



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00706**

(22) Data de depozit: **04/11/2019**

(41) Data publicării cererii:
28/05/2021 BOPI nr. 5/2021

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR (INCDFM),
STR.ATOMIȘTILOR, NR. 405A, CP.MG-7,
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• TEODORESCU CRISTIAN MIHAIL,
STR.PRIDVORULUI NR.13, BL.13, SC.1,
AP.3, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

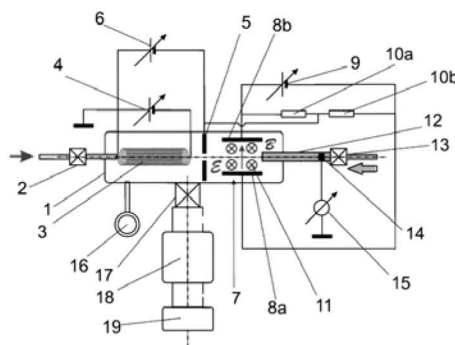
(54) **SISTEM DE SELECȚIE NANOPARTICULE ÎN FUNCȚIE
DE DIMENSIUNI ȘI SARCINĂ, SEPARAT, FOLOSIND UN
FILTRU ELECTRIC ȘI MAGNETIC FUNCȚIONÂND ÎN VID
ÎMPREUNĂ CU O SECȚIUNE DE FRÂNARE ÎNTR-O ZONĂ
CU GAZ RAREFIAT, FUNCȚIONÂND ÎN REGIM CONTINUU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un sistem de selecție a nanoparticulelor în funcție de dimensiuni și sarcină. Sistemul conform invenției cuprinde un corp (1) confecționat dintr-un material izolant, un robinet (2) micrometric prin care sunt injectate, în corpul (1) menționat, nanoparticule în suspensie care sunt ionizate prin trecerea prin interiorul unui filament (3) alimentat de la o sursă (4) de tensiune și curent, un electrod (5) perforat, alimentat de la o sursă (6) de tensiune de accelerare, pentru accelerarea nanoparticulelor ionizate, o regiune (7) de deflexie unde se află montate niște plăci (8a, 8b) de deflexie electrică alimentate de la o sursă (9) de tensiune, niște rezistențe (10a, 10b) care asigură un potențial constant pe direcția axei sistemului, eliminând orice variație de potențial de la ieșirea din zona de accelerare, astfel încât viteza nanoparticulelor să rămână constantă, la extremitatea zonei (7) de deflexie fiind montați niște magneți (11) permanenți care produc un câmp magnetic perpendicular pe direcția de propagare a nanoparticulelor cât și pe direcția câmpului electric, la ieșirea din această zonă fiind montat un alt tub (12), confecționat de asemenea dintr-un material izolator, unde se poate introduce un gaz de frânare, prin intermediul unui alt robinet (13) micrometric, iar la extremitatea acestui tub (12) este prevăzut un electrod (14) de detecție a nanoparticulelor, curentul înregistrat fiind

citit de un electrometru (15). Corpul (1) este pus în legătură cu o pompă (18) turbomoleculară și o pompă (19) de vid preliminar, prin interiorul unei vane (17), iar presiunea din interiorul corpului (1) este citită cu ajutorul unui manometru (16).

Revendicări: 5
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).



Brevet de invenție

Sistem de selecție nanoparticule în funcție de dimensiuni și sarcină, separat, folosind un filtru electric și magnetic funcționând în vid împreună cu o secțiune de frânare într-o zonă cu gaz rarefiat, funcționând în regim continuu

Descrierea invenției

1. Introducere

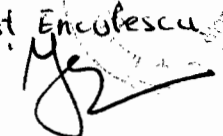
Știința nanoparticulelor a căpătat o amploare deosebită în ultimii ani, pe ISI Web of Science existând aproape 1 milion de răspunsuri la solicitarea TOPIC = (nanoparticle*). De asemenea, și știința aerosolilor furnizează aproape 250 de mii de răspunsuri. În particular, efectele nanoparticulelor și aerosolilor sunt recunoscute în momentul de față în medicină, de exemplu efectele benefice ale aerosolilor marini sau salini, sau efectele adverse ale nanoparticulelor rezultate din motoarele cu ardere internă, în special a motoarelor Diesel, subiect extrem de actual în acest moment. Caracterizarea completă a dimensiunii și sarcinii aerosolilor este destul de critică, pentru că penetrarea sau nu a mucoaselor sau chiar a membranelor celulare depinde într-o foarte mare măsură de acești parametri [1].

De asemenea, nanoparticulele au multe aplicații în tehnologie, însă, din nou, pentru aceste aplicații este de dorit ca aceste nanoparticule să fi bine caracterizate din punct de vedere al dimensiunilor lor. Mai mult, este de dorit ca în anumite procese să se depună nanoparticule cu distribuții cât mai bine definite ale nanoparticulelor în funcție de dimensiuni [2], cum ar fi în realizarea de dispozitive electronice pe bază de blocadă Coulomb sau de substraturi formate din nanoparticule pentru detecția semnalelor Raman și/sau de absorbție în infraroșu amplificată de suprafață, deoarece factorul de amplificare este puternic legat de omogenitatea substratului la nivel nanometric [3,4].

Un dispozitiv de selecție a nanoparticulelor în funcție de dimensiuni care realizează aceste deziderate este filtrul Wien, format dintr-o regiune de deflexie în câmpuri electrice și magnetice perpendiculare [5]. Prin echilibrarea forței de deflexie electrostatică cu forța de deflexie magnetică (forța Lorentz) rezultă că nanoparticulele care trec nedeviate sunt acelea care au viteza egală cu raportul între intensitatea câmpului electric și inducția câmpului magnetic. La o tensiune de accelerare constantă, viteza nanoparticulelor depinde de masa lor și deci astfel se realizează selecția în funcție de dimensiuni. Acest dispozitiv funcționează în flux continuu și produce cele mai importante fluxuri de nanoparticule selecționate dintre toate soluțiile care pot fi imaginate. Cu toate acestea, subzistă dezavantajul menționat mai înainte, și anume că selecția se realizează în funcție de sarcina specifică sau de masa corespunzătoare unei încărcări unitate, drept care, în cazul existenței nanoparticulelor cu grade de ionizare multiplă, nanoparticule de mai multe dimensiuni posibile (corespunzătoare diferitelor grade de încărcare) vor fi selecționate în mod egal.

Apare necesitatea unei post-selecții în care principiul de selecție să nu fie electric sau magnetic. Prin frânarea nanoparticulelor într-un gaz rarefiat după ce are loc selecția lor în câmpuri electrice și magnetice perpendiculare, parametrul legat de nanoparticule care dictează accelerația de frânare este raportul dintre masa lor și aria lor transversală, în direcția deplasării. Prin această analiză, de exemplu în funcție de presiunea din gazul de frânare, se poate determina acest raport, de aici dimensiunea nanoparticulelor și în cele din urmă și sarcina lor, în mod independent.

Brevetul propune de asemenea ca frânarea din gazul rarefiat se poate produce la valori ale presiunii care să nu afecteze prea tare presiunile din zona de accelerare sau de deflexie a nanoparticulelor în câmpuri electric și magnetic.

Director General al INCD FM
Dr. Ionuț Enculescu


2. Descrierea dispozitivului și moduri de operare

Dispozitivul este schematizat în Figura 1.

Zona de deflexie și tubul de frânare sunt separate printr-un orificiu de arie de ordinul milimetrilor pătrați. Se va arăta în continuare că această geometrie este suficientă pentru a menține un vid înaintat în zona de accelerare și deflexie a nanoparticulelor, oferind și o presiune destul de ridicată în tubul de frânare.

Corpul dispozitivului (1) este confecționat dintr-un material izolant (plastic, teflon). Prin robinetul micrometric (vană de scurgeri) (2) sunt injectate nanoparticulele (din suspensie) în sistem și sunt ionizate prin trecerea în interiorul filamentului (3) alimentat de sursa de tensiune și curent (4). Accelerarea nanoparticulelor ionizate se produce folosindu-se electroda perforată (5) alimentată de sursa de tensiune de accelerare (6). Această sursă trebuie să fie bipolară, ca să poată accelera atât nanoparticule pozitive, cât și pe cele negative. În regiunea de deflexie (7) se află montate plăcile de deflexie electrică (8a, 8b) alimentate de sursa de tensiune (9), iar prin rezistențele (10a, 10b) se asigură potențialul constant pe direcția axei sistemului (eliminând orice variație de potențial de la ieșirea din zona de accelerare, astfel încât viteza nanoparticulelor să rămână constantă). La extremitatea acestei zone, în direcția perpendiculară pe planul figurii, se află montați magneții permanenți (11), care produc un câmp magnetic perpendicular atât pe direcția de propagare a nanoparticulelor, cât și pe direcția câmpului electric. La ieșire din zona de selecție nanoparticulele intră într-un tub confecționat tot din material izolator (12), unde se poate introduce gazul de frânare prin robinetul micrometric (vana de scurgeri) (13). La extremitatea acestui tub se află și electroda de detecție a nanoparticulelor (14), iar curentul înregistrat este citit de electrometrul (15). Revenind la incinta principală, manometrul de presiune (16) citește presiunea, (17) este o vană de tip "sertar" sau "fluture" al cărei rol este nu numai să izoleze uneori complet incinta, dar și să reducă viteza de pompare pentru a putea varia presiunea gazului de frânare, permițând astfel un control suplimentar asupra acestei presiuni față de simpla deschidere a vanei de scurgeri (13). Dispozitivul este pompat de o pompă turbomoleculară (18) și de o pompă de vid preliminar (19).

3. Teoria de operare și modul de extracție a informațiilor

După selecția prin filtrul Wien (câmp electric și câmp magnetic perpendiculare, numit în continuare și zona de deflexie), nanoparticulele care sunt selecționate au viteza v_s :

$$v_s = \frac{\mathcal{E}_d}{B} = \frac{V_d}{Bd} = \left(2V_a \cdot \frac{q}{m}\right)^{1/2} \quad (1)$$

unde:

m este masa aerosolului / nanoparticulei;

q este sarcina electrică a aerosolului / nanoparticulei;

$\mathcal{E}_d$ este intensitatea câmpului electric aplicat în zona de deflexie;

B este inducția câmpului magnetic aplicat în zona de deflexie;

V_d este tensiunea aplicată pe plăcile de deflexie;

d este distanța dintre aceste plăci;

V_a este tensiunea de accelerare aplicată înainte de a intra în zona de deflexie electrică / magnetică.

Se poate arăta că și în cazul în care nanoparticulele nu au decât o sarcină elementară pentru 10 000 de atomi de dimensiune medie, viteza dată de ecuația (1) depășește 200 m/s. Evident, pentru sarcini specifice mai ridicate, viteza nanoparticulelor selecționate va crește.

Deci, baleindu-se tensiunea de deflexie V_d , de exemplu (sau câmpul magnetic B) se obțin maxime pentru anumite valori bine definite ale sarcinii specifice ($\frac{q}{m}$). În fapt, electroda de detecție este

Director General al INCDFM
Dr. Ionuț Euculescu

plasată la o oarecare distanță de zona de deflexie, dar, în condiții de vid, se vor detecta nanoparticulele care au sarcina specifică dedusă în mod direct din ecuația (1):

$$\frac{q}{m} = \frac{1}{2V_a} \left(\frac{V_d}{Bd} \right)^2 \quad (2)$$

Ulterior, nanoparticulele penetrează zona de frânare. În această zonă, care este delimitată de un tub cilindric de lungime L și rază R_0 , atunci când se lucrează în prezența unui gaz de frânare, acesta este admis dinspre electroda de detecție și este pompat dinspre zona de acces a nanoparticulelor, deci se poate presupune în mod rezonabil că acest gaz execută o mișcare de drift cu viteza v_0 orientată în sensul invers de mișcare a nanoparticulelor. Această viteză de drift se poate evalua după cum urmează:

- se presupun presiunea P_0 și densitatea gazului ρ_0 în tub constante, legate fiind prin ecuația Boltzmann pentru gaze ideale:

$$\rho_0 = \frac{P_0 \mu_0}{RT} \quad (2)$$

unde:

μ_0 este masa molară a gazului rarefiat;

R este constanta universală a gazelor ($8314 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T este temperatura gazului (sistemului).

- La extremitatea de acces a nanoparticulelor, care are loc printr-un orificiu de arie S_0 , există o diferență de presiune $\Delta P = P_0 - P_1$, unde P_1 este presiunea din etajul intermediar de vid diferențial, care poate fi măsurată. P_0 , presiunea din tub, este mai dificil de măsurat.

- Forța de pompare a gazului prin orificiul de arie S_0 este compensată de frecarea acestui gaz de pereții laterali prin viscozitatea η a aerului:

$$S_0 \Delta P = 2\pi\eta R_0 L \left| \frac{dv}{dr} \right|_{r=R_0} \approx 2\pi\eta R_0 L \frac{v_0}{R_0} = 2\pi\eta v_0 L \quad (3)$$

și, de asemenea

$$S_0 \Delta P \approx S_0 P_0 \quad (4)$$

dacă $P_1 \ll P_0$.

- Se presupune cunoscută viteza de pompare Q_v a zonei de deflexie, unde se măsoară presiunea P_1 . Rezultă:

$$P_0 S_0 v_0 = Q_v P_1 \quad (5)$$

Combinând (3), folosind aproximația (4), cu (5) rezultă:

$$v_0 = \left(\frac{Q_v P_1}{2\pi\eta L} \right)^{1/2} \quad (6)$$

și

$$P_0 = \frac{(2\pi\eta L Q_v P_1)^{1/2}}{S_0} \quad (6)$$

Director General al INCDFM
Dr. Ionuț Euculescu



Ca aplicație numerică rapidă, pentru $Q_v = 0,1 \text{ m}^3/\text{s} = 100 \text{ l/s}$, $P_1 = 10^{-3} \text{ Pa} \approx 10^{-5} \text{ mbar}$, $\eta = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $S_0 = 1 \text{ mm}^2$ și $L = 0,1 \text{ m}$, rezultă $v_0 \approx 3 \text{ m/s}$ și $P_0 \approx 34 \text{ Pa} \approx 0,34 \text{ mbar}$.

Cu alte cuvinte, se poate obține o presiune suficientă pentru stoparea nanoparticulelor (vezi în continuare) menținându-se un vid relativ înaintat în zona de deflexie. De asemenea, se justifică *a posteriori* aproximația (4) ($10^{-3} \text{ Pa} \ll 34 \text{ Pa}$).

Ecuția de mișcare pentru nanoparticulele frânate în prezența gazului care se mișcă cu viteza v_0 în sens contrar este:

$$m \frac{dv}{dt} = -F_f = -\frac{1}{2} C \rho_0 S (v + v_0)^2 \quad (7)$$

unde mărimile care încă nu au fost definite sunt:

S este aria în direcția mișcării a nanoparticulei;

v este viteza aerosolului / nanoparticulei;

t este variabila temporală;

F_f este forța de frânare în gaz (în modul);

C este coeficientul aerodinamic ($C = 0,47$ pentru sferă).

Prin integrarea ecuației (7) se obține legea de variație a vitezei (în sistemul laboratorului):

$$v(t) = \frac{v_s}{1 + \frac{C \rho_0 S v_s t}{2m}} - v_0 \quad (8)$$

Este clar că nanoparticulele nu pot fi detectate decât dacă ating electroda de detecție. Inversarea direcției de deplasare are loc atunci când se inversează semnul vitezei date de (8), deci:

$$\frac{C \rho_0 S v_s t_i}{2m} = \frac{v_s}{v_0} - 1 \approx \frac{v_s}{v_0} \quad (9)$$

având în vedere evaluările anterioare. În acest caz, momentul de timp de inversare a direcției de mișcare este dat de:

$$t_i = \frac{2m}{C S \rho_0 v_0} \quad (10)$$

Prin integrarea ecuației (8) se obține legea de mișcare, pe care o scriem considerându-se timpul de zbor t_i în care străbate distanța L , adică se consideră cazul în care nanoparticulele sunt pe punctul de a fi stopate înainte de a ajunge la electroda de detecție:

$$\begin{aligned} L = \frac{2m}{C \rho_0 S} \ln \left(1 + \frac{C \rho_0 S v_s t_i}{2m} \right) - v_0 t_i &= \frac{2}{C \rho_0} \cdot \left(\frac{m}{S} \right) \cdot \left\{ \ln \left(1 + \frac{v_s}{v_0} \right) - 1 \right\} \approx \frac{2}{C \rho_0} \cdot \left(\frac{m}{S} \right) \cdot \left\{ \ln \frac{v_s}{v_0} - 1 \right\} \\ &= \left(\frac{2RT}{C \mu_0} \right) \cdot \frac{S_0}{(2\pi\eta L Q_v P_1)^{1/2}} \cdot \left(\frac{m}{S} \right) \cdot \ln \left\{ \left(\frac{V_d}{e B d} \right) \left(\frac{2\pi\eta L}{Q_v P_1} \right)^{1/2} \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

unde în ultimul rând s-au introdus doar mărimi observabile, iar e este baza logaritmului natural. Se observă că identificându-se condițiile de lucru la care se realizează inversia direcției în dreptul

Director General al INCDM
Dr. Ionuț Fuculeșcu



electrodeii (care s-ar manifesta printr-o descreştere bruscă a intensităţii pe electrodă) se poate obţine parametrul

$$\frac{m}{S} \left(= \frac{\rho r}{3} \text{ pentru nanoparticule sferice} \right) \quad (12)$$

Metodologia de măsură este următoarea:

- (a) Se măsoară în vid spectrul de masă, adică se identifică maximele în funcţie de V_d pentru o tensiune de acceleraţie constantă V_a . Pentru fiecare maxim se cunoaşte sarcina specifică în virtutea ecuaţiei (2).
- (b) Pentru fiecare maxim, se introduce gaz în tubul de frânare până când are loc o scădere bruscă a curentului ionic pe electrodă. În acel moment se măsoară presiunea P_1 . Din ecuaţia (11) rezultă atunci raportul (12). S-a aflat aşadar, separat, dimensiunea nanoparticulei.
- (c) În continuare, din sarcina specifică şi din masa nanoparticulei:

$$m = \frac{4\pi r^3 \rho}{3} \quad (13)$$

se poate determina valoarea absolută a sarcinii nanoparticulei.

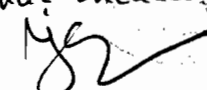
Este destul de posibil ca atunci când pentru un acelaşi maxim obţinut din filtrul Wien, deci pentru aceeaşi masă specifică, la aplicarea presiunii de frânare să nu se obţină o scădere pronunţată la o anumită presiune a curentului ionilor detectaţi, ci această scădere să fie graduală, din cauză că pentru un acelaşi $\left(\frac{q}{m}\right)$ există mai multe dimensiuni de nanoparticule. În acest caz, se trasează intensitatea detectată în funcţie de presiunea P_1 , după care se transformă abscisa în $\frac{m}{S}$ folosindu-se ecuaţia (11). Derivându-se această dependenţă se obţine distribuţia nanoparticulelor în funcţie de $\frac{m}{S}$ şi de aici, în virtutea relaţiei (12), în funcţie de dimensiuni (r).

De asemenea, procedeul de frânare a nanoparticulelor cu posibilitatea de discriminare în funcţie de dimensiuni poate fi folosit pentru depunere de nanoparticule de dimensiuni controlate, caz în care, pur şi simplu electrodul de detecţie este înlocuit cu substratul pe care se doreşte depunerea nanoparticulelor. Prin folosirea discriminării prin frânare, se vor putea depune, de exemplu, nanoparticule cu o anumită dimensiune maximă, cea pentru care se realizează inversarea direcţiei de mişcare. Se observă din ecuaţiile (11–12) că, atunci când dimensiunea nanoparticulelor creşte, scade presiunea la care se realizează inversiunea la o distanţă dată.

Dispozitivul propus este destul de simplu de realizat şi de cost relativ redus. Cele mai costisitoare componente sunt pompele: o pompă de vid preliminar şi o pompă turbomoleculară (8 000 Euro împreună), un manometru de presiune (2 000 Euro ambele), un electrometru pentru detecţie cu sursă programabilă pentru deflexia (3 000 Euro), sursele de alimentare pentru filament şi tensiunea de accelerare (5000 Euro împreună), magneţi puternici de tipul NdFeB. Preţul de producţie, cu tot cu componentele menţionate înainte, nu depăşeşte 20 000 Euro.

Bibliografie:

- [1] M. Y. Yang, J. G. Y. Chan, H.-K. Chan, J. Contr. Release **193**, 228–240 (2014).
- [2] M. G. Magnusson, K. Deppert, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, L. Samuelson, Nanostr. Mater. **12**, 45–48 (1999).
- [3] T. Ignat, M.-A. Husanu, R. Munoz, M. Kusko, M. Danila, C. M. Teodorescu, Thin Solid Films **550**, 354–360 (2014).
- [4] C.M. Teodorescu, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 21302–21314 (2015).
- [5] C. M. Teodorescu, J. M. Esteve, M. Womes, A. El Afif, R. C. Karnatak, A. M. Flank, P. Lagarde, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. **106**, 233–245 (2000).

Director General al INCDPFI
Dr. Ionuţ Enculescu


Brevet de invenție

Sistem de selecție nanoparticule în funcție de dimensiuni și sarcină, separat, folosind un filtru electric și magnetic funcționând în vid împreună cu o secțiune de frânare într-o zonă cu gaz rarefiat, funcționând în regim continuu

Revendicări

1. Sistem de selecție cu deflexie în câmpuri electrice și magnetice, combinat cu un sistem de frânare în gaz rarefiat.
2. Spectrometru de masă și sarcină care funcționează în regim continuu.
3. După selecționarea la ieșirea din zona de deflexie a unui maxim corespunzând unei anumite sarcini specifice, prin analiza frânării acestor nanoparticule se poate deduce distribuția lor după dimensiuni.
4. Dispozitivul selecționează în flux continuu nanoparticule / aerosoli cu ambele tipuri de încărcare (pozitivă / negativă).
5. Dispozitivul poate fi folosit pentru încetinirea și depunerea cu energie cinetică joasă a nanoparticulelor selecționate în funcție de dimensiuni.

Director General al INCBM
Dr. Ionuț Eneșescu

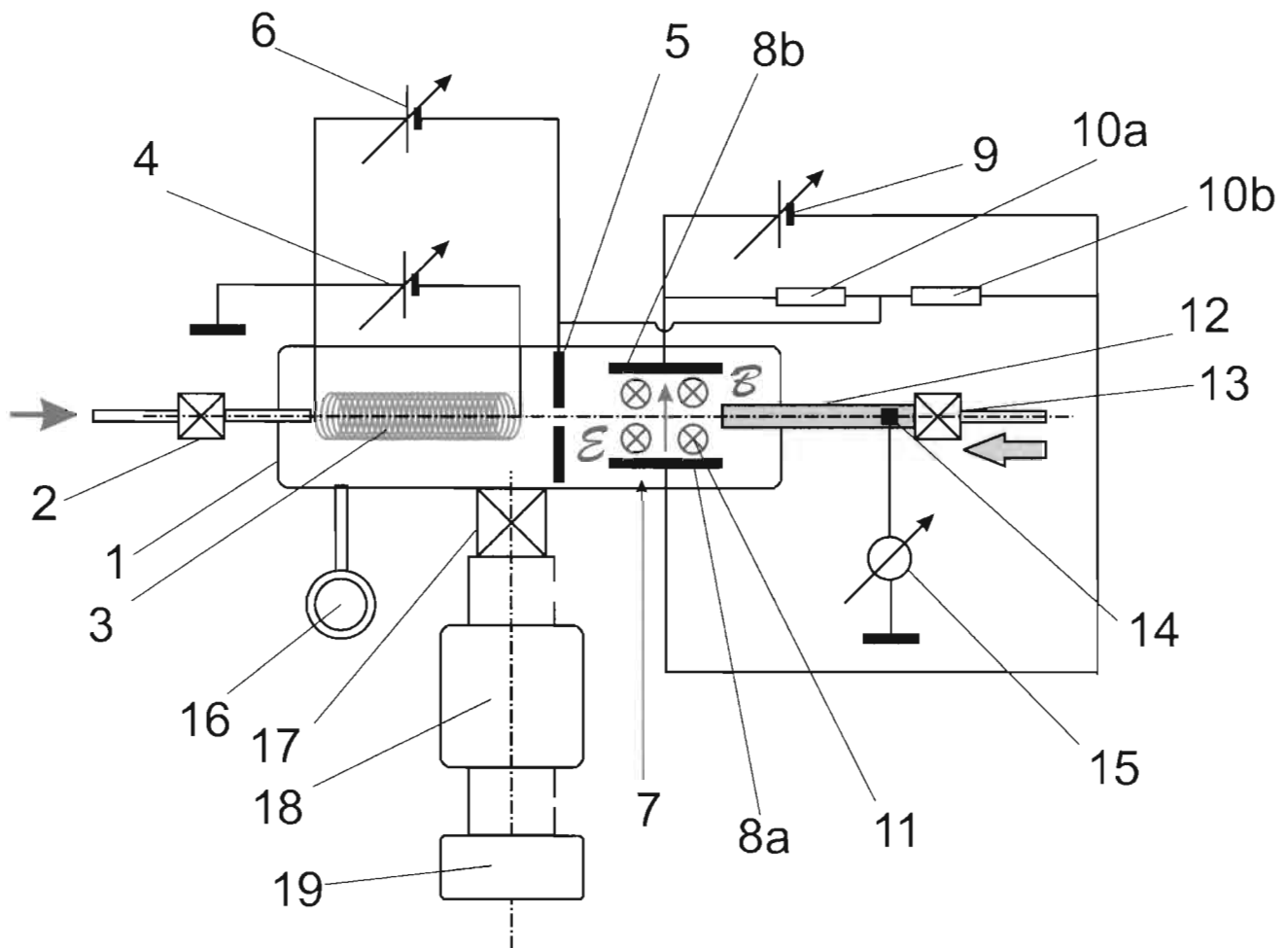


Figura 1. Dispozitiv de analiză a nanoparticulelor prin selectare în câmpuri electrice și magnetice, perpendiculare, combinate cu frânare în gaz rarefiat.
Brevet de invenție

Director General al INCDPM
Dr. Ionuț Eneșescu