text{K s}^{-1}$; aceste conditii permit accesul la un numar de reactii chimice care in mod normal nu sunt posibile, ceea ce permite sinteza unor materiale nanostructurate deosebite [10].

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in obtinerea de materiale hibride pe baza de montmorillonit functionalizat cu structuri perovskitice intr-un timp foarte scurt. Prin ultrasonare apar viteze mari de incalzire si racire cauzate de implozia bulelor de cavitatie, care dau nastere la specii reactive care pot reactiona fie in interiorul bulelor, fie dupa migrarea in lichid. Procesul de ultrasonare se bazeaza pe fenomenul de: formare, crestere, si distrugere a unor bule care se formeaza in lichid (cavitatie). In urma acestor fenomene apar puncte de

incalzire locala intense si presiuni ridicate intr-un interval foarte scurt de timp de ordinul nanosecundelor.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje

Avantajul major al acestei metode fata de tehnicile conventionale utilizate este obtinerea de nanomateriale cu distributie dimensionala mica, de ordin nanometric, intr-un interval de timp relativ scurt, cu morfologie controlata si distributie uniforma a particulelor, si cu suprafata specifica mare. Un alt avantaj al acestei metode este controlul mai bun asupra ratei de crestere a particulelor, la o temperatura de lucru relativ scazuta (80 °C).

Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei

Conform inventiei, pentru sinteza materialelor hibride pe baza de montmorillonit functionalizat cu structura perovskitica de tipul $\text{LaMnO}_3:\text{Ag}$, s-a utilizat un procesor de ultrasonare tip *SONICS VIBRA- CELL model VCX – 750* cu sonotroda imersata in solutie, cu puterea de 750W si frecventa de 20 KHz. Procedeu de obtinere a materialelor hibride consta in amestecarea precursorilor in raport 4:1 (Montmorillonit:Perovskit) si dispersarea acestora in apa distilata. Astfel, intr-un pahar Berzelius de 150ml s-au cantarit 0.4g montmorillonit, 0.1 g perovskit $\text{LaMnO}_3:\text{Ag}$ si s-a adaugat 100ml solutie de 2 mol NaOH. Suspensia rezultata a fost ultrasonata timp de 20 minute mentinandu-se temperatura la 80°C, amplitudine 80% si pulsatii 10 s ON / 5 s OFF pentru definitivarea procesului de reactie. Separarea precipitatului obtinut s-a realizat prin decantare si filtrare, apoi acesta a fost spalat de mai multe ori cu apa distilata si alcool pentru indepartarea produsilor secundari. Precipitatul rezultat a fost uscat in etuva la 110° C timp de 2 ore, apoi a fost supus unui tratament termic la 600° C, timp de 6 ore.

Pentru determinarea structurii cristaline materialele hibride obtinute au fost caracterizate prin difractie de raze X si spectroscopie FT-IR. De asemenea, pentru a pune in evidenta morfologia particulelor, compozitia elementala si distributia elementelor (mapa), a fost utilizat microscopul electronic de baleiaj cu EDX.

Bibliografie

1. A. Leszczynska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J.R. Banerjee. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. *Thermochim Acta*. 453 (2007) 75-96.
2. Hao Wan, Ailing Yan, Hao Xiong, Gen Chen, Ning Zhang, Yijun Cao, Xiaohe Liu, *Applied Clay Science* 194 (2020) 105695
3. T.T. Zhu, C.H. Zhou, F.K. Kabwe, Q.Q. Wu, C.S. Li, J.R. Zhang, Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 169 (2019) 48–66.
4. Laudelout, H., Van Bladel, R., Bolt, G.H., Page, A.L., 1968. Thermodynamics of heterovalent cation exchange reactions in a montmorillonite clay. *Trans. Faraday Soc.* 64, (1968), 1477–1488)
5. Jayrajsinh S, Shankar G, Agrawal YK, Bakre L. Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: a review. *J Drug Deliv Sci Technol* 2017;39:200-9
6. Hao Wan, Ailing Yan, Hao Xiong, Gen Chen, Ning Zhang, Yijun Cao, Xiaohe Liu, Montmorillonite: A structural evolution from bulk through unilaminar nanolayers to nanotubes, *Applied Clay Science* 194 (2020) 105695]
7. Chen, Q., Zhu, R., He, Q., Liu, S., Wu, D., Fu, H., Du, J., Zhu, J., He, H., 2019b. In situ synthesis of a silicon flake/nitrogen-doped graphene-like carbon composite from organoclay for high-performance lithium-ion battery anodes. *Chem. Commun.* 55 (2019), 2644–2647.
8. O. Yu. Golubeva, N. Yu. Ul'yanova, T. G. Kostyreva, I. A. Drozdova, and M. V. Mokeev. Synthetic Nanoclays with the Structure of Montmorillonite: Preparation, Structure, and Physico-Chemical Properties. *Glass Physics and Chemistry* Vol. 39 (2013)
9. Kang Peng, Liangjie Fu, Huaming Yang & Jing Ouyang, Perovskite LaFeO₃/montmorillonite nanocomposites: synthesis, interface characteristics and enhanced photocatalytic activity, *Scientific Reports*, www.nature.com/scientificreports.
10. K. S. Suslick, Dr. J. H. Bang. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials *Adv. Mater.* 2010, 22, 1039–1059

REVENDICARI

Procedeul de obtinere a materialelor hibride, **caracterizat prin aceea ca** montmorillonitul (MMT) este functionalizat cu material perovskitice de tipul LaMnO_3 dopate cu Ag, utilizandu-se raportul masic montmorilonit:perovskit – 4:1, sintetizate prin metoda ultrasonica cu sonotroda imersata in mediul de reactie, tratate termic la temperatura de 600 °C, timp de 6 ore.